

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜLFÜRLÜ VE OKSİTLİ BİLEŞİKLERDEN ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ  
İLE BAKIR VE ALAŞIMLARININ DİREKT SENTEZİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Levent KARTAL**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı**

**OCAK 2019**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜLFÜRLÜ VE OKSİTLİ BİLEŞİKLERDEN ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ  
İLE BAKIR VE ALAŞIMLARININ DİREKT SENTEZİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Levent KARTAL  
(506122423)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Servet TİMUR**

**OCAK 2019**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506122423 numaralı Doktora Öğrencisi Levent KARTAL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SÜLFÜRLÜ VE OKSİTLİ BİLEŞİKLERDEN ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ İLE BAKIR VE ALAŞIMLARININ DİREKT SENTEZİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Servet TİMUR** .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Doç. Dr. Güldem Kartal ŞİRELİ** .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Dr. Öğr. Üyesi Şeref SÖNMEZ** .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Gökhan ORHAN** .....

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

**Dr. Öğr. Üyesi Işıl KERTİ** .....

Yıldız Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi** : 28 Aralık 2019  
**Savunma Tarihi** : 30 Ocak 2019



*Annem'e,*



## ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmam süresince, bilgi birikimini ve tecrübelerini içtenlikle paylaşan öğrencisi olmaktan onur duyduğum, çok değerli bilimadamı ve doktora babam Prof. Dr. Servet TİMUR'a minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanaklarından sınırsızca faydalanmamı sağlayan Sayın Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e, Sayın Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENNOĞLU'na, Dr. Öğr. Üyesi Nuri SOLAK'a ve çalışma ekiplerine samimi yardımları için çok teşekkür ediyorum.

Değerli katkıları, yorumları ve destekleri için Doç. Dr. Güldem KARTAL ŞİRELİ'ye çok teşekkür ediyorum.

Mesai ve laboratuvar arkadaşlarım; Dr. Kübra YUMAKGİL'e, Dr. Ayşe KILIÇ'a, Met. Yük. Müh. Yasin KILIÇ'a, Met. Yük. Müh. Cevahir DURMAZ'a, Met. Yük. Müh. Barış DARYAL'a, Met. Yük. Müh. Aladdin Cem OK'a, Met. Müh. Oğuz Kağan COŞKUN'a destekleri için gönülden teşekkürler.

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nün tüm araştırma görevlileri ve çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca sonsuz sabır, sevgi ve şefkatlerini esirgemeyen hep yanımda olan canım annem Satı KARTAL'a ve ablam Gülüzar KARTAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmasında yer alan tüm deneysel çalışmalar tarafımdan yapılmış olup, tezde kullanılan ve yararlanılan tüm yazın, etik ve akademik kurallara uygun olarak verilmiştir.

Ocak 2019

Levent KARTAL  
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ .....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
SEMBOLLER .....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET .....	xix
SUMMARY .....	xxiii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORİK İNCELEME .....</b>	<b>5</b>
2.1 Bakır ve Bakır Alaşımları .....	5
2.2 Metal Bileşiklerinin ETE ile Elektrokimyasal Redüksiyonu .....	9
2.3 Metal Bileşiklerinden ETE ile Metal ve Alaşım Üretimi.....	19
2.3.1 Oksitli bileşiklerden metal üretimi.....	19
2.3.2 Oksitli bileşiklerden alaşım üretimi .....	22
2.3.3 Sülfürlü bileşiklerden metal üretimi .....	24
<b>3. GÖREV TANIMI.....</b>	<b>31</b>
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>33</b>
4.1 Deneylerin Yapılışı ve Kullanılan Malzemeler.....	33
4.2 Elektrokimyasal Redüksiyon Deneyleri.....	35
4.3 Çevrimsel Voltametri (CV) Deneyleri .....	39
<b>5. SÜLFÜRLÜ VE OKSİTLİ BİLEŞİKLERDEN ELEKTROKİMYASAL METAL ÜRETİM MEKANİZMASININ TANIMLANMASI .....</b>	<b>41</b>
5.1 Sülfürlü Bileşiklerden Alaşım Üretim Mekanizmasının Tanımlanması .....	42
5.2 Oksitli Bileşiklerden Alaşım Üretim Mekanizmasının Tanımlanması .....	46
<b>6. SÜLFÜRLÜ BİLEŞİKLERDEN METAL VE ALAŞIM ÜRETİMİ.....</b>	<b>55</b>
6.1 Sülfürlü Bileşiklerden Metal Üretimi.....	55
6.2 Sülfürlü Bileşiklerden Alaşım Üretimi .....	65
<b>7. OKSİTLİ BİLEŞİKLERDEN ALAŞIM ÜRETİMİ.....</b>	<b>73</b>
<b>8. SONUÇLAR .....</b>	<b>85</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>91</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>101</b>



## KISALTMALAR

<b>ETE</b>	: Ergimiş Tuz Elektrolizi
<b>MSE</b>	: Molten Salt Electrolysis (Ergimiş Tuz Elektrolizi)
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>EDS</b>	: Enerji Dağılımı Prensipli Elementel Analiz Ünitesi
<b>XRD</b>	: X-Işını Difraksiyonu
<b>OS</b>	: Ono-Suzuki Prosesi
<b>FFC</b>	: Fray, Farthing, Chen Prosesi
<b>QIT</b>	: Quebec Iron and Titanium (Quebec Demir ve Titanyum) Prosesi
<b>3PI</b>	: Three Phase Interline(Üç faz sınırı)
<b>DC</b>	: Direct Current (Doğru Akım)
<b>CV</b>	: Çevrimsel Voltametri
<b>OES</b>	: Optik Emisyon Spektrometresi
<b>Boraks</b>	: Sodyum Tetraborat Dekahidrat
<b>YMK</b>	: Yüzey Merkezli Küp
<b>EAO</b>	: Elektrik Ark Ocağı
<b>T<sub>erg</sub></b>	: Ergime Sıcaklığı
<b>KBİ</b>	: Karadeniz Bakır İşletmeleri
<b>PAH</b>	: Poli Alifatik Hidrokarbonlar



## SEMBOLLER

<b>e</b>	: Elektron
<b>E</b>	: Potansiyel (V, mV)
<b>Me</b>	: Metal
<b>MO</b>	: Metal Oksit
<b>MeS</b>	: Metal Sülfür
<b>n</b>	: Elektron sayısı
<b>I</b>	: Akım (amper)
<b>V</b>	: Volt
<b>°C</b>	: Derece Celcius
<b>T</b>	: Sıcaklık
<b>t</b>	: Süre
<b>R</b>	: Gaz Sabiti
<b>F</b>	: Faraday Sabiti (96485 C/mol)
<b>µm</b>	: Mikron
<b>η</b>	: Ohmik Kayıplar
<b>θ</b>	: Bragg Açısı (derece/Cu Kα)
<b>C<sub>i</sub></b>	: Kimyasal Bileşim
<b>A</b>	: Çalışma Elektrot Yüzey Alanı



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 1.1 : Metalurji endüstrisi kaynaklı çevresel problemler .....	1
Çizelge 2.1 : Bazı elektrolitlerin ergime sıcaklıkları. ....	11
Çizelge 4.1 : Kullanılan cihazların marka ve modelleri. ....	34
Çizelge 4.2 : $\text{Cu}_2\text{S}$ 'den Cu üretiminde kullanılan malzemeler. ....	36
Çizelge 4.3 : $\text{Cu}_2\text{S}$ ve NiS'den CuNi üretiminde kullanılan malzemeler. ....	38
Çizelge 4.4 : Bakır alaşımları üretiminde kullanılan hammaddeler. ....	38
Çizelge 4.5 : $\text{CaCl}_2$ , $\text{CuO}$ , $\text{NiO}$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{SiO}_2$ 'ye ait Gibbs Serbest Enerji ve teorik parçalanma voltaj değerleri. ....	39
Çizelge 4.6 : Çevrimsel voltametri analizlerinde kullanılan malzemeler. ....	40
Çizelge 5.1 : CuNi alaşım üretiminde kullanılan bileşiklere ait teorik parçalanma voltaj değerleri. ....	43
Çizelge 5.2 : Oksitli bileşiklerden alaşım üretiminde kullanılan bileşiklerin teorik parçalanma voltaj değerleri. ....	46
Çizelge 6.1 : Bakır sülfürden ETE ile bakır üretiminde uygulanan parametreler. ...	55
Çizelge 6.2 : Tamamlanmamış redüksiyon sonucu üretilen katot ürünün EDS analiz sonuçları. ....	61
Çizelge 6.3 : Katot ürününe ait kimyasal bileşim. ....	64
Çizelge 6.4 : Galvanostatik koşullarda üretilen alaşımların kimyasal analiz sonuçları. ....	66
Çizelge 6.5 : Galvanodinamik şartlarda üretilen CuNi alaşımların kimyasal bileşimi. ....	68
Çizelge 6.6 : Üretilen CuNi10, CuNi20 ve CuNi30 alaşımlarının kimyasal analiz sonuçları .....	70
Çizelge 7.1 : CuNi Alaşımına ait kimyasal analiz sonuçları .....	75
Çizelge 7.2 : CuCo Alaşımı kimyasal analiz sonuçları. ....	77
Çizelge 7.3 : CuSiAlaşımıkimyasalanaliz sonuçları. ....	79
Çizelge 7.4 : CuNiSi Alaşımı kimyasal analiz sonuçları. ....	81
Çizelge 7.5 : CuNiCoAlaşımının kimyasal bileşimi. ....	84



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1	: Bakıra ilave edilen alaşım elementleri ve bakır alaşımları .....	6
Şekil 2.2	: Prebaked anotlu Hall-Heroult hücresi .....	15
Şekil 4.1	: ETE deneylerinde kullanılan deney düzeneğinin şematik çizimi .....	35
Şekil 4.2	: ETE deneylerinde kullanılan reaksiyon hücresi. ....	36
Şekil 4.3	: KBI'nden temin edilen Cu <sub>2</sub> S (beyaz mat)'e ait XRD spektrumu. ....	37
Şekil 5.1	: CaCl <sub>2</sub> ve CaCl <sub>2</sub> -Cu <sub>2</sub> S' in CV grafiği. ....	44
Şekil 5.2	: CaCl <sub>2</sub> ve CaCl <sub>2</sub> -NiS' in CV grafiği. ....	45
Şekil 5.3	: CaCl <sub>2</sub> ve CaCl <sub>2</sub> -Cu <sub>2</sub> S-NiS in CV grafiği. ....	46
Şekil 5.4	: CaCl <sub>2</sub> ' in CV grafiği .....	47
Şekil 5.5	: CuO'nun CV grafiği .....	47
Şekil 5.6	: NiO'nun CV grafiği. ....	48
Şekil 5.7	: CoO'nun CV grafiği .....	49
Şekil 5.8	: SiO <sub>2</sub> 'in CV grafiği .....	50
Şekil 5.9	: CuO-NiO'nun CV grafiği .....	50
Şekil 5.10	: CuO-CoO'nun CV grafiği.....	51
Şekil 5.11	: CuO-SiO <sub>2</sub> 'nün CV grafiği.....	52
Şekil 5.12	: CuO-NiO-SiO <sub>2</sub> 'nin CV grafiği. ....	53
Şekil 5.13	: CuO-NiO-CoO'nun CV grafiği. ...	54
Şekil 6.1	: Katodik akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı değişimi .....	56
Şekil 6.2	: Akım yoğunluğuna bağlı deneysel ve teorik bakır kazanımı değişimi. ....	57
Şekil 6.3	: Akım yoğunluğu ile bakır kazanım veriminin değişimi .....	58
Şekil 6.4	: Hücre voltajının akım yoğunluğu ile değişimi.....	59
Şekil 6.5	: Spesifik enerji tüketiminin akım yoğunluğu ile değişimi .....	59
Şekil 6.6	: Sülfür miktarının akım yoğunluğuna bağlı değişimi.....	60
Şekil 6.7	: Katot ürününe ait (a) Işık Mikroskop ve (b) SEM görüntüsü.....	61
Şekil 6.8	: ETE hücrenin kesit görüntüsü.....	62
Şekil 6.9	: Kondanse edilen anot gazının EDS sonucu.....	62
Şekil 6.10	: Bakır kazanımının elektroliz süresi ile değişimi .....	63
Şekil 6.11	: Sülfür miktarının elektroliz süresine bağlı değişimi.....	64
Şekil 6.12	: 90 dk'lık Elektroliz sonunda üretilen bakıra ait a) Işık Mikroskop ve b) SEM görüntüleri .....	64
Şekil 6.13	: Hücre voltajının zamanla değişimi. ....	66
Şekil 6.14	: Galvanostatik şartlarda üretilen CuNi alaşımlarına ait SEM görüntüleri. ....	67
Şekil 6.15	: Sülfürlü bileşiklerden CuNi alaşım üretiminde uygulanan potansiyele bağlı olarak sistemden geçen akım değerlerinin süre ile değişimi. ....	68
Şekil 6.16	: 1,5 V sabit hücre voltajı uygulandığında üretilen alaşıma ait a) Işık mikroskop görüntüsü b) SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	69
Şekil 6.17	: Başlangıç bileşiminde farklı Cu/Ni kullanımında elektroliz süresi ile sistemden geçen akımın değişimi. ....	70

<b>Şekil 6.18</b> : Farklı CuNi alaşımlarına ait SEM görüntüleri a) CuNi10, b) CuNi20, c) CuNi30. ....	<b>71</b>
<b>Şekil 7.1</b> : Cu-Ni faz diyagramı .....	<b>73</b>
<b>Şekil 7.2</b> : CuNi10 alaşımı üretiminde akımın elektroliz süresi ile değişimi. ....	<b>74</b>
<b>Şekil 7.3</b> : CuNi10 Alaşımına ait Işık Mikroskop ve SEM görüntüsü. ....	<b>75</b>
<b>Şekil 7.4</b> : Cu-Co faz diyagramı. ....	<b>76</b>
<b>Şekil 7.5</b> : CuCo10 alaşımı üretiminde akımın elektroliz süresi ile değişimi.....	<b>76</b>
<b>Şekil 7.6</b> : CuCo10 Alaşımı Işık Mikroskop, SEM görüntüleri ve EDS Analizleri	<b>77</b>
<b>Şekil 7.7</b> : Cu-Si faz diyagramı.....	<b>78</b>
<b>Şekil 7.8</b> : CuSi10 alaşımı üretiminde akımın elektroliz süresi ile değişimi.....	<b>79</b>
<b>Şekil 7.9</b> : CuSi10 Alaşımı Işık Mikroskop ve SEM görüntüleri. ....	<b>79</b>
<b>Şekil 7.10</b> : Cu-Ni-Si faz diyagramı [1200 °C].....	<b>80</b>
<b>Şekil 7.11</b> : CuNi10Si1 alaşımı üretiminde akımın elektroliz süresi ile değişimi....	<b>81</b>
<b>Şekil 7.12</b> : CuNi9Si1 alaşımına ait Işık Mikroskop, SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	<b>82</b>
<b>Şekil 7.13</b> : Cu-Ni-Co faz diyağramı. ....	<b>83</b>
<b>Şekil 7.14</b> : CuNi10Co10 alaşımı üretiminde akımın elektroliz süresi ile değişimi. <b>83</b>	
<b>Şekil 7.15</b> : CuNi10Co10 Alaşımı Işık Mikroskop, SEM görüntüleri ve EDS Analizleri.....	<b>84</b>

## **SÜLFÜRLÜ VE OKSİTLİ BİLEŞİKLERDEN ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ İLE BAKIR VE ALAŞIMLARININ DİREKT SENTEZİ**

### **ÖZET**

Metal talebindeki artış, zengin cevherlerin azalması ve kullanılan cevher tenörlerinin zamanla düşmesi klasik metal üretim teknolojilerine alternatif arayışını da beraberinde getirmiştir. Özellikle hava ve çevre kirliliğini engellemeye yönelik etkinlikler direkt metal üretimini olası kılan ergimiş tuz teknolojilerine yönelimi arttırmıştır. Son yıllarda elektrolitik prosesler ile bileşiklerden metal/alaşım üretimi özellikle çevresel problemlerin ( $SO_2$  ve  $CO_x$ ) geri döndürülemez noktaya ulaşması ve 2020 yılında tüketilecek enerjinin dörtte birinin yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanacağı öngörüsü, metal üretiminde direkt üretimi olası kılan ergimiş tuz elektroliz yöntemlerinin uygulanma olanakları üzerine yapılan çalışmaları arttırmıştır.

Oksitli cevherlerden metal üretiminde ergimiş tuz esaslı elektrokimyasal üretim yöntemlerinin kullanımı ilk defa 19. Yüzyılda İngiliz kimyacı H. Davy tarafından 1807 yılında kostikten sodyumun eldesi ile başlamıştır. Günümüzde elektrokimyasal üretim yöntemleri, birincil metal üretimi (Al, Mg, Na, K, Li), alaşım üretimi, elektrolitik rafinasyon (Al, Cd, Mg), nadir toprak metallerinin üretim ve saflaştırılması, nükleer atıkların bertarafı ve elektronik atıklardan metal kazanımı gibi pek çok alanda kullanımı yaygınlaşmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklık metallerinin üretiminde pek çok metale özgü farklı ergimiş tuz elektroliz prosesleri (Hall-Heroult, FFC Cambridge, GTT, QIT vb.) geliştirilmiştir. Ergimiş tuz elektrolizi ile metal üretiminde diğer bir itici güç ise, uzayda yerinde direkt metal üretimine izin vermesi ve aynı zamanda oksijen üretimine yönelik çalışmalardır.

Oksitli/sülfürlü bileşiklerden ergimiş tuz elektrolizi (ETE) ile metal üretiminde karşılaşılan en önemli problemler; oksitli/sülfürlü bileşiklerin mevcut elektrolitler içerisindeki düşük çözünürlüğü, metallerin çok değerlikli redoks çevrimleri, yüksek sıcaklıkta çalışma zorluğu ve metallerin oksijene ve sülfüre olan yüksek afinitesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Ergimiş tuz elektroliz prosesleri ile metal/alaşım üretiminde akım verimi ve prosesin rantabilitesini özellikle kullanılacak bileşiğin elektriksel iletkenliği, elektrolit özellikleri, uygulanan akım, potansiyel, sıcaklık, elektroliz süresi, partikül boyutu, bileşiğin cinsi, porozite vb. birçok faktör etkilemektedir.

Bu tez çalışmasında mevcut ergimiş tuz prosesleri incelenerek özellikle bakır ve alaşımları için tek adımda üretime olanak sağlayan bir ergimiş tuz elektroliz prosesinin uygulama olanakları, proses parametrelerinin belirlenmesi ve endüstriyel uygulamaya taşınabilecek teknolojinin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bakır ve alaşımlarının ergimiş tuz elektrolizi ile tek adımda üretiminde çalışma sıcaklığı  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  uygulanarak özellikle dendritik ve katı formda üretimde oluşacak uygulama zorluklardan kaçınılırken, diğer taraftan ikinci bir ergitme adımına ihtiyaç duymadan metal ve/veya alaşımın eldesi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda sadece üretim olanakları incelenmemiş aynı zamanda olası reaksiyon mekanizmaları ve çalışma potansiyel aralıkları da ele alınmıştır.

Deneysel çalışmalar, sülfürlü bileşiklerden metal üretimi, sülfürlü bileşiklerden alaşım üretimi ve oksitli bileşiklerden alaşım üretimi olmak üzere üç ana başlık altında yürütülmüştür.

Sülfürlü bakır bileşiklerinden ( $\text{Cu}_2\text{S}$ -beyaz mat) bakır üretim deneylerinde elektrolit olarak çevresel ve geri dönüşüm olanakları, elektronik iletkenlik ve bakır çözümlendirme özellikleri dikkate alınarak boraks kullanılmıştır. Boraksın elektrolit olarak seçilmesinde, parçalanması sonucunda herhangi bir zehirli gazın çıkmaması, katotta redüklenen bor ile bakırın reaksiyona girmemesi ve elektrolit ana bileşenlerinin ve olası katodik reaksiyon ürünlerinin de bakırdan daha bazik karakterli olmaları nedeni ile kimyasal redüktan olarak işlev görecekları dikkate alınmıştır. Bu tez çalışması boraksın ergimiş tuz elektrolizi ile sülfürlü bileşiklerden metal üretiminde kullanıldığı ilk örneği oluşturmaktadır.

Gerçekleştirilen ön termodinamik yaklaşımlar ve galvanostatik koşullarda gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in boraks elektrolit varlığında ki redüksiyonu, boraksın parçalanması sonucu oluşan sodyum ve iyonize bakır iyonlarının redüksiyonu sonucu elektrolitik olarak katotta direkt gerçekleşirken, paralelinde katotta oluşan sodyumun bakırı kimyasal olarak indirgemesi ile indirekt gerçekleşmektedir.

Bakır sülfürden bakır üretiminde en yüksek akım verimi  $600 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda % 40,8 olarak gerçekleşmiş ve akım yoğunluğunun  $800 \text{ mA/cm}^2$  ye arttırılması ile verimin değişmediği hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür. Katotta redüklenen metal miktarı artan akım yoğunluğu ve elektroliz süresi ile artmış ve 90 dk'lık deney süresi sonunda hammaddede ki bakırın % 98,09'u redüklenmiştir. Metalin sülfür içeriğinin artan akım yoğunluğuna ve süreye bağlı olarak azaldığı, 90 dk'lık elektroliz süresi sonunda ihmal edilebilir seviyeye ulaştığı görülmüştür.

Sülfürlü bileşiklerden alaşım üretiminde bakır sülfür ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ve nikel sülfür ( $\text{NiS}$ ) bileşikleri kullanılarak  $\text{CuNi}$  alaşımları üretilmiştir. Borür oluşturma özelliğine sahip nikel nedeni ile bu grup çalışmada boraks yerine elektrolit olarak kalsiyum klorür ( $\text{CaCl}_2$ ) tercih edilmiştir. Termodinamik verilerden  $\text{NiS}$  ve  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in teorik redüksiyon potansiyelleri hesaplanmış ve metallerin redüksiyon potansiyellerinin  $\text{CaCl}_2$  elektrolitin parçalanma voltajının çok altında olduğu görülmüştür. Çalışma koşullarındaki gerçek redüksiyon potansiyellerinin deneysel olarak eldesi amacıyla bileşiklerin çevrimsel voltametrik analizleri yapılmış ve  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in  $\text{CaCl}_2$  içerisinde  $0,05 \text{ V}$ 'ta tek pik vererek,  $\text{NiS}$ 'in ise  $-0,20 \text{ V}$  ve  $-0,45 \text{ V}$ 'ta 2 aşamalı redüksiyon piki oluşturarak redüklendiği belirlenmiştir. Alaşım sentezi deneylerinde  $\text{Cu}_2\text{S}$  ve  $\text{NiS}$ 'in ayrı ayrı yapılan CV analizlerinden sonra birlikte kullanımlarında ki davranışlarını incelemek için  $\text{CaCl}_2$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{NiS}$  elektrolitinin CV analizi yapılmıştır.  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{NiS}$ 'in çevrimsel voltametri analizinde ilk redüksiyon piki  $-0,1 \text{ V}$  değerinde, 2. redüksiyon pikinin ise  $-0,3 \text{ V}$ 'ta olduğu görülmüştür.  $\text{Cu}_2\text{S}$  ve  $\text{NiS}$ 'in ayrı ayrı yapılan CV analizleri dikkate alındığında  $\text{NiS}$ 'in  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in redüksiyon pikini katodik bölgeye taşıdığı,  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'inde  $\text{NiS}$ 'in 2. redüksiyon pikini  $-0,45 \text{ V}$ 'tan  $-0,3 \text{ V}$ 'a ötelediği görülmüştür.

Çevrimsel voltametri analizlerinin ardından  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{NiS}$ 'in redüksiyonu galvanostatik şartlarda yapılmış ve  $50 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda hücre voltajının  $1,2 \text{ V}$ ,  $100 \text{ mA/cm}^2$  de ise  $1,8 \text{ V}$  olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Galvanodinamik şartlarda alaşım üretiminin, Hall-Heroult prosesine benzer şekilde hücreye sürekli hammadde beslenmesi ile elektrolitin parçalanma voltajının çok altında mümkün olduğu görülmüştür.  $\text{CuNi}$  alaşım üretiminin galvanostatik çalışılmasının ardından

galvanodinamik şartlarda üretim 1,5-2,5 V arasında değişen voltajlarda 15 dk. deney süresi ve 1200 °C sıcaklık şartlarında deneyler yapılarak incelenmiş ve hücre voltaj artışı ile alaşımda sülfür içeriğinin düştüğü, 2,5 V hücre voltajında ise yapıda kalıntı sülfür miktarının hemen hemen sıfırlandığı görülmüştür. Farklı NiS oranları ile aynı koşullarda galvanodinamik koşullarda yapılan incelemelerde NiS oranının artışı ile redüksiyonun yavaşladığı katot ürünündeki sülfür miktarının artışı, akım-süre diyagramları ve SEM görüntüleri ile teyit edilmiştir.

Oksitli bileşiklerden bakır alaşımları üretiminde alaşımı oluşturan elementlerin bor ile borür oluşturması nedeni ile elektrolit olarak yüksek sıcaklıklardaki kararlı davranışı nedeniyle kalsiyum klorür seçilmiş ve deneyler galvanodinamik şartlarda gerçekleştirilmiştir. Oksitli bileşiklerden başlayarak ikili CuNi, CuSi, CuCo ve üçlü CuNiSi, CuNiCo bakır alaşımları üretimi 1200 °C reaksiyon sıcaklığında, galvanodinamik çalışma koşullarında (elektrolitin parçalanma voltajı altında 2,7 V) gerçekleştirilmiştir. CuSi10 alaşımının tek fazlı ve amaçlandığı şekilde yaklaşık % 10 Si içerdiği görülmüştür.

CuCo alaşımı üretiminde kobaltın bakır içerisinde 400 °C altında çözünürlüğü olmadığından bakır matriks içerisinde kobaltça zengin, homojen adacıklar şeklinde yer almıştır. Bakır matriksin ortalama % 3,4 Co çözdüğü, kobaltça zengin bölgelerin yaklaşık % 88 Co içerdiği tespit edilmiştir.

CuNiSi alaşımının SEM-EDS incelemeleri sonucunda bakır ana matriksi ve tane sınırlarında yoğunlaşan nikel silisitçe zengin fazlardan oluştuğu görülmüştür. Nikel silisit fazının ağırlıkça % 8 Cu, % 76 Ni ve % 14 Si'den oluşurken bakır matriksin % 6 Ni ve % 1 Si içerdiği belirlenmiştir.

CuNiCo alaşımının CuCo alaşımına benzer bir mikroyapıya sahip olduğu, kobalt ve nikelce zengin fazlar ile bakır ana matriksten oluştuğu anlaşılmıştır. Nikel ve kobaltça zengin faz ağırlıkça % 58 Cu, % 17 Ni ve % 24 Co içerirken bakır matriksin % 82 Cu, % 7 Ni ve % 9 Co içerdiği tespit edilmiştir.

Bu tez kapsamında ülkemizde Seydişehir dışında endüstriyel uygulama alanı bulamamış ergimiş tuz elektrolizinin metal ve alaşım üretiminde kullanımına yönelik öncül bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Özellikle rezervi düşük cevherlerden ve arıtma sistemlerinden elde edilen sülfürlü ve oksitli çamurlardan direkt metal üretimi ile hem ekonomik yarar sağlanırken hem de çevresel açıdan korumacı bir teknoloji olanağının yerli imkânlarla oluşturulabileceği ortaya konmuştur. Özellikle bu yöntemin kullanılması ile ülkemizde rezervi olmayan yüksek sıcaklık metalleri ile bakır, nikel ve demir gibi metallerin alaşımlarının üretimine olanak yaratılmıştır.

Bu çalışmanın ileri aşamada çalışmalar ile desteklenmesi ve ülkemizde ergimiş tuz elektroliz uygulamasının yaygınlaşması umuduyla...

Tüm deneysel çalışmalar tarafımda gerçekleştirilmiş ve tez içinde kullanılan tüm akademik veriler etik ve akademik kurallara uygun olarak refere edilmiştir.



# **DIRECT SYNTHESIS OF COPPER AND COPPER ALLOYS FROM SULFIDE/OXIDE COMPOUNDS VIA MOLTEN SALT ELECTROLYSIS**

## **SUMMARY**

The increasing metal demand, decreasing rich ores, and the decline in used ore grades over time have motivated the search for alternatives in traditional metal production technologies. In particular, activities aimed at preventing both air and environmental pollutions have increased the preference for molten salt technologies that make direct metal production possible. Because of the forecast that environmental problems ( $\text{SO}_2$  and  $\text{CO}_x$ ) will reach irreversible points and one-fourth of the energy to be consumed in 2020 will be provided from renewable energy sources, there have been many important studies performed in recent years on metal/alloy production by electrolytic processes and the application possibilities of molten salt electrolysis methods enabling direct metal production.

In the production of metals from oxide and sulfide ores, molten salt-based electrochemical production methods were used for the first time by British chemist H. Davy in 1807 to obtain caustic soda ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). Today, the use of electrochemical production methods has become widespread in many areas, such as in the production of primary metals (aluminum, magnesium, sodium, potassium, and lithium), alloy production, electrolytic refining (Al, Cd, and Mg), production and purification of rare earth metals, disposal of nuclear waste, and metal recovery from electronic waste. Especially in the production of high-temperature metals, different molten salt electrolysis (MSE) processes (Hall-Heroult, FFC Cambridge, GTT, QIT, etc.) have been developed for various metals. Other driving force in metal production by MSE is in-situ direct metal production in space and, also, there are studies enabling oxygen production.

The most important problems experienced in metal production from oxide/sulfide compounds with MSE are the low solubility of oxide/sulfide compounds in the present electrolytes, multivalent redox cycles of metals, difficult operation conditions at high temperatures, and the high affinity of metals to oxygen and sulfur. In the metal/alloy production by MSE, many factors affect the current efficiency and ratability of the process, such as the electrical conductivity of the compound, electrolyte properties, applied current, potential, temperature, and electrolysis time, particle size, type of compound, and porosity.

The purpose of this thesis was, in view of the present MSEs, to determine the application possibilities and process parameters of a MSE process which allows copper production in one step and develop a technology that can be industrially applied.

In the one-step production of copper and its alloys by MSE, an operation temperature of 1200 °C was applied to avoid application difficulties that could occur in dendritic and solid production, and also, to obtain metal and/or alloy without needing any secondary melting step. In experimental studies, not only the production possibilities were examined, but also possible reaction mechanisms and working potential ranges.

Experimental studies were carried out in three main segments: metal production from sulfide compounds, alloy production from sulfuric compounds, and alloy production from oxide compounds.

In the copper production experiments from sulfide copper compounds ( $\text{Cu}_2\text{S}$ -white matte), borax was used as an electrolyte due to its environmental properties, recyclability, electronic conductivity, and copper solubility. No toxic gas is released after the decomposition of borax; copper does not react with the boron reduced in the cathode, and the possible cathodic reaction products of the main electrolyte components function as chemical reducing agents because they are more basic than copper. This thesis is the first example of the use of borax in metal production from sulfide compounds by MSE.

Examining the data obtained from the preliminary thermodynamic approaches and studies performed under galvanostatic conditions, the cathodic reduction of  $\text{Cu}_2\text{S}$  in the presence of borax electrolyte indirectly occurs as a result of first the direct reduction of sodium formed from the decomposition of borax and ionized copper ions in the cathode, then the chemical reduction of copper by the resulting sodium while ionic discharge of sulfur from the anode occurs electrolytically.

In the copper production from copper sulfide, the highest current efficiency (40.8%) was obtained at  $600 \text{ mA/cm}^2$  current density, and it was observed that the efficiency did not change; i.e., it remained nearly constant with increasing current density by  $800 \text{ mA/cm}^2$ . The amount of metal reduced in the cathode increased with increasing current density and electrolysis time, and at the end of 90-min experiment time, 98.09% of copper in the raw material was reduced. It was seen that the sulfur content of the metal decreased with increasing electrolysis time, reaching a negligible level after 90 min.

In the alloy production from sulfide compounds, CuNi alloys were produced using copper sulfur ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) and nickel sulfur ( $\text{NiS}$ ) compounds. In this study, calcium chloride was chosen as electrolyte instead of borax due to the tendency of nickel to form boride products. Theoretical reduction potentials of  $\text{NiS}$  and  $\text{Cu}_2\text{S}$  were calculated from thermodynamic data, and the reduction potentials of the metals were found to be far below the decomposition voltage of the  $\text{CaCl}_2$  electrolyte. Cyclic voltammetry (CV) analyses of compounds were performed to experimentally obtain their actual reduction potentials at operation conditions, and it was determined that  $\text{Cu}_2\text{S}$  was reduced with a single peak at 0.05 V in  $\text{CaCl}_2$ , while  $\text{NiS}$  was reduced with two peaks at  $-0.20 \text{ V}$  and  $-0.45 \text{ V}$ .

In alloy synthesis experiments, after CV analyses of  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{NiS}$  were performed separately, CV analysis of the  $\text{CaCl}_2$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{NiS}$  electrolyte was performed to examine the behavior when they are used together. CV analysis of  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{NiS}$  shows that the first reduction peak was at  $-0.1 \text{ V}$ , and the second reduction peak occurred at  $-0.3 \text{ V}$ . Considering the CV analyses of  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{NiS}$ , it was found that  $\text{NiS}$  moved the reduction peak of  $\text{Cu}_2\text{S}$  to the cathodic region, while  $\text{Cu}_2\text{S}$  moved the second reduction peak of  $\text{NiS}$  from  $-0.45 \text{ V}$  to  $-0.3 \text{ V}$ .

After completing CV analyses, the reduction of  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{NiS}$  was carried out under galvanostatic conditions, and it was determined that the cell voltage at  $50 \text{ mA/cm}^2$  was 1.2 V, while the cell voltage at  $100 \text{ mA/cm}^2$  was 1.8 V. It was observed that the alloy production under galvanodynamic conditions was possible well below the decomposition voltage of the electrolyte by constantly supplying raw material to the cell, which is similar to the Hall-Heroult process. CuNi alloy production was investigated under galvanodynamic conditions using a voltage between 1.5 and 2.5 V

at 1200 °C for 15 min, and it was observed that the sulfur content of the alloy decreased with the increase of cell voltage, and the amount of residual sulfur in the material was almost zero at a 2.5 V cell voltage. In the examinations carried out under the same galvanodynamic conditions using different NiS amounts, the fact that the rate of reduction slowed down with increasing amount of NiS was validated by the increased sulfur amount in the cathode, current-time diagrams, and SEM images.

In the copper alloy production from oxide compounds, calcium chloride was selected as the electrolyte due to its stable behavior at high temperatures and the boride formation of elements in the alloy; the experiments were carried out under galvanodynamic conditions. Starting from oxide compounds, binary CuSi and CuCo as well as ternary CuNiSi and CuNiCo copper alloys were produced at a reaction temperature of 1200 °C. Experiments were carried out under galvanodynamic working conditions (under the breakdown voltage of the electrolyte, 2.7 V). It was found that the CuSi10 alloy had a single phase and approximately 10% Si content, as expected.

In the CuCo alloy production, because cobalt had no solubility in copper below 400 °C, copper was found in the matrix as homogeneous cobalt-rich islands. It was determined that the copper matrix dissolved an average of 3.4% Co, and the cobalt-rich regions had approximately 88% Co content. SEM-EDS investigations showed that CuNiSi alloy was composed of copper matrix and nickel silicide-rich phases concentrated in grain boundaries. It was found that the nickel silicide phase consisted of 8 wt.% Cu, 76 wt.% Ni, and 14 wt.% Si, while the copper matrix had 6 wt.% Ni and 1 wt.% Si.

It was determined that CuNiCo alloy had a similar microstructure with the CuCo alloy and is composed of a cobalt- and nickel-rich phase and copper matrix. It was found that the nickel- and cobalt-rich phase was 58 wt.% Cu, 17 wt.% Ni, and 24 wt.% Co, while the copper matrix included 82 wt.% Cu, 7 wt.% Ni, and 9 wt.% Co.

In the context of this thesis, a preliminary study has been conducted for the use of molten salt electrolysis, which has not been industrially applied in Turkey except in Seydişehir, in metal and alloy production. It has been shown that the direct metal production from sulfide and oxide sludge obtained from particularly low ore reserves and treatment systems is economically beneficial and also provides the possibility of an environmentally protective technology that can be achieved by local means. Especially with the use of this method, the production of high-temperature metals in Turkey and alloys of some metals such as copper, nickel, and iron has been provided.

It is hoped that this study will be supported with further advanced studies, and molten salt electrolysis application will become common in Turkey.

All experimental studies were performed by the author, and all academic data used in the thesis were referred in accordance with ethical and academic rules.



## 1. GİRİŞ

Metaller insanoglu için ilk keşfedildiği günden itibaren, yaşam kalitesi ve gelişme açısından hep çok önemli olmuştur. Son yıllarda metal talebinde görülmemiş bir artış yaşanmakta ve bu trendin 2020 yılında 9 milyara ulaşması beklenen dünya nüfusu ile birlikte devam etmesi beklenmektedir. Metal talebindeki bu artış, zengin cevherlerin azalması ve kullanılan cevher tenörlerinin zamanla düşmesi nedeniyle katı atık artışı ve çevre kirliliği gibi problemleri de beraberinde getirmiştir. Metalurji endüstrisi kaynaklı çevresel kirlilikler çizelge 1.1’de verilmiştir.

**Çizelge 1.1 : Metalurji endüstrisi kaynaklı çevresel problemler [1].**

<b>Endüstri</b>	<b>Problemler</b>
Demir-Çelik Üretimi	Kok üretimindeki gaz emisyonu, cürufklar, siyanür, PAH, furanlar, dioksinler, EAO baca tozları, yüzey temizleme çözeltileri
Ferro-Alaşım Üretimi	Arsin, fosfin, silika tozu
Alüminyum endüstrisi	Cıva, kırmızı çamur, florür bileşikleri, toksik organik bileşikler, siyanürler
Sülfürlü bakır, kurşun, çinko ve nikel cevherleri	SO <sub>2</sub> , cıva, selenyum, arsenik
Hidrometalurjik prosesler: altın, gümüş, bakır ve çinko	Arsin, fosfin, siyanür
Radyoaktif cevherler: Uranyum ve toryum	Radon (radyoaktif)
Endüstriyel mineraller: kömür, fosfat kayası, ilmenit,	Sülfür, kül, iz metalleri, azot oksitler, fosfat, alçı, atık asit, asbest
Elektro-kaplama endüstrisi	Krom, bakır, nikel, çinko vb.

Mevcut prosesler, sadece çevresel problemler dışında proseslerin kompleksliği, çok büyük yatırım maliyeti gerektirmesi, aşırı katı, sıvı, gaz emisyonu, değerli metal içeren atıkların geri dönüşümü konusundaki yetersizlikleri ve fosil yakıtlara olan bağımlılığı

nedeniyle sürdürülebilir metal üretimini tehdit etmektedir. Fosil yakıtların önümüzdeki yüzyıl içerisinde tükeneceği/aşırı pahalanaacağı ve ucuz karbon ( kömür, doğal gaz vb.) kaynağı sağlanmadığı takdirde metal üretim maliyetlerinin çok yükselerek mevcut prosesler ile elverişliliğini yitireceği aşikârdır. Bu nedenle zamanın ihtiyaçlarına cevap verebilen metal üretim proseslerinin geliştirilmesi elzemdir. Sürdürülebilir bir metal üretimi için metal ekstraksiyonu konusunda yeni geliştirilecek proseslerden beklenen özellikler aşağıdaki gibi özetlenmektedir;

- İlk yatırım ve işletme maliyeti düşük,
- Sıfır atık prensibine uygun,
- Mevcut proseslerin ürettiği atıkların değerlendirilmesinde kullanılabilen,
- Hammadde olarak baca tozu, cüruf, metal hurdası ve düşük tenörlü oksit, sülfür cevherlerini/çöktürme atıklarını kullanabilen,
- Yenilenebilir enerji kullanımı maksimum, fosil yakıt kullanımı minimum,

Karbonun, karbo-termik redüksiyon yoluyla metal üretiminde 2 önemli görevi bulunmaktadır; Bunlar minerallerin metale indirgenmesini sağlayan elektronu ve oksidasyonu sonucu redüksiyonun gerçekleşmesinde kullanılan enerjiyi sağlamaktır. Karbonun metal üretiminde üstlendiği bu 2 görev, elektrokimyasal sistemlerde elektronlar tarafından gerçekleştirilebilmektedir. Fosil yakıtlar yerine yenilenebilir enerji sistemlerinden sağlanan elektriğin metalürji sektöründe ısıtma ve redüksiyonda kullanılması ile metalürji sektörünün fosil yakıtlara bağımlılığı azalacak ve sürdürülebilir metal üretimi sağlanmış olacaktır.

Elektriğin metal üretiminde kullanımı 19. yüzyılın başlarına Alessandro Volta'nın sürekli elektrik akımını keşfine dayanmaktadır. Sir Davy yeni keşfedilen bu elektrik akımını ergimiş potasyum hidrattan elektroliz ile potasyum ekstraksiyonunda kullanmıştır. Bu keşif elektro-redüksiyon ile metal üretilebilirliğini başlatan gelişme olmuştur. Bu gelişmeden sonra elektroliz ile metal üretimi/rafinasyonu başta alüminyum, bakır ve nikelin primer metal olarak üretim ve rafinasyonunda olmak üzere birçok metalin son şeklini almasında önemli rol aldığı görülmüştür [2].

Günümüzde geliştirilen ergimiş tuz elektroliz (ETE) sistemleri ile cevherlerden, atıklardan, yan ürünlerden geliştirilirse metal içeren her türlü bileşenden metal, alaşım, intermetalik vb. ürünlerin sera gazı salınımı olmadan üretimi mümkündür.

Oksitli bileşiklerden ETE ile metal üretiminde karşılaşılan problemler oksitli bileşiklerin mevcut elektrolitler içerisindeki düşük çözünürlüğü, çok değerlikli metallerin redoks çevrimleri, yüksek sıcaklıkta çalışma zorluğu ve metallerin oksijene olan yüksek afinitesidir. FFC Cambridge ergimiş tuz elektroliz prosesinin geliştirilmesi ile metal oksitlerin ergimiş tuz elektrolizi ile üretiminde, metal oksitlerin ergimiş tuz içerisinde çözünmesine gerek olmadığı anlaşılmıştır. Katot olarak polarize edilen katı tozlara uygulanan potansiyel ile oksijen iyonize olarak ergimiş tuz içinde anoda ulaşmakta ve burada yükseltgenerek deşarj olmaktadır [3]. Özellikle demirdışı metallerin birçoğunu oluşturan sülfürlü minerallerin ve çöktürme sonucu üretilen sülfürlü atıklardan metal üretiminde, anot olarak kullanılan grafitin de sülfüre karşı inert davranması ile özel bir inert anot gereksinimine ihtiyaç duyulmaması, sülfürlü minerallerden metal üretimi konusunda önemli fırsatlar sunmaktadır.

Bu çalışma ile özellikle atık çözeltilerden sülfür çöktürme sonucunda üretilen metal sülfürlerden, metal oksitlerden başlayarak düşük yatırım, düşük işletme maliyetleri ile hızlı ve düşük kapasiteli metal/alaşım üretme olanakları incelenmiştir. Tez çalışmasında farklı elektrolitlerde oksitli/sülfürlü metal bileşiklerinin elektrolitik redüksiyon mekanizması deneysel ve karakterizasyon teknikleri ile belirlenmiş, farklı metal sülfürlerden ve metal oksitlerden başlayarak saf metal/alaşım üretim olanakları deneysel olarak ortaya konmuştur.



## 2. TEORİK İNCELEME

### 2.1 Bakır ve Bakır Alaşımları

Bakır, Cu sembolü ile gösterilen, atom numarası 29, atom ağırlığı 63,54 g olan 8,93 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahip, doğada nabit halde, sülfürlü, oksitli ve kompleks bileşikleri halinde bulunabilen bir elementtir [4]. Bakır, Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması, yüksek elektrik, ısı iletkenliğine sahip olması ve endüstriyel önemi yüksek pirinç, bronz vb. alaşımlar oluşturabilmesinden dolayı geniş kullanım alanına sahiptir [5]. Dünya bakır üretiminin % 80'i sülfürlü bakır cevherlerinin pirometalurjik işlenmesi ile % 20'si ise oksitli bakır cevherlerinden liç/solvent ekstraksiyon/elektro kazanım işlemleri ile üretilmektedir [6].

Yüksek elektrik ve ısı iletkenliği bakır, elektrik santralleri ve iletken endüstrisinin vazgeçilmez malzemesi yapmaktadır. Bakır sahip olduğu yüksek korozyon direnci sebebiyle soğuk hava makine-teçhizatında ve dış kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. En geniş kullanım alanları sırasıyla; elektrik üretim ve iletimi ile ilgili tesislerde, inşaatta, ulaşım ve makina/ekipman üretimindedir [7].

Saf bakıra alüminyum, berilyum, kadmiyum, krom, kobalt, demir, kurşun, mangan, nikel, fosfor, silisyum, gümüş, kükürt, tellür, kalay, çinko ve zirkonyum gibi elementler ilave edilerek farklı ihtiyaçlara cevap verebilen özelliklerde alaşımlar üretilebilmektedir. Alaşım elementlerinin saf bakıra ilavesinin temel amacı elektrik, ısı iletkenliğini fazla düşürmeden mukavemet, korozyon dayanımı, aşınma dayanımı, renk ve işlenebilirlik gibi özelliklerin amaca uygun olarak modifiye edilmesidir [5]. Bakıra ilave edilen alaşım elementleri ve bakır alaşımları şekil 2.1'de verilen bakır ağacında görülmektedir.

Bakır alaşımlarının en önemlisi olan pirinçler bakır ve çinko ilavelerinin dışında istenilen özelliklere göre diğer alaşım elementleri de içerebilmektedir. Pirinçler genellikle renk özelliğinden ötürü süslü metal işlerinde, yüksek uzama kabiliyeti istenen tel, çubuk, mermi kovani vb. uygulamalarda kullanılmaktadır [5][8][9].



Alüminyum bronzları % 14'e kadar alüminyum içeren ve yüksek mekanik özelliklere sahip bakır alaşımlarıdır. Yüksek aşınma dayanımı ve ısı iletkenliğinden dolayı kalıpcılıkta, makine imalatında ve plastik kalıplarında çeliğe alternatif olarak kullanılabilir. Sürtünme katsayıları düşük olduğundan paslanmaz sacların derin sıvama kalıplarında da alüminyum bronzları kullanılmaktadır [5] [13].

Silisyum, bakır ve alaşımlarının mekanik özelliklerini, dökülebilirliğini, korozyon direncini arttırmada, düşük alaşımlı bakırların çökme sertleşme ile sertleştirilmesinde, pirinçlerin ve nikel bronzlarının döküm kabiliyetinin artırılmasında sık kullanılmaktadır. Isı değiştiriciler, depolama tankları vb. kimya endüstrisinin kullandığı korozyon direnci gerektiren uygulamalarda da silisyumlu bakır alaşımları tercih edilmektedir. Birçok ortamda yüksek korozyon davranışı sergilemesine rağmen CuSi alaşımlarının sülfat, nitrik asit ve ferrik klorür gibi oksitleyici ortamlara karşı dayanımı düşüktür [14].

Yarı kararlı katı çözeltileri üstün fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı son zamanlarda büyük ilgi çekmektedir. Bakır ve kobaltın birbiri içerisindeki çözünürlüğü 400 °C altında nerdeyse bulunmamaktadır [15]. Bu tarz birbiri içerisinde çözünürlüğü olmayan alaşımlar genellikle hızlı soğutma, sol-gel, elektro-biriktirme ve mekanik alaşımlama prosesleri ile üretilmektedir. CuCo alaşımları çökme ile sertleşen, elektrik ve ısı iletkenliği yüksek CuCoBe alaşımlarının üretiminde ve kobalt içeren alüminyum bronzlarının üretiminde korozyon direncini arttırdığından sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca kobalt esaslı süper alaşımlara ergiyiğin deoksidasyonu ve yüksek sıcaklık mukavemetinin artırılması amacıyla ilave edilmektedir.

Bir diğer önemli bakır alaşım grubu CuNi alaşımlarıdır. Bakır ve nikel birbiri içerisinde sıvı ve katı halde tamamen çözünerek yüksek sıcaklıklarda mukavemet özellikleri ve korozyon dirençleri yüksek alaşımlar oluşturabilmektedir. Bu sebeple buhar kazan tesisatlarında, kondenser boru malzemelerinde ve kimyasal tesislerde korozyon direncinin yüksek olması istenen yerlerde çok tercih edilmektedir. Özellikle yüksek hız ve sıcaklık aralıklarını da kapsayacak şekilde temiz su, akarsu, deniz suyu, endüstriyel atık sular işleyen veya yönlendiren sistemlerde kullanılmaktadır. Bakır nikel alaşımlarına ilave edilen farklı elementler ile yüksek mekanik ve fiziksel özelliklere sahip alaşımlar elde edilebilmektedir. Yüksek nikel içeren alaşımlara Mn ilave edilerek elektrik direnç telleri üretilmektedir [16]. CuNi alaşımlarına silisyum ve mangan deoksidan olarak ilave edilmektedir. Silisyum çözünürlüğü nikel oranı ile

artmakta, silisyum oranı ile mukavemet artarken süneklik düşmektedir. Az miktardaki demir ilavesi CuNi alaşımlarının yüzeyinde uniform bir tabaka oluşturarak özellikle denizel ortamlarda ki korozyon direncini önemli oranda arttırmaktadır [17]. Kalay CuNi alaşımlarının çekme ve aşınma dayanımını arttırmaktadır. % 2'ye kadar kalay içeren CuNi alaşımları çok yüksek gerilme gevşemesi direnci göstermekte ve yayların üretiminde kullanılmaktadır. Titanyum, CuNi alaşımındaki oksijen, hidrojen ve azota olan yüksek afinitesinden dolayı bu gazları bağladığından gözeneksiz bir kaynak sağlamaktadır. Fosfor, CuNi alaşımlarının gevrekliğini artırırken, kaynaklanabilirliğini düşürdüğünden fosfor miktarı mümkün olduğu kadar düşük tutulmaya çalışılmaktadır. Krom, alüminyum ve berilyumun ayrı ayrı ilavesi ile yaşlandırılabilir CuNi alaşımları elde edilebilmektedir. Krom mukavemeti artırırken katı ve sıvıların neden olduğu erozyon korozyonunu düşürmektedir. Alüminyum mukavemeti ve deniz suyu korozyonunu arttırmakta, berilyum ise yaşlandırma ısı işlemi ile mekanik özellikleri yükseltmektedir [18].

Bakır ve alaşımları yüksek elektrik ve termal iletkenlik gerektiren uygulamalarda sık kullanılan malzemelerdir. Aşırı yüklemelere maruz kalan konektör uygulamalarında saf bakır alaşımları düşük mukavemeti nedeniyle kullanılamamakta bunun yerine elektrik iletkenliği saf bakıra göre düşük olmasına rağmen yüksek mukavemetli bakır alaşımları kullanılmaktadır. Yüksek mukavemetli bakır alaşım ailesi, bakır-kadmiyum, bakır berilyum, bakır-krom, bakır zirkonyum, bakır-krom-zirkonyum, bakır-nikel-krom-silisyum ve değişik kombinasyonlarını içermektedir [19]. Ergitme ve döküm işlemi iyi kontrol edilmez ise bakıra ilave edilen elementler (Be, Cr, Zr, Al, Si vb.) oksitlenerek cürufufta toplanabilmektedir [20].

CuCr alaşımı yüksek mukavemetin yanında saf bakırın iletkenliğinin % 80'i gibi yüksek iletkenlik değerlerine sahiptir. Bu özelliği sayesinde akım iletim çubuğu (busbar), elektrik ana şalterleri, geniş elektrik motorlarının rotor çubuklarında ve kaynak elektrotları gibi yüksek sıcaklık ve basınç gerektiren uygulamalarda da tercih edilmektedir. % 0,5-1 Cr içeren CuCr alaşımlarına işlenebilirliği iyileştirmek için silisyum, yüksek sıcaklıklarda yumuşama direncini arttırmak için zirkonyum/titanyum, sürünme direncini arttırmak içinde düşük miktarlarda magnezyum ilave edilmektedir [17]. CuBe alaşımları üstün özelliklerine rağmen toksik etkileri nedeniyle üretim ve işleme aşamalarında insan sağlığına tehdit oluşturmaktadır [21]. Üretim sırasında oluşan gazların solunması zararlıdır ve berilyoz

hastalığına neden olmaktadır [22][23]. CuNiSi alaşımları berilyumun istenmediği koşullarda, CuBe alaşımları yerine kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Bakırdan istenen yüksek mukavemet bakır ana matrisi içerisinde çöktürme ile oluşturulan NiSi fazları ve bunların ısıl işlemlerle istenen özelliklere göre bakır matrisi içerisinde disperse edilmesi ile elde edilmektedir [24]. CuNiSi alaşımları sahip olduğu yüksek mukavemet, iletkenlik, deformasyon davranışı ve termal kararlılık özelliklerinden dolayı konektör yapımında, röle yayı, iletim kanatları, lehim çerçevesi, otomotivde klips, kablo bağlantı fişi, soket, yay vb. uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [22]. Tez çalışmasında incelenen direkt alaşım üretiminin sağlayacağı en önemli avantaj özellikle bazik ve yüksek sıcaklık metalleri ile alaşımlandırmanın direkt ve yüksek verimle homojen yapıda eldesine yöneliktir.

## **2.2 Metal Bileşiklerinin ETE ile Elektrokimyasal Redüksiyonu**

Metallerin oksitlerinden üretim sistematiği incelendiğinde kararsız ve soy metal oksitlerden ( $Ag_2O$ ,  $HgO$  vb.) sahip oldukları düşük parçalanma sıcaklıkları nedeniyle doğrudan ısıtma ile metalleri üretilebilirken daha kararlı bileşiklerin indirgenmesinde karbon, hidrojen gibi indirgeyiciler kullanılmaktadır. Karbon veya uygun bir redüktan kullanarak termodinamiksel olarak tüm metal oksitleri indirgemek mümkündür. Fakat alüminyum ve alüminyumdan daha aktif metallerin karbon ile redüksiyonu için çok yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Diğer taraftan yüksek sıcaklık metallerinin birçoğu karbür yapıcı olduğundan karbon ile redüksiyonlarında karbürlerini oluşturmakta ve karbotermik redüksiyonla üretilememektedirler. Karbotermik yöntemle üretimi teknolojik olmayan metal oksitlerin indirgenmesinde ise metalo-termik redüksiyon işlemleri veya elektrokimyasal redüksiyon prosesleri kullanılmaktadır.

Oksitli ve sülfürlü cevherlerden metal üretimi ve saflaştırılmasında elektrokimyasal üretim yöntemleri 19. Yüzyıldan beri kullanılmaktadır. İlk olarak İngiliz kimyacı H. Davy tarafından 1807 yılında potasyum hidrattan elektroliz ile potasyum ve aynı zamanlarda Davy'nin teknisyeni olarak araştırmalara katkı sağlayan Michael Faraday'ın ergimiş kurşun halojenür kullanarak, elektroliz hakkında kendi kuralını hesaplaması ile başlamıştır. Sodyum üretimini kalsiyum'dan kalsiyum amalgamı,  $BaSO_4$  kullanımı ile baryum amalgamı,  $MgO$  ile magnezyum amalgamı üretimi takip etmiştir [25].

19. Yüzyılın sonunda ABD'den C.M Hall ve Fransa'dan P.L.T. Heroult kriyolit-alümina karışımından ergimiş tuz elektrolizi ile metal oksitten alüminyum üretmeyi başarmışlardır [25]. Ergimiş tuz elektrolizi günümüzde birincil metal üretimi (Al, Mg, Na, K, Li) [26], alaşım üretimi [27] elektrolitik rafinasyon (Al, Cd, Mg) [27], nadir toprak metallere üretim ve saflaştırılması, elektronik atıklardan metal kazanımı, nükleer atıkların bertarafı [28] gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Karbotermik ve metalotermik prosesler sonucunda oluşan cüruflar yüksek oranda metal içermekte ve son zamanlarda cüruflardan metal kazanımı konusunda da ergimiş tuz elektrolizinden yararlanılmaya çalışılmaktadır [29].

Ergimiş tuz elektrolizinde kullanılan elektrolitlerin çoğu florür ve klorür esaslı tuzlardan oluşmaktadır. Florür esaslı elektrolitler, oksitleri daha iyi çözebilmesine rağmen yüksek ergime sıcaklıkları ve yüksek korozivite nedeniyle sınırlı kullanıma sahiptir. Klorürler düşük ergime sıcaklıkları ve nispeten florürlere kıyasla daha az korozif olmaları nedeniyle ETE uygulamalarında elektrolit bileşeni olarak daha çok tercih edilmektedir [30].

Genel olarak ergimiş tuz elektrolizinde kullanılacak elektrolitin sahip olması gereken özellikler aşağıdaki gibi özetlenmektedir [31][32];

- Yüksek parçalanma voltajı
- Yüksek iyonik iletkenlik
- Düşük buhar basıncı
- Düşük vizkozite
- Düşük ergime sıcaklığı
- Anot ve katot ile inertlik
- Yüksek çözünürlük
- Düşük korozivite
- Kolay saflaştırılabilirlik
- Düşük fiyat

ETE'nin çalışma sıcaklığını daha çok elektrolitlerin ergime noktaları/sıcaklık aralıkları belirlemektedir. Tek bir tuz yerine çalışma sıcaklığını düşürmek için sıklıkla tuzların ikili, üçlü ve hatta zaman zaman dördü karışımları kullanılmaktadır. Kullanılacak ergimiş tuz, anyonları yeterince çözebilmeli ve anoda taşınımını sağlamalıdır.  $O^{2-}$  anyonlarını yeterince iyi çözebilen ve anoda taşınımını sağlayan  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$  ve  $LiCl$  bilinen ve yaygın olarak kullanılan ergimiş klorür tuzlarından birkaçıdır. Ergime sıcaklığı yüksek olmasına rağmen,  $CaCl_2$  ucuz ve düşük toksisiteye sahip olmasından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır.  $NaCl$  ve  $KCl$  gibi diğer

yaygın tuzların  $O^{2-}$  çözünürlüğünün ve buharlaşma entalpilerinin düşük olması nedeniyle ETE prosesinde tek başlarına kullanımı uygun/yaygın değildir [33].

ETE proseslerinde reaksiyonun gerçekleşmesi için uygulanması gereken potansiyel, aşırı voltajlar ve redüksiyon aktivasyonunun sağlanması için her zaman teorik değer üzerinde olması gerekmektedir. Sisteme verilen akım reaksiyonlar dışında hücre direnci, elektrik bağlantılarından kaynaklanan kayıplar ve elektrot üzerinde reaksiyon için gerekli aşırı potansiyellere de harcanmaktadır.

Redüksiyonun gerçekleşmesi için gerekli teorik potansiyelin belirlenmesinde denklem 2,1 kullanılmaktadır [31].

$$E^{\circ}_{\text{reaksiyon}} = -\Delta G^{\circ} / nF \quad (2.1)$$

$E^{\circ}$  = Reaksiyonun standart oluşum potansiyeli

$\Delta G^{\circ}$  = Gibbs serbest enerji değişimi

$F$  = Faraday Sabiti (96485 C/mol)

$n$  = Elektron Sayısı

Ergimiş tuz elektrolizinde yaygın olarak kullanılan elektrolitler ve ergime noktaları çizelge 2,1’de görülmektedir.

**Çizelge 2.1** : Bazı elektrolitlerin ergime sıcaklıkları [36].

Bileşenler	Tuzların Oranı [mol. %]	Ergime Noktası [°C]	Bileşen	Ergime Noktası [°C]
LiCl-KCl	59-41	352	CaCl <sub>2</sub>	772
NaCl-KCl	50-50	658	LiCl	610
MgCl <sub>2</sub> -NaCl-KCl	50-30-20	396	NaCl	801
AlCl <sub>3</sub> -NaF	50-50	154	MgCl <sub>2</sub>	714
BF <sub>3</sub> -NaF	50-50	408	KCl	770
AlF <sub>3</sub> -NaF	25-75	1009	AlCl <sub>3</sub>	192

ETE’inde kullanılacak hücrenin elektrolit ile reaksiyona girerek çözünmemesi, yüksek sıcaklık ve yüksek koroziviteye dayanıklı olması gerekmektedir. Bu nedenle hücreler genellikle grafit, titanyum, paslanmaz çelik, inkonel, alümina ya da magnezyum oksit gibi refrakter malzemelerden imal edilmektedir [33].

Katot olarak ETE proseslerinde genellikle hücrenin kendisi, üretilen sıvı metal, alaşımı üretilmesi amaçlanan metal, yüzeyi kaplanacak metal veya pelet haline getirilen tozlar kullanılmaktadır. Kullanılacak elektrot malzemelerinin sahip olması gereken özellikler aşağıdaki gibi özetlenmektedir [32][30][37];

- Çalışma sıcaklığında kararlılık
- Termal şoklara dayanım
- Elektrokimyasal kararlılık
- Kullanım kolaylığı
- Elektrolite karşı dayanım
- Elektriksel iletkenlik
- Sağlamlık

Anot olarak genellikle farklı ebatlarda ve özel hazırlanan karbon esaslı malzemeler kullanılmaktadır. Bu CO/CO<sub>2</sub> salınımına sebep olduğundan CO/CO<sub>2</sub> salınımına izin vermeyen inert anot (genellikle metal borürler) geliştirme çalışmaları yoğun olarak devam etmektedir. Nikel, molibden ve platin gibi metaller anot olarak denenmiş ancak ergimiş tuz ortamında çözüldükleri belirlenmiştir. Metal yerine sermetlerin (seramik-metal kompozit) kullanılması durumunda anotta saf oksijen gazı üretilerek karbonun yaratacağı emisyonların elimine edilebilmesi için araştırmalar devam etmektedir [38].

Elektrokimyasal proseslerde inert anotların sağladığı faydalar aşağıdaki gibi özetlenebilir [37-39];

- Yüksek enerji tasarrufu,
- CO<sub>2</sub> ve CO emisyonuna izin vermemesi,
- Katotta daha az kirlilik meydana getirmesi,

Termodinamik açıdan hücrede oluşan reaksiyonların birçoğu endotermik karakterlidir. Elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için gerekli enerji dışardan sağlanırken, karbon esaslı anotlarda oksidasyon sonucu yanmaya bağlı olarak CO veya CO<sub>2</sub> oluşmakta ve bu ekzotermik reaksiyonlar sistemin ihtiyaç duyduğu enerjinin yarısına yakın kısmını karşılamaktadır. İntert anot kullanılması durumunda hücrelerin ürettiği bu enerjiden vazgeçmek ek enerji maliyetine sebep olmaktadır [30].

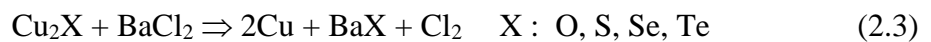
Ergimiş tuz proseslerinde yüksek sıcaklıkta, üretilen metalin havadaki oksijenle reaksiyona girmesi ve safiyetinin azalması olasılığı nedeni ile koruyucu gaz altında çalışılmalıdır. Alüminyum ve benzer bazı ETE uygulamalarında elektrolitik ekstraksiyonda yüzey, katılaşmış tuz tabakasıyla korunmaktadır. Katılaşmış tuz tabakası birçok ergimiş tuz elektroliz prosesinde de uygulanabilir olmakla birlikte argon ve azot gazı kadar koruyucu değildir. Ergimiş tuzun buharlaşma özelliğinden

dolayı, buharlaştırmayı hızlandırarak elektrolit kaybını arttırdığından dolayı koruyucu atmosfer olarak vakum uygulaması kullanılmamaktadır [30][33].

Bütün elektrot reaksiyonları aşırı potansiyel itici gücüyle gerçekleşmektedir. Ürün kalitesi ve yüksek proses verimi için elektrot potansiyelinin kontrolü elzemdir. Elektrokimyasal sistemlerde elektrot potansiyelleri enerji tüketimi açısından kritik olduğundan dolayı referans elektrotlarla kontrol edilmektedir. Ergimiş tuzda en sık kullanılan referans elektrot kapalı, ince cam duvarlı, müllit veya kuvars içine yerleştirilen Ag/AgCl çiftidir. Özellikle yüksek saflıkta metal ve alaşım üretiminde elektrot potansiyeli kritik bir parametre olduğundan daha güvenilir ve uzun süre dayanabilen referans elektrotlara ihtiyaç duyulmakta ve bu amaçla genellikle yüksek sıcaklık metalleri kullanılmaktadır [39].

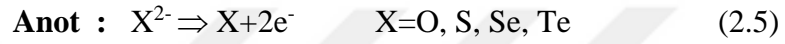
Oksijenin/sülfürün giderimi, uygulanan akım, potansiyel, sıcaklık, elektroliz süresi, partikül boyutu, bileşiğin cinsi, porozite vb. birçok faktöre bağlıdır. Pelet üzerinden metal/alaşım üretiminde proses difüzyon kontrollü gerçekleştiği için pelet kalınlığı arttıkça oksijen/sülfür giderimi zorlaşmakta, proses süresi artmakta ve akım verimi düşmektedir [40]. Pelet haline getirilen tozların redüksiyonunda genellikle 5-20 mm çap ve 2-10 mm kalınlıkta peletler tercih edilmektedir. Partikül boyutu küçüldükçe redüksiyon reaksiyonlarının daha hızlı gerçekleşmesi beklenmekte fakat metal oksitin/sülfürün doğal özellikleri de reaksiyon hızlarını önemli oranda etkilemektedir. Aynı şartlarda NiO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>'den daha hızlı redüklenmektedir. Elektroliz şartlarının optimize edilmesi ile çok düşük oksijen, sülfür seviyelerine ulaşmak mümkündür [41].

Ergimiş tuz prosesleri ile metal üretimi yanında metal rafinasyonu içinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Ward ve Hoar [3] ilk defa 1960 yılında katodik saflaştırma tekniği ile ergimiş tuz içerisinde, oksijen, selenyum, tellür ve sülfürü bakırdan uzaklaştırmayı başarmışlardır. Elektrolit olarak ergimiş baryum klorür (BaCl<sub>2</sub>), anot olarak ise grafitin kullanıldığı elektroliz işleminde BaCl<sub>2</sub>'nin parçalanma voltajı üzerinde çalışılarak bakır, oksijen ve diğer metalik olmayan empüritelerden arındırılmıştır. Elektroliz ile üretilen baryum ve bakır içerisindeki safsızlıklar arasındaki reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir;



Chen ve Fray [56] ise bakır içerisindeki safsızlıkların giderilmesi için  $\text{CaCl}_2$  ve  $\text{BaCl}_2$  elektroliti kullanarak yaptıkları çalışmalarda oksijen, selenyum ve tellür giderimi için Ward ve Hoar'ın aksine elektrolitin parçalanma voltajının üzerinde voltaja ve deoksidan metale gerek olmadığını tespit etmişlerdir. Bakır içerisindeki ametalik empüritelerin elektrolit parçalanma voltajı altında potansiyel uygulandığında katodik olarak iyonize olduğunu ve sonrasında anot üzerinden deşarj olduğunu tespit etmişlerdir.

Katodik saflaştırma tekniğinde elektrolitin parçalanma voltajı altında çalışıldığında gerçekleşen anot ve katot reaksiyonları aşağıda görülmektedir.

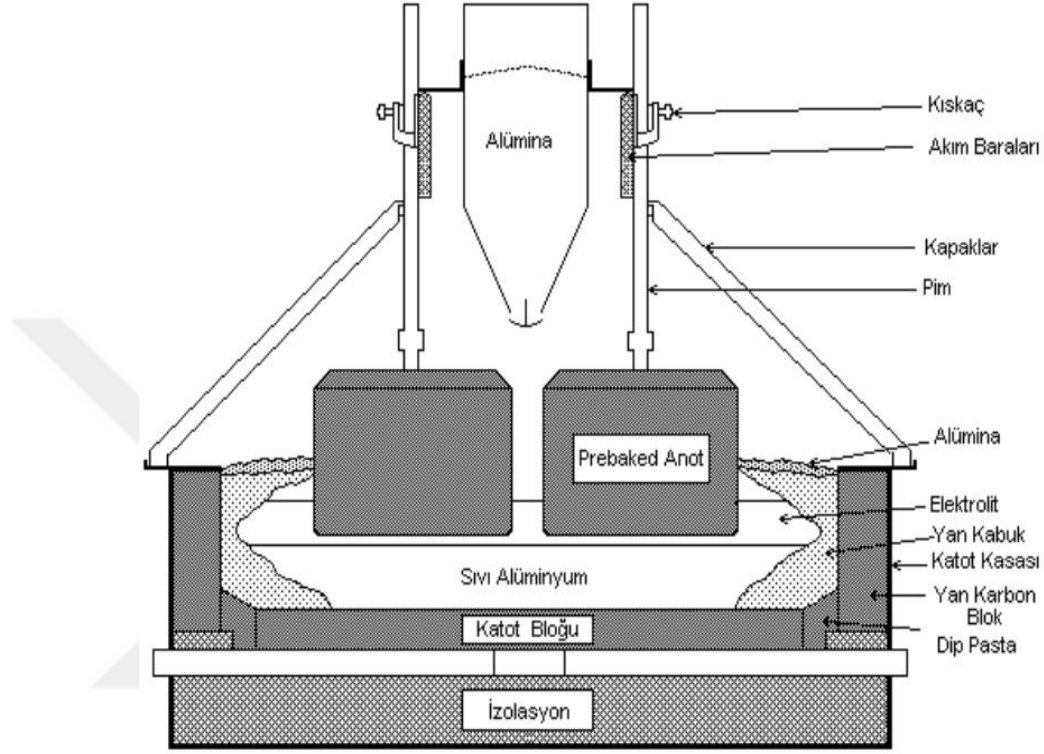


Metal oksit/sülfür'den metal üretimi için geliştirilmiş ve yaygın teknolojik uygulaması olan ETE prosesleri aşağıda kısaca ele alınmıştır.

### **Hall-Heroult Prosesi**

Saf alüminyum üretimi ilk olarak P.L.T. Heroult'un 23 Nisan 1886'da Fransa'da, C. M. Hall'ın 9 Temmuz 1886 tarihinde ABD'de birbirinden habersiz olarak kriyolit-alümina karışımından elektroliz ile üretmeleriyle başlamış ve geliştirilen proses bu tarihten itibaren Hall-Heroult prosesi olarak anılmıştır [42]. Hall-Heroult prosesinde anot ve katot olarak karbon bloklar kullanılmaktadır. Hücreler, kullanılan anotların üretim teknolojisine göre Prebaked (Önceden Pişmiş) anotlu ve Soderberg (Kendi Kendine Pişen) anotlu hücreler olarak adlandırılmaktadır. Günümüzde yapımı devam eden ve kullanılan hücrelerin hepsinde prebaked anot teknolojisi kullanılmaktadır. Hall-Heroult hücresinde anot katot arası mesafe 4-8 cm, ergimiş alüminyum tabakası 3-25 cm, elektrolit tabaka kalınlığı ise 15-30 cm'dir. Elektroliz sırasında elektrolitin yoğunluğu  $2,3 \text{ g/cm}^3$ , sıvı haldeki metalik alüminyumun yoğunluğu ise  $2,7 \text{ g/cm}^3$  olduğundan alüminyum banyo tabanında toplanarak katot görevi görmekte, alüminyum yüzeyini kaplayan elektrolit de hücreden ısı kaybını önlemede yardımcı olmaktadır [43][44]. Alüminyum üretimi Hall-Heroult hücrelerinde  $0,6-1 \text{ A/cm}^2$  anodik akım yoğunluğunda 4 V civarı hücre voltajında ve  $950-970 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir [45].

Hall-Heroult prosesinde hammadde olarak alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ana bileşimi kriyolit ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) olan ve % 3-4  $\text{CaF}_2$ , % 0,6-5  $\text{LiF}$ , % 0,1-10  $\text{AlF}_3$  içeren elektrolit içerisinde kütlece % 4'e kadar çözündürülmekte ve elektroliz sırasında alümina beslemesi elektrolit üzerinde oluşan katı kabuk üzerinde 2-5 nokta açılarak yapılmaktadır [46]. Şekil 2.2'de Prebaked anotlu bir hall-heroult hücresi görülmektedir.



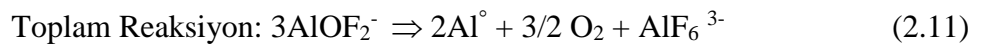
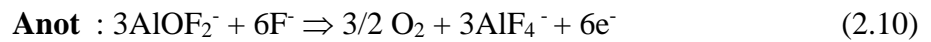
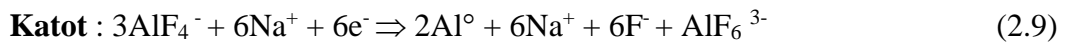
Şekil 2.2 : Prebaked anotlu Hall-Heroult hücresi [43].

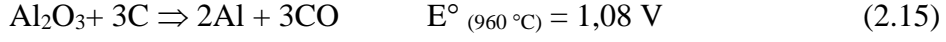
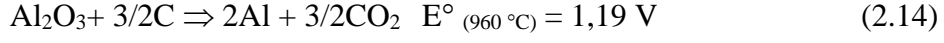
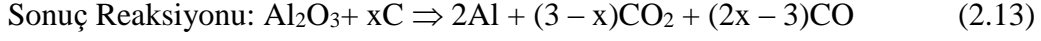
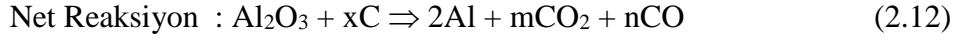
Hall-Heroult prosesinde alüminyum üretimi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [47];

#### Elektrolitin Ayrışma Reaksiyonları



#### Elektrot Reaksiyonları





Hall-Heroult prosesinin keşfinden günümüze gerçekleştirilen iyileştirmeler ile bir hücrede Al üretimi 90 kg Al/gün'den 1000 kg Al/güne arttırılmış, 1 kg Alüminyum üretimi için sarf edilen enerji 25 kWh'den 12 kWh'ye düşürülmüştür [19].

### **MER Prosesi**

MER prosesi elektrokimyasal titanyum üretimini amaçlamaktadır. Proses karbon ve titanyum dioksit karışımı ile oluşturulan kompozit anotların ergimiş tuz içerisinde anodik çözünmesine ve titanyumun katotta toplanmasına dayanmaktadır. Anot ve katot reaksiyonları aşağıda verilmiştir;



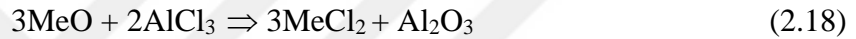
Kompozit anotlar  $\text{TiO}_2$ , karbon ve bağlayıcı karışımı inert veya vakum ortamında, 1473-2200 °C sıcaklığında hazırlanmaktadır. Anottaki titanyum dioksit, anot üretim sırasında ki yüksek sıcaklık nedeniyle kısmi redüklenmiş ve karbürleşmiş olarak  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  ( $y < 1:5$ ) formundadır. Anot hazırlama işleminin zorluğu, anodik oksidasyon sırasında titanyumun  $\text{Ti}^{2+}$ 'dan daha yüksek değerliklere oksitlenmesi ve katotta titanyumun dendritik büyümesi nedeniyle proses uygulama alanı bulamamıştır [48].

### **Avanti Prosesi**

Avanti prosesi, ergimiş oksit elektrolit kullanarak titanyum dioksitin direkt redüksiyonunun gerçekleştirildiği bir elektrokimyasal redüksiyon prosesidir. Avanti prosesinde titanyum dioksitin 1725 °C'de ergimiş oksit içerisinde çözündürülerek ve katotta sıvı titanyumun yanında inert anot kullanımı ile anotta da oksijenin üretilmesi amaçlanmıştır. 1725 °C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışacak inert anot bulma sıkıntısı ve oksit esaslı elektrolit içerisinden oksijen içeriği düşük titanyum üretiminde karşılaşılan problemler nedeniyle avanti prosesi de henüz ticarileşememiştir [49].

## Tuz Ekstraksiyon Prosesi

Tuz ekstraksiyon yöntemi düşük tenörlü cevherlerin, cürufların, oksitli refrakter karakterli atıkların, baca tozları, hurdalar, nadir toprak oksitleri ve diğer kazanılabilir değerli metal içeren bileşenlerin 600 °C ve üzeri sıcaklıkta klorür esaslı tuz karışımları içerisinde çözündürülmesi ve metallerin elektroliz ile kazanılmasına dayanmaktadır. Çözündürme işleminde klorlama ajanı olarak alüminyum klorür (AlCl<sub>3</sub>) ilk defa bu proste kullanılmıştır. AlCl<sub>3</sub>'ün kovalent bağ yapısına sahip olmasından dolayı klorlama ajanı olarak kullanılan Cl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> ve ergimiş tuz proseslerinde yaygın kullanılan CaCl<sub>2</sub>'ye göre büyük avantaj sağladığı belirtilmektedir. Liç aşamasında bekletme zamanı, bekletme sıcaklığı, liçte kullanılan flaks (AlCl<sub>3</sub>, NaCl, KCl, vb.) içeriği, flaks/cüruf oranı olarak prosesi etkileyen ana parametrelerdir. Liç ve elektroliz aşamasındaki reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;



*MeO* : metal oksit, *Me* : metal

Tuz ekstraksiyon prosesi çözündürme ve elektroliz olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır;

- İlk olarak kazanılacak metalik bileşenleri içeren hammadde 600 °C üzeri sıcaklıkta % 10'dan fazla AlCl<sub>3</sub>, alkali veya toprak alkali metal klorür tuzlarını içeren ergiyikte belirli bir süre bekletilerek metalik değerler çözeltilmeye alınmakta,
- Çözelti içerisinde klorürlerini oluşturan metaller, parçalanma voltajları üzerinde voltaj uygulanarak katod üzerinde biriktirilmektedir [50][51].

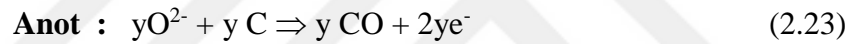
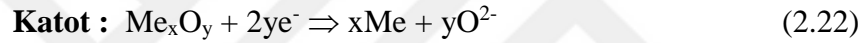
## Ono-Suzuki (OS) Prosesi

Ono-Suzuki (OS) prosesi, hücre içerisinde elektrokimyasal olarak üretilen kalsiyum ile metal oksitlerin/sülfürlerin metalo-termik redüksiyonuna dayanmaktadır. Redüksiyonda kullanılan kalsiyum, kalsiyum klorür elektrolit içerisine beslenen kalsiyum oksitin (CaO)/kalsiyum sülfürün (CaS) elektrolitik redüksiyonu ile üretilmektedir. Kalsiyum klorür 900 °C'de % 3,9 kalsiyum ve % 20 CaO çözebilme

yeteneğine sahiptir. OS prosesinde  $\text{CaCl}_2$  içerisinde çözülmüş kalsiyum nedeniyle, kalsiyum ve karbon oksitler ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) arasında oluşan parasitik reaksiyonlar (istenmeyen yan reaksiyonlar) verim düşüşüne neden olmaktadır. OS prosesinde karşılaşılan bir diğer önemli problem de elektrolit yüzeyinde iletken karbon tabakasının oluşmasıdır [52][53].

### FFC Cambridge Prosesi

FFC Cambridge Prosesi 1990'ların sonunda Cambridge üniversitesi araştırmacıları Derek J. Fray, Tom W. Farthing ve George Z. Chen tarafından geliştirilmiştir [41]. FFC Cambridge prosesi bir metal bileşiğinden ametal bileşenin elektrokimyasal olarak uzaklaştırılarak metal üretilmesine dayanmaktadır. Katot olarak kullanılan metal bileşiği (genellikle metal oksit) ve üretilen metal proses süresince katı halde bulunmaktadır. Anot olarak genellikle grafit kullanılmaktadır. FFC prosesinde anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;



FFC Cambridge prosesi ile oksit, sülfür, karbür ya da nitrür bileşiklerinden hareketle Ti, Si, Ge, Zr, Hf, Sm, U, Al, Nd, Mo, Cr, Nb metalleri ya da bu metallerin alaşımlarının üretimi mümkündür. Elektroliz sırasında bileşiklerinden redüksiyonla üretilerek katodu oluşturan metaller yüksek sıcaklıkta birbiri içerisinde difüze olarak ön alaşımı oluşturmaktadır. Bu yöntemle, ergime noktası birbirinden çok farklı metallere alaşımların üretilmesi mümkündür. FFC prosesi ile alaşım üretimi sırasında oksidasyon ve segregasyon problemleri yaşanmamakta, geleneksel metotlar ile üretilmeyen birçok alaşım ( $\text{Ti-Al-V}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ti-Ni}$ ,  $\text{Ti-Al}$ ,  $\text{Ti-Fe}$ ) üretilmektedir [54][55].

Yapılan çalışmalar, üretimi yapılan metale göre değişmekle birlikte FFC Cambridge prosesinin enerji tüketiminin diğer teknolojilerden daha düşük olduğu yönündedir. FFC Cambridge prosesi ile titanyum üretimi için laboratuvar ortamında  $20 \text{ kWh/kg}$ 'ın altında enerji tüketilirken, geleneksel titanyum üretim prosesi olan Kroll prosesinde bu değer  $50 \text{ kWh/kg}$ 'ın üzerinde olduğu belirtilmektedir [53].

## 2.3 Metal Bileşiklerinden ETE ile Metal ve Alaşım Üretimi

Katı haldeki metal oksitlerden/sülfürlerden, oksijenin/sülfürün giderilmesi basitçe bileşik/metal/ergimiş tuz arasında 3 faz sınır bölgesinde gerçekleşen yük transferi ile açıklanmaktadır. Chen tarafından sunulan modele göre herhangi iki faz 2 boyutlu bir düzlem ile 3 faz ise tek boyutlu nokta veya çizgi ile birbiriyle ilişkilidir. Ergimiş tuz sisteminde bunlar metal, metal oksit ve ergimiş elektroliti ifade etmektedir. Yalıtkan metal oksit bileşiklerinde proses ilk olarak nokta kadar küçük bile olabilecek 3 faz sınırında oksitin uygulanan aşırı potansiyel nedeniyle elektron kaybederek non-stokiyometrik iletken fazı oluşturması ve bu fazın redüksiyonu ile metale dönüşmesi ile başlamaktadır. Prosesin devamında 3 faz sınır bölgesinin genişlemesi ve tüm oksit yüzeyi metale dönüşene kadar ilerlemesi ile metalik dönüşüm devam etmektedir. Oksit üzerinde oluşan metal tabaka, oksit hacminin metal hacminden büyük olmasından dolayı poröz bir yapıdır. Redüksiyonun devamıyla birlikte 3 faz sınır bölgesi yüzeyden partikülün iç bölgelerine hareket etmektedir [54].

Reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli potansiyeller metal-oksijen katı çözelti oluşumu üzerinden hesaplanabilmektedir.



**E** : Me(O)'nun oluşum potansiyeli, **E<sup>o</sup>** : oluşum reaksiyonunun standart potansiyeli;  
**R** : gaz sabiti; **T** : sıcaklık(K); **a<sub>Me(O)</sub>** : oksijenin metal oksit içerisindeki aktivitesi;  
**P<sub>O2</sub>**:oksijenin denge kısmi basıncı; **n** : elektron sayısı

Denklemden  $a_{\text{Me(O)}_x}$  azalırken E artmaktadır. Bunun anlamı metal oksitteki oksijenin azalması ile kalan oksijenin giderilmesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç olduğu anlamına gelmektedir. Katı çözeltilerde bulunan oksijenin, redüksiyon potansiyeli oksijenin aktivitesinin azalması ile çok daha katodik bölgeye polarize olmakta ve bu da metal-oksijen katı çözeltilerinden oksijenin giderilmesi için daha fazla enerjinin harcanması gerektiği anlamına gelmektedir [30].

### 2.3.1 Oksitli bileşiklerden metal üretimi

Oksitli bileşiklerden ergimiş tuz elektroliz yöntemi ile kitlesel alüminyum üretimi 19. yüzyıldan beri başarı ile üretilmektedir. Diğer oksitli bileşiklerin ergimiş tuz elektrolizi ile endüstriyel üretimlerinin yapılamamasında ki en büyük engel, oksitli bileşiklerin mevcut elektrolitler içerisindeki düşük çözünürlüğüdür [33]. FFC Cambridge

prosesinin geliştirilmesi ile metal oksitlerden elektrolit içerisinde ergime ve çözünmesine gerek olmadan üretimlerinin mümkün olduğunun anlaşılması üzerine özellikle yüksek ergime sıcaklığına sahip Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, W vb. metallerin ergimiş tuz elektrolizi ile üretimleri üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. FFC Cambridge prosesi titanyum ve niyobyumun kitlesel üretimi üzerine yoğun çalışmalar yapılmasına rağmen henüz kitlesel üretimi yapılan bir metal bulunmamaktadır [57].

Metal oksitlerin redüksiyonunda genellikle yüksek oksijen çözünürlüğü ve  $O^{2-}$  difüzyonuna izin vermesi nedeniyle  $CaCl_2$  elektroliti kullanılmakta ve elektrolit parçalanma voltajının sınırlaması nedeni ile genellikle potansiyel kontrollü olarak yapılmaktadır. Çoğu yalıtkan olan metal oksitlerde iletkenlik potansiyel uygulanması ile iletken toz arayüzeyinde meydana gelen non-stokiyometrik iletken fazın oluşumu ile gerçekleşmektedir. Üretimi üzerine en çok çalışılan yalıtkan titanyum dioksidin redüksiyonu akım verilmesi ile  $TiO_{2-x}$  non-stokiyometrik magnelli fazları ve oluşan düşük değerli oksitleri üzerinden ilerlemektedir. Zirkonyum da titanyum ile aynı geçiş grubu elementi olduğu için benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir.  $ZrO_2$   $TiO_2$ 'ye benzer iletken Magnelli fazlarına sahip değildir sadece yüksek sıcaklıklarda oluşan non-stokiyometrik  $ZrO_{2-x}$  iletken fazına sahiptir [58].

Mikroyapı kinetik araştırmaları redüksiyon hızının sadece elektrokimyasal reaksiyon veya difüzyona bağlı olmadığını kalsiyumlu ara bileşiklerinin oluşumuna da bağlı olduğunu göstermiştir.  $CaTiO_3$  oluşumu  $TiO_2$ 'nin  $CaCl_2$  içerisinde redüksiyon hız ve verimini önemli derecede arttırdığından elektroliz öncesinde  $CaO$  ve  $TiO_2$ 'nin karıştırılması ve yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi ile perovskit üretilip redüksiyon hızları arttırılmaya çalışılmaktadır [59].  $TiO_2$ 'nin redüksiyonu üzerine çalışmalar yapan Wang ve arkadaşları [60] sabit voltaj altında yaptıkları çalışmalar sonucunda  $TiO_2$ 'nin 2 adımda indirgendiğini ( $TiO_2 \rightarrow TiO \rightarrow Ti$ ) ileri sürmüşlerdir. Schwandt ve arkadaşları [61] ise yine sabit voltaj altında daha ayrıntılı yaptıkları çalışmalarda  $TiO_2$ 'nin 4 adımda redüklendiğini iddia etmişlerdir. İlk adımda  $TiO_2$ 'nin  $Ca^{2+}$  ile reaksiyona girerek düşük değerlikli oksitleri ve perovskitleri oluşturduğunu, daha sonra düşük değerlikli oksitlerin  $Ca^{2+}$  ile reaksiyon sonucu  $TiO$ 'yu oluşturduğunu ve yan ürün olarak perovskit oluştuğunu iddia etmişlerdir.  $TiO$  ve  $CaTiO_3$ 'ün reaksiyonu sonucunda düşük değerlikli kalsiyum titanat ( $CaTi_2O_4$ ) oluşmaktadır.  $Nb_2O_3$ 'ten potansiyostatik şartlarda gerçekleştirilen Nb üretiminde de titanyuma benzer şekilde redüksiyonun ilk aşamalarında kalsiyum niyobit ara bileşiklerinin oluştuğu ve

redüksiyonun bu bileşikler üzerinden gerçekleştiği tespit edilmiştir [62]. Xu ve arkadaşları [63] elektrolizin ilk aşamalarında oluşan kalsiyum niyobitlerin redüksiyonu hızlandırdığını belirtmektedirler. Tantalyumun elektro-deoksidasyonu da diğer çok değerlikli metallerin redüksiyonunda karşılaşılan kalsiyumlu arabileşikler ( $Ta_2O_5 \rightarrow CaTa_4O_{11} \rightarrow CaTa_2O_6 \rightarrow Ca_2Ta_2O_7 \rightarrow Ca_3(CaTa_2)O_9$ ) üzerinden gerçekleşmektedir [64]. Schwandt ve arkadaşları [65] kromun sadece 3+ ve 0 değerliklerinde olduğu ve  $Cr_2O_3$  metalizasyonun  $CaCr_2O_4$  ara bileşiği üzerinden gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Tozlar ve elektrolit arasında her zaman stabil arabileşikler oluşmamakta, tungsten oksitin redüksiyonu sırasında olduğu gibi uçucu (tungsten oksit-klorürler) bileşiklerde oluşabilmektedir. Tungsten oksitin redüksiyonu sırasında oluşan uçucu tungsten oksit-klorürler nedeniyle önemli oranda  $WO_3$  kaybı gerçekleşmektedir. Başlangıç malzemesi olarak  $CaWO_4$ 'ün kullanılması ile  $WO_2Cl_2$  oluşumu engellenmekte fakat  $CaWO_4$ 'ün  $CaCl_2$  içerisindeki yüksek çözünürlüğü  $CaWO_4$  toz ve pelet üzerinden çalışmayı kısıtlamaktadır. Düşük sıcaklıklarda ergiyen elektrolitler ( $CaCl_2-NaCl$ ) kullanılarak  $CaWO_4$  partiküllerinin çözünürlüğü düşürülebilmektedir [66][67].

Pelet haline getirilen tozların ergimiş tuz elektrolizi ile difüzyon kontrollü olarak gerçekleşen redüksiyonları çok uzun sürelerde gerçekleşmektedir.  $CaCl_2-CaO$  elektroliti kullanılarak 2,7 V sabit voltaj da yapılan deneylerde tantalyumun oksijen içeriği 6700 ppm'e ancak 8 saatte düşürülebilmektedir [64]. Krom oksitin elektro-redüksiyonu 2,8 V sabit hücre voltajında yapılmış ve 2 saatlik deney sonunda peletin iç bölgelerinde redüksiyonun gerçekleşmediği redüksiyon sonucunda kalan yapının kromit ağırlıklı olduğu anlaşılmıştır [68]. Zirkonyum oksitin ( $ZrO_2$ ) redüksiyonunda reaksiyon kinetiğindeki yavaşlıktan dolayı sabit voltaj altında  $ZrO_2$ 'nin tamamen Zr redüklenmesinin çok zor olduğu belirtilmektedir. Mohandas ve Fray [69] ise  $ZrO_2$ 'nin redüksiyonu üzerine yaptıkları çalışmalarda  $CaZrO_3$  gösterdiği yüksek elektriksel direnç ve pelet iç yapısındaki yoğun morfolojiden dolayı gerçekleşen yavaş reaksiyon kinetiğinden redüksiyonun bloke olduğunu tespit etmişlerdir. Niobyum oksitin ( $Nb_2O_3$ ) redüksiyonunu çalışan Yan ve arkadaşları 4 saat sonunda oksijen içeriğinin yaklaşık % 93'ünün giderebildiğini tespit etmişlerdir [62].

Ergimiş tuz elektrolizinde yüksek ergime sıcaklığına sahip bu tozlar elektro-redüksiyon sonucunda redüksiyon sıcaklığının sinterleme için yeterli olmaması nedeniyle genellikle toz formunda üretilmektedir. Redüksiyon sırasında oluşan

kalsiyumlu arabileşiklerin kirlilik oluşturmada asitlerle (HCl) ilave liç adımlarına ihtiyaç duyulabilmektedir [66][67].

### 2.3.2 Oksitli bileşiklerden alaşım üretimi

Ergimiş tuz elektrolizi ile metal bileşiklerinin içerdiği metalik olmayan bileşenlerin elektriksel potansiyel uygulanarak giderilmesi ile metallerin yanında alaşım ve intermetaliklerde üretilebilmektedir. Katotlar genellikle alaşım ve intermetalik bileşenlerini oluşturan metal oksit tozlarının karıştırılması, preslenmesi ve uygun sıcaklıkta sinterlenmesi ile hazırlanmaktadır. Hazırlanan peletlerin kompakt olmasından ziyade poröz olması istenmektedir, bu şekilde elektrolit malzemenin içine nüfuz ederek daha geniş temas alanı yaratmaktadır. Poröz yapıda oksijen atomlarının elektrot-elektrolit ara yüzeyine doğru kat edeceği difüzyon mesafesini kısaltmakta ve daha hızlı elektrodeoksidasyon gerçekleşmektedir. Özellikle farklı ergime sıcaklığı ve yoğunluklara sahip metallerden oluşan alaşımların geleneksel ergitme ile alaşım üretiminde segregasyon problemleri görülmekte ve tekrar tekrar ergitilmelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Konvansiyonel ergitme teknikleri ile üretimi mümkün olmayan birçok yeni alaşım ETE prosesleri ile homojenizasyon problemi olmadan üretilebilmektedir.

Niyobyum esaslı süper iletkenler NbTi ve Nb<sub>3</sub>Sn üretimi CaCl<sub>2</sub> içerisinde galvanodinamik şartlarda çalışılmış ve oksijen içeriği 4500 ppm'e kadar düşürülmüştür. Nb-Si [70], Nb-9Hf-Ti [70], Nb<sub>3</sub>Al ve Nb<sub>2</sub>Al [71] alaşımları CaCl<sub>2</sub> içerisinde elektro-deoksidasyon ile üretilen niyobyum alaşımlarıdır.

Birçok titanyum alaşımının ergimiş tuz elektrolizi ile üretimi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Homojen tane yapısına sahip Ti-10Mo, Ti-10W ve Ti-10V alaşımları TiO<sub>2</sub>'nin MoO<sub>2</sub> ve V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tozları ile karıştırılarak oluşturulan katot peletler üzerinden direkt redüksiyon ile üretilmektedir. WO<sub>3</sub> ile TiO<sub>2</sub>'nin sinterleme ile katı çözelti oluşturmadığı TiO<sub>2</sub>'nin redüksiyonu öncesinde WO<sub>3</sub>'ün WO<sub>2</sub>'ye redüklendiği ve WO<sub>2</sub>'nin TiO<sub>2</sub> ile katı çözelti oluşturarak homojen Ti-10W alaşımlarının üretimini mümkün kıldığı tespit edilmiştir [72]. Literatür verileri incelendiğinde Ferro-Titanyum ve diğer titanyum esaslı alaşımların üretimi de gerçekleştirilmiştir. Ma ve arkadaşları [73] doğal ilmenit (FeTiO<sub>3</sub>)'ten başlayarak TiFe alaşımı üretimini çalışmışlardır. Tan ve arkadaşları [74] aynı çalışmayı ilmenite ağırlıkça % 4,46 NiO ekleyerek tekrarlamışlar ve TiFe<sub>0,4</sub>Ni<sub>0,6</sub> alaşımını üretmişlerdir. Ti-6Al-4V [75], Ti-Si [76],

Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr [77], ve Ti-Zr [78] üzerinde çalışılmış diğer titanyum esaslı alaşımlardır.

Ergimiş tuz elektrolizi ile ağır nadir toprak elementlerinden metal üretimi üzerine çalışmalarda yapılmaktadır. Özellikle enerji ve manyetik uygulamalar için nadir toprak elementlerinin fonksiyonel intermetaliklerinin üretimi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Nadir toprak elementleri CaO'ten daha stabil olduğu için Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'den metallerinin üretimi katot üzerinde Ca birikimi ile gerçekleşmektedir [79]. TbFe<sub>2</sub> ve Tb<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> alaşımları 1200 °C'de sinterleme ile üretilen Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katı çözeltilerinin redüksiyonu sonucunda üretilmişlerdir. İlk olarak Fe'nin oluşumu ve arkasından Tb'nin oluşumu ile gerçekleşmektedir [80]. TbNi<sub>5</sub>'in üretimi TbFe<sub>2</sub>'ye benzer şekilde NiO ve Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> tozlarının karıştırılması, yüksek sıcaklıkta ön alaşımlandırılması ve üretilen katı oksit katotların redüklenmesi ile üretilmiştir. Proseste ilk olarak NiO redüksiyona uğrayarak Ni'yi oluşturmuş ve arkasından Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>'nin redüklenmesiyle alaşım üretilmiştir [81].

Hidrojen depolama uygulamalarında kullanılan CeNi<sub>5</sub> alaşımının NiO-CeO<sub>2</sub> oksitlerinden başlanarak üretimi ötektik NaCl-CaCl<sub>2</sub> elektroliti kullanılarak sabit 2,5 V voltaj değerinde yapılan deneylerde ilk olarak NiO'nun redüklenmesi ile Ni'nin oluştuğu, daha sonra CeOCl'nin redüksiyonu sonrasında CeNi<sub>5</sub> alaşımının oluştuğu görülmüştür [82]. Zaho ve arkadaşları [82] sabit 3,2 V hücre voltaj değerinde 800 °C CaCl<sub>2</sub> içerisinde CeNi<sub>5</sub> ve LaNi<sub>5</sub> intermetaliklerini üretmeyi başarmışlardır.

Ergimiş tuz elektrolizi ile şekil hafızalı alaşım üretimi de ilgi çeken konulardan olmuştur. NiO ve MnO<sub>2</sub>.Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> başlangıç tozlarından başlanarak sabit 3 V altında CaCl<sub>2</sub> içerisinde elektro-redüksiyon ile şekil hafızalı Ni<sub>2</sub>MnGa alaşımının üretimi yapılmıştır [83]. Nitinol alaşımları üzerinde de yapılan çalışmaların da olduğu görülmüştür. Chen ve arkadaşları [84] TiO<sub>2</sub> ve NiO tozlarının karışımı ve 1100 °C'de sinterlenmesi ile oluşan tek fazlı NiTiO<sub>3</sub> bileşiğinin sabit 3,1 V altında redüklenmesi ile Ni<sub>3</sub>Ti alaşımını üretmeyi başarmışlardır.

Mg-Ni alaşımı nikel esaslı alaşımların önemlilerindedir. NiO-MgO'in 1200 °C'de elektro-redüksiyonun ilk aşamasında nikel redüklenmiş, daha sonra MgO'nun redüksiyonu ile Mg-Ni alaşımı oluşmuştur. Önemli oranda MgO'nun elektrolit içerisinde çözüldüğü anlaşılmıştır. Nikelce zengin MgNi<sub>2</sub> intermetalığı 3,2 V sabit voltaj değerinde 900 °C'de CaCl<sub>2</sub>-NaCl elektroliti içerisinde üretilmiştir. 900 °C'de

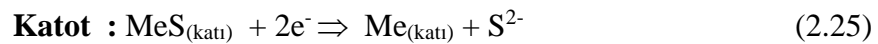
MgNi<sub>2</sub> intermetalliği sıvı halde olduğundan deneyler 700 °C'de yapılmıştır. Sadece tozların % 18'inin metalik faza dönüştüğü tespit edilmiştir [85].

### 2.3.3 Sülfürlü bileşiklerden metal üretimi

Demir dışı metal minerallerinin büyük çoğunluğunu sülfürlü mineraller sfalerit (ZnS), kalkozin (Cu<sub>2</sub>S), kalkopirit (CuFeS<sub>2</sub>), bornit (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), galen (PbS), molibdenit (MoS<sub>2</sub>), tungstenit (WS<sub>2</sub>) ve stibnit (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) oluşturmaktadır [6]. Sülfürlü cevherlerden metal üretiminde kullanılan mevcut metalürjik prosesler ilk yatırım maliyeti, işletme maliyeti ve sera gazı salınımı yüksek proseslerdir. Geleneksel yöntemlerle üretim esnasında çevreye salınan SO<sub>2</sub> ve karbo-termik redüksiyon sırasında ortaya çıkan CO<sub>2</sub> büyük çevresel problemlere neden olmaktadır [6]. Artan çevresel kısıtlamalar ve pahalı SO<sub>2</sub> tutma sistemleri sürdürülebilir metal üretimi için araştırmacıları çevresel ve ekonomik yöntemlerin geliştirilmesine sevk etmektedir. Metal üretimi ile birlikte elementel formda stabil sülfür kazanımını sağlayan sistemlerin geliştirilmesi çevre ve ekonomi için çok önemlidir. Metal sülfür bileşiklerinden metal üretiminde SO<sub>2</sub> salınımını engellemek amacı ile metal sülfürden direkt metal ve elementel sülfür üretimi için en çok üzerinde durulan yöntemler hidrometalürjik ve elektrokimyasal liç metodudur. Hidrometalürjik liç yönteminde çok fazla asit harcanması, sülfürün H<sub>2</sub>S oluşturması elementel sülfür eldesi için oksidana ihtiyaç duyulması nedeni ile pirometalürjik üretimin yerini alacak aşamaya henüz ulaşamamıştır.

Düşük teorik enerji gereksinimi nedeniyle sülfürlü cevherlerden elektrokimyasal yöntemlerle metal üretimi ticari olarak uzun yıllar ilgi odağı olmuştur. Birçok metal sülfürün teorik parçalanma voltajı metal klorür ve metal oksitlerinden oldukça düşüktür [87].

Sülfürlü bileşiklerin elektro-redüksiyonunda anot ve katotta reaksiyonlar aşağıda verildiği şekilde gerçekleşmektedir.



Oksitli bileşiklerin redüksiyonunda anotta CO, CO<sub>2</sub> salınımına olanak veren grafit anot sülfürlü bileşiklerin elektrolizinde inert davranması önemli bir teknik problemi ortadan kaldırmaktadır [86].

Sülfürlü bileşiklerin ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile üretilmesi durumunda [87];

- Geleneksel proseslerin en büyük problemi olan CO<sub>2</sub>, CO ve SO<sub>2</sub> emisyonu ortadan kalkmakta,
- Enerji tüketimi önemli derecede düşmekte,
- Yatırım ve işletme maliyetleri düşmekte,
- Tek adımda gerçekleşen bir proses olması dolayısıyla metal kazanım verimi artmakta,
- Temiz sürdürülebilir metal üretimi,

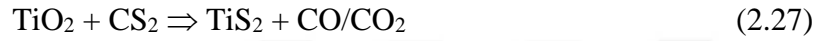
gerçekleşmektedir.

Geçiş metallerinin sülfürlü bileşikleri ergimiş halde çok yüksek elektronik iletkenliğe sahip olduğundan sadece saf sülfürlü bileşiklerinden elektroliz ile üretilmemektedirler. Elektroliz sırasında akım verimini düşüren, çok fazla enerji tüketimine neden olan kısa devre problemleri yaşanmaktadır. Bu problem ergimiş metal sülfürlerin iyonik ergiyikler ile karıştırılması ile oluşturulan elektrolitler üzerinden elektrolizinin yapılması ile aşılmaya çalışılmaktadır [88].

Sülfürlü minerali bulunmayan metallerin, oksitli minerallerinin sülfürlenmesi sonucu oluşturulan sülfürlü bileşiklerinin parçalanma voltajı oksitli bileşiklerinden düşük olmasından dolayı sülfürlü bileşikleri üzerinden üretilmelerine yönelik çalışmalar da yapılmaktadır. Alüminyum, titanyum ve vanadyumun oksitli bileşiklerin sülfürlenmesi sonucu elde edilen sülfürlü bileşiklerinden ergimiş tuz elektrolizi ile redüksiyonları üzerine çalışmalar yapıldığı görülmüştür [89][90][91].

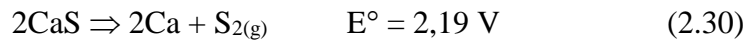
Alüminyum üretimi konvansiyonel olarak Bayer prosesi ile boksitten üretilen yüksek saflıktaki alüminanın kriyolit içerisinde çözündürülmesi ve elektrolizi ile üretilmektedir. Konvansiyonel alüminyum üretimi 1 kg alüminyum üretimi için harcanan yaklaşık 14 kWh enerji nedeni ile enerji yoğun bir prosestir. Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve AlCl<sub>3</sub>'den daha düşük teorik parçalanma voltajına sahiptir. Hücre dizaynı ve elektrolit kompozisyonu ayarlanarak enerji tüketimi 8,41 kWh/kg Al'ye kadar düşürülebilmektedir [89]. Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'den Al üretimi için alkali metal klorürler ve toprak alkali metal klorürler (MgCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl ve MgCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub>) kullanarak 750 °C'de, 0,2-1,2 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında yapılan deneylerde % 75–85 akım verimi ile Al üretiminin mümkün olduğu belirtilmektedir [92].

Titanyum, Kroll prosesi ile  $TiO_2$ 'nin klorinasyonu ile üretilen  $TiCl_4$ 'den magnezyum ile metalotermik redüksiyonu ile üretilmektedir. Elektrokimyasal titanyum üretimi farklı titanyum bileşikleri üzerinden yıllardır çalışılmaktadır. Titanyum içerisinde çözülmüş oksijeni gidermek, oksijenin titanyuma olan yüksek afinitesi nedeniyle çok zor gerçekleşmektedir. OS prosesinin mucidi Suzuki  $TiS_2$ 'nin  $TiO_2$ 'den elektrokimyasal olarak daha kolay redüklendiğini görmüş ve bunun üzerine çalışmalar yapmıştır. İlk olarak güçlü bir sülfürleme ajanı olan  $CS_2$  ile  $TiO_2$  sülfürlenerek  $TiS_2$  elde edilmiş ve üretilen  $TiS_2$   $CaCl_2$ - $CaS$  (0,5 mol %) elektroliti içerisinde  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sabit 3 V hücre voltajı uygulanarak redüklenmiştir. Sülfürleme ve elektrokimyasal redüksiyon reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



$CaS$ 'ın parçalanma voltajı  $CaCl_2$ 'den daha düşük olduğu için  $Cl_{2(g)}$  emisyonu olmaksızın titanyum üretimi gerçekleştirilebilmektedir [90].

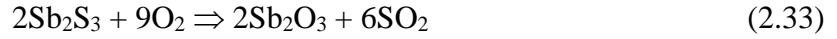
Vanadyum yüksek mukavemet ve sertlik istenen çeliklerin üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Vanadyum üretimi konvansiyonel olarak vanadyum oksitin alüminyum ile alümina termik reaksiyonu ile üretilmektedir. Titanyumda olduğu gibi vanadyumun da oksijen çözünürlüğü ve afinitesi sülfüre göre çok yüksek ve giderilmesi oldukça zordur. Bu nedenle titanyumun  $TiS_2$  üzerinden üretiminde olduğu gibi  $V_2O_5$ 'in  $CS_2$  ile sülfürlenmesi ile elde edilen  $V_2S_3$ 'ten elektrokimyasal vanadyum üretimi,  $CaCl_2$ - $CaS$  elektroliti kullanılarak  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $CaS$ 'ın parçalanma voltajı üzerinde  $CaCl_2$ 'nin parçalanma voltajı altında çalışılmıştır [91].



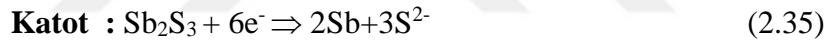
Elektrolitteki  $CaS$  konsantrasyonunun artışı ile akım yükselirken, üründeki sülfür miktarının da arttığı görülmüştür. OS prosesi  $V_3S_4$ 'ün redüksiyonunda elde edilen vanadyumdaki sülfür miktarının yaklaşık 60 dk'da 200 ppm seviyelerine kadar düşürüldüğü görülmüştür.

Konvansiyonel üretim minerali sülfürlü bileşikler olan bakır, antimon, molibden, çinko, kurşun ve tungsten gibi metallerin ergimiş tuz elektrolizi ile üretimine yönelik çalışmalar çok uzun süredir yapılmaktadır.

Antimon, stibnit ( $Sb_2S_3$ ) mineralinin 350-450 °C sıcaklıkta reverber fırınlarında oksitlenmesi ve oluşan antimon oksitin karbotermik redüksiyonu sonucu 2 aşamada üretilmektedir [93].



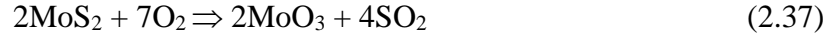
Antimon üretiminde  $SO_2$  ve  $CO_2$  emisyonuna izin vermeyen, metalik antimon ve elementel sülfürün eş zamanlı üretimi için ergimiş tuz elektrolizi ile üretimi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır.  $Sb_2S_3$ 'ün elektrokimyasal redüksiyonunda ortaya çıkan en önemli problemler;  $Sb_2S_3$ 'ün yarı iletken olması nedeniyle gösterdiği yüksek elektronik iletkenlik [94] ve antimon sülfürün yüksek antimon çözünürlüğü nedeniyle akım verimlerinin düşük gerçekleşmesidir. Antimon sülfürün elektrokimyasal redüksiyonunda gerçekleşen anot ve katot reaksiyonları aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.



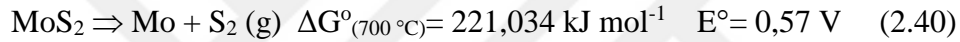
Sadoway ve arkadaşları [95]  $Sb_2S_3$ 'ün redüksiyonu için NaCl–KCl– $Na_2S$  elektroliti kullanarak 700 °C'de 500 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda yaptıkları deneylerde hammaddenin azalması ile katot potansiyelinin negatif değerlere ötelendiğini ve hücre voltajının arttığını tespit etmişlerdir. 500 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda akım veriminin % 88, enerji tüketiminin ise 1,5 kWh/ kg Sb olduğunu belirtmişlerdir.

Molibden de antimona benzer şekilde sülfürlü bileşiklerinin oksidasyonu ve oksitli bileşiklerinin ikinci bir proses ile redüksiyonu ile üretilmektedir. Molibden ve alaşımları çok yüksek sıcaklıklara ve aşırı korozif ortamlara karşı koyabilme özelliklerine sahip olduğundan birçok yapısal malzemede kullanılmaktadır. MoTi(Zr), MoRe ve MoW alaşımları yüksek sıcaklıklarda yüksek sertlik ve dayanım gösterebilen molibden alaşımlarından bazılarıdır. Molibden üretimi,  $MoS_2$ 'nin 700 °C kalsinasyonu

ile MoO<sub>3</sub> üretimi ve MoO<sub>3</sub>'ün hidrojen veya alüminyum ile termal redüksiyonundan oluşan 2 aşama sonucunda üretilmektedir [96].



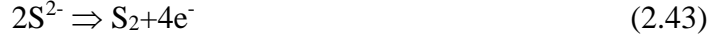
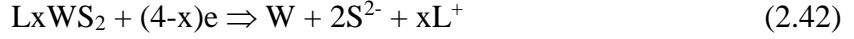
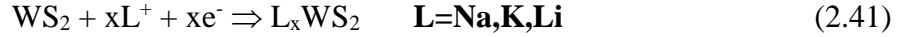
Molibdenin, klasik molibden üretim proseslerinin neden olduğu yüksek SO<sub>2</sub> emisyonu nedeniyle daha basit ve çevresel prosesler ile üretilmesi istenmektedir. Yüksek SO<sub>2</sub> emisyonunun yanında diğer önemli bir nokta da H<sub>2</sub> ve Al'nin oldukça pahalı olmasıdır. Elektrokimyasal yöntemlerle metal ve sülfürün eş zamanlı olarak düşük enerji tüketimi ile üretilmesi, sülfürlü bileşiklerin elektrokimyasal redüksiyonu üzerine yapılan çalışmaları arttırmıştır. MoS<sub>2</sub>'nin 700 °C'de teorik parçalanma voltajı sadece 0,57 V'tur.



Teknik kalite MoS<sub>2</sub>'den elektroliz yoluyla molibden üretimi ilk defa Mukherjee ve Gupta [97] tarafından önerilmiştir. Proses KCl-K<sub>3</sub>MoCl<sub>6</sub> elektroliti içerisinde, MoS<sub>2</sub>'nin karbon ile karıştırılarak oluşturulan anotların elektrokimyasal olarak çözündürülmesi esasına dayanmaktadır. Galvanostatik olarak 1,5 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu, 900 °C sıcaklık şartlarında yapılan çalışmada hücre voltajının 0,7-0,8 V, akım veriminin ise % 50 olarak gerçekleştiği görülmüştür. Chen ve arkadaşları [98] ise MoS<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal redüksiyonunu potansiyostatik şartlarda, 900 °C'de CaCl<sub>2</sub> elektroliti kullanarak çalışmışlardır. Sabit 2,2 V hücre voltajında 2 saat yapılan elektroliz sonucunda akım verimi % 96 olurken, hücre voltajı 3,0 V'a yükseltip süre 6 saate uzatıldığında akım verimi % 38'lere düşmüştür. KCl-NaCl elektroliti kullanılarak yapılan bir çalışmada ise 2,7 V hücre voltajında, 2 saatlik deney sonunda akım verimi % 92, metal kazanım verimi % 94 ve enerji tüketiminin 2,07 kWh/kg-Mo olduğu tespit edilmiştir [99].

Tungsten sülfürlü bileşiklerinden çok aşamalı işlemler sonucunda üretilmektedir. Tungstenin tek aşamada sera gazı emisyonu olmadan ergimiş tuz elektrolizi ile üretimi Chen ve arkadaşları [100] tarafından araştırılmıştır. Katı WS<sub>2</sub> peletleri, ötektik NaCl-KCl elektroliti kullanılarak 700 °C'de 1,6-2,7 V şartlarında elektroliz edilmiş ve 30 dk. gibi kısa bir sürede tungsten ve elementel sülfürün üretildiği görülmüştür. Anot

olarak sülfüre karşı inert davranan grafit kullanılan çalışmada WS<sub>2</sub> redüksiyon mekanizması aşağıdaki gibi açıklanmaktadır;



Bakır, konvansiyonel üretimi sülfürlü cevherleri üzerinden çok aşamalı işlemler sonucunda gerçekleştirilen bir metaldir. Sülfürlü bakır cevherlerinin yüksek elektronik iletkenliğe sahip saf hallerinin ergitilmesi ve elektroliz edilmesi sistemde kısa devre oluşması nedeniyle mümkün değildir. Hücreye, elektronik iletkenliği azaltacak, iyonik iletkenliği arttıracak katkıları eklenerek elektroliz ile üretilmeye çalışılmaktadır. Kalkozinin (Cu<sub>2</sub>S) elektroliz ile üretim çalışmalarında elektronik iletkenliğini düşürmek için önemli oranda CuCl eklendiği bilinmektedir. Cu<sub>2</sub>S-CuCl karışımında Cu<sub>2</sub>S oranı % 30'a kadar arttırıldığında karışımın iyonik karakterli olduğu kısa devre oluşmadığı belirtilmektedir [101]. Cu<sub>2</sub>S ve Cu<sub>2</sub>S/FeS tozları pelet haline getirilerek redüksiyonları incelenmiş, akım veriminin Cu<sub>2</sub>S'in redüksiyonunda % 32, Cu<sub>2</sub>S-FeS'in birlikte redüksiyonunda ise % 23 olarak gerçekleştiği görülmüştür [102]. Klorür esaslı elektrolitlerin parçalanma voltajları galvanostatik çalışmayı sınırlandırdığından çalışmaların potansiyostatik şartlarda yapıldığı görülmektedir. Halojenür esaslı elektrolit yerine Cu<sub>2</sub>S+BaS elektroliti kullanılarak bakırın ergime noktası üzerinde 1105 °C'de yapılan çalışmada yüksek akım yoğunluklarında çalışmanın mümkün olduğu belirtilmiştir. Bakırın ergime noktası üzerinde çalışılması dendritik büyüme nedeniyle karşılaşılan problemleri ortadan kaldırmaktadır. Yüksek sıcaklıkta galvanostatik şartlarda çalışma birçok problemi ortadan kaldırmış fakat akım veriminin istenilen seviyelere yükseltilemediği ve % 28'de kaldığı görülmüştür [103]. BaS-Cu<sub>2</sub>S ergiyiğine nadir toprak metal sülfürleri (La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) eklenip sıcaklık arttırıldığında (1227 °C) akım veriminin % 59'a yükseldiği görülmüştür [104].



### 3. GÖREV TANIMI

Bakır örneği ele alındığında üretimin % 80'i sülfürlü bakır cevherlerinin pirometalurjik işlenmesi ile % 20'si ise oksitli cevherlerden liç/solvent ekstraksiyon/ elektrokazanım prosesleri ile üretilmektedir. Sülfürlü cevherlerden metal üretiminde kullanılan mevcut metalürjik prosesler yatırım maliyeti, işletme maliyeti ve sera gazı salınımı (SO<sub>2</sub>, CO<sub>x</sub>) yüksek proseslerdir. Metal sülfür bileşiklerinden metal üretiminde SO<sub>2</sub> salınımını engellemek amacı ile metal sülfürden direkt metal ve elementel sülfür üretiminin ergimiş tuz elektrolizi ile mümkün olduğu çok uzun zamandır bilinmektedir. Diğer taraftan büyük üretim tesisi kurulumu için yeterli olmayan küçük ölçekli madenlerin, kaplama atık sularından çöktürme ile elde edilen oksitli/sülfürlü metal bileşiklerinin, yerinde, düşük maliyetle, çevresel olarak elektrokimyasal redüksiyon yöntemi ile üretilmesi için ergimiş tuz elektrolizi gelecek yıllar açısından umut vadetmektedir.

Bu çalışmada mevcut ergimiş tuz elektroliz prosesleri incelenerek özellikle bakır ve alaşımları için tek adımda üretime izin veren çevresel bir ergimiş tuz elektroliz prosesinin geliştirilmesi,

örnek metal olarak seçilen bakırın, yüksek sıcaklık metalleri ile alaşımlarının mümkün ise tek adımda bileşiklerinden hareketle eldesi,

ergimiş tuz elektrolizi ile tek adımda ikinci bir ergitme adımına ihtiyaç duyulmadan doğrudan metal ve/veya alaşımın üretilmesine yönelik yeni bir tekniğin geliştirilme olanaklarına ulaşmak üzere,

- Sülfürlü bileşiklerden metal üretimi amacıyla; Cu<sub>2</sub>S'in boraks elektroliti içerisindeki redüksiyon mekanizmasının muhtemel reaksiyonlar ışığında tanımlanması, akım yoğunluğu, deney süresi vb. parametrelerin akım verimi ve bakır kazanım verimi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi,
- Sülfürlü bileşiklerden alaşım üretimi amacıyla; Cu<sub>2</sub>S/NiS'in elektrolit içerisindeki redüksiyon mekanizmasının çevrimsel voltametri tekniği

kullanılarak açıklanması ve galvanodinamik/galvanostatik şartlarda CuNi alaşım üretimi,

- Oksitli bileşiklerden bakır alaşımları üretimi için oksitli bileşiklerin  $\text{CaCl}_2$  içerisindeki redüksiyon mekanizmalarının çevrimsel voltametri kullanılarak çıkartılması ve farklı bakır alaşımlarının üretimi görev tanımı olarak belirlenmiştir.



#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar öncelikle konvansiyonel yöntemlerle üretim yapan merkezlere uzak, büyük üretim tesisi kurulumu için yeterli olmayan küçük ölçekli madenlerin, kaplama atık sularından çöktürme ile elde edilen oksitli/sülfürlü metal bileşiklerinin, düşük maliyetle ve çevresel olarak elektrokimyasal redüksiyon yöntemi ile yerinde üretilmesini sağlamak hedefi ile ergimiş tuz elektrolizi uygulama olanaklarını araştırmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Diğer taraftan özellikle alaşım sentezinde ihtiyaç duyulan üretimi zor ve pahalı olan alaşımlardan örnekler seçilerek gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalar, sülfürlü bileşiklerden metal üretimi, sülfürlü bileşiklerden alaşım üretimi ve oksitli bileşiklerden alaşım üretimi olmak üzere üç ana başlık altında yürütülmüştür. Sülfürlü bileşiklerden metal üretimi bakır sülfür ( $Cu_2S$ )'den boraks elektroliti içerisinde bakır üretilerek gerçekleştirilmiştir. Sülfürlü bileşiklerden alaşım üretimi ise bakır sülfür ( $Cu_2S$ ) ve nikel sülfür ( $NiS$ ) bileşiklerinden bakır-nikel ( $CuNi$ ) alaşımını üretilerek gerçekleştirilmiştir.

Sülfürlü bileşiklerden sonra oksitli bileşiklerden bakır alaşımları üretiminde bakır, nikel, silisyum ve kobaltın oksitli bileşikleri kullanılarak ikili ( $CuNi$ ,  $CuSi$ ,  $CuCo$ ) ve üçlü ( $CuNiSi$  ve  $CuNiCo$ ) bakır alaşımları üretilmiştir. Deneysel çalışmalarda enerji verimini maksimize etmek ve/veya ideal çalışma koşullarını sağlamak üzere farklı elektrolit bileşimleri ile çalışılmış ve ürün sentezlerinde gerçekleşen ana ve ara reaksiyonlar elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri ile desteklenmiştir.

##### 4.1 Deneylerin Yapılışı ve Kullanılan Malzemeler

Deney koşulları kullanılan hammaddeler, üretilecek malzemeler, çevreye etkileri ve malzemelerin endüstriyel üretim şartları göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Çalışma sıcaklığı, bakır ve alaşımlarının son ürüne kolay dönüştürülebilmesi, sürekli üretimde sonuçların direkt kullanılması dikkate alınarak bakırın ergime sıcaklığı üzerinde  $1200\text{ }^{\circ}C$  olarak belirlenmiştir.

İlk grup deneyler bakır sülfürden (bakır üretiminde istenmeyen bileşik oluşturmadığından) boraks elektroliti içerisinde galvanostatik şartlarda yapılmıştır.

İkinci grup sülfürlü bileşiklerden alaşım üretim deneylerinde nikelin bor ile borür bileşiği oluşturmasından dolayı elektrolit değiştirilerek kalsiyum klorür elektroliti ile çalışılarak temel reaksiyonların, faktörlerin belirlenmesinde galvanostatik ve potansiyostatik şartlar kullanılmıştır. Ayrıca reaksiyon mekanizmaları çevrimsel voltametri ile incelenmiş ve olası redüksiyon mekanizmalarının tanımlanmasına çalışılmıştır.

Üçüncü grup deneyler ilk grup deneylerde elde edilen tecrübeler ışığında kalsiyum klorür elektrolit kullanılarak 1200 °C sıcaklıkta, potansiyostatik şartlarda, oksitli bileşiklerden farklı bakır alaşımlarının üretim koşullarının belirlenmesine çalışılmıştır.

Deneyler esnasında, elektrolit sıcaklığı içerden (pota gövdesinden) K-tipi termokupl ve elektrolit yüzeyinden lazer termometre vasıtasıyla ölçülmüştür. Elektrokimyasal metal/alaşım üretim deneyleri ve karakterizasyonu esnasında kullanılan cihazlar marka ve modelleri ile beraber Çizelge 4.1 de özetlenmiştir.

**Çizelge 4.1 : Kullanılan cihazların marka ve modelleri.**

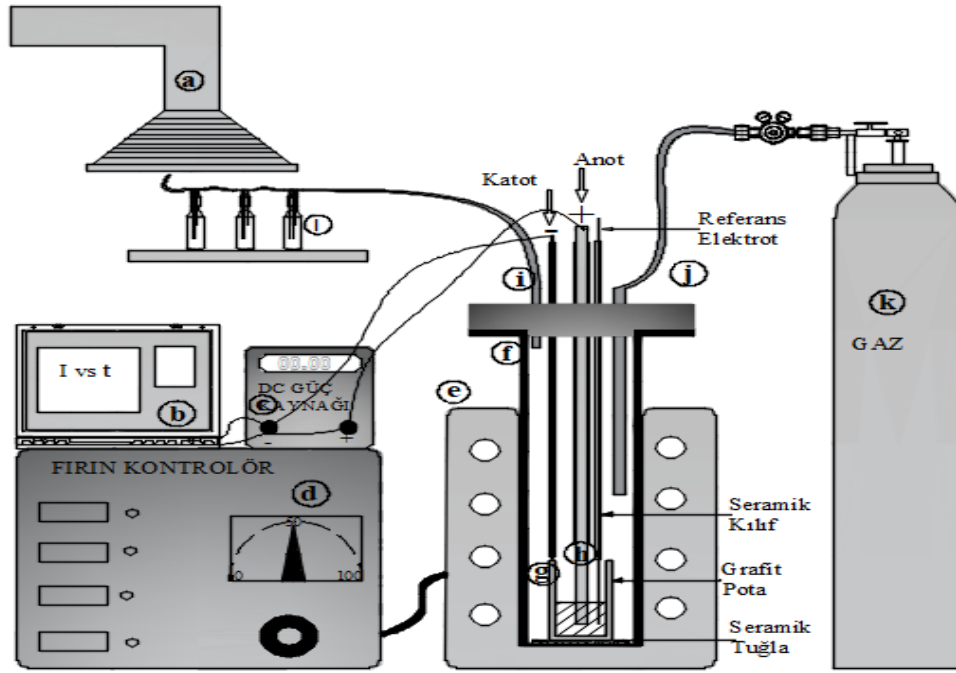
<b>Cihaz</b>	<b>Marka / Model</b>
Orta Frekanslı İndüksiyon Fırını	Redüksiyon deneylerinde Reterm
Elektrik Direnç Fırın	CV Analizlerinde -
Doğru Akım Kaynağı	Agilent 6683A (32V/160A) İnstek PSS-2005 ± 0,001 A)
Data Toplama Sistemi - Yazılım	Coda Locomotive
Işık Mikroskop	Olympus TGH – BH2
Lazer Termometre	Raytek (± 1 °C)
X-ışınları	Philips Xpert2
Taramalı elektron mikroskobu	JSM-7000F Model Field Emission SEM ve Oxford instrument INCA x-sight EDS ünitesi

Üretilen numuneler su ve alkol ile yıkanıp 105 °C’de kurutulduktan sonra klasik metalografik işlemlere tabi tutulmuş, mikro yapıları ışık mikroskop ve taramalı

elektron mikroskobu (SEM) ile, içerdiği fazlar ise XRD ve SEM-EDS kullanılarak incelenmiştir.

#### 4.2 Elektrokimyasal Redüksiyon Deneyleri

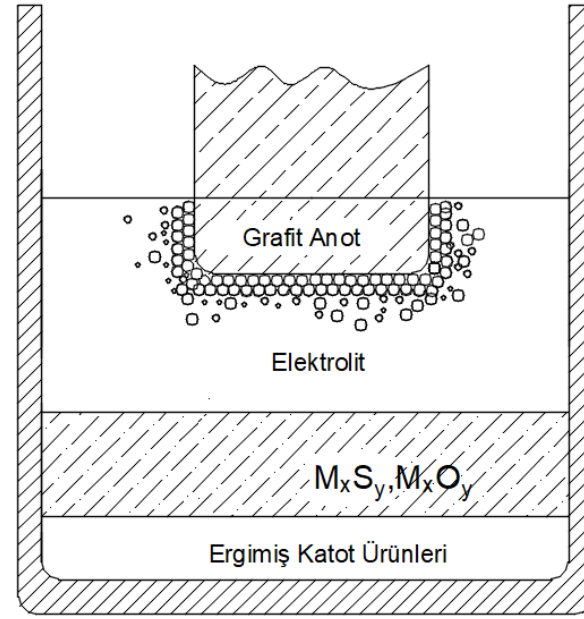
Elektrokimyasal redüksiyon deneyleri, klasik iki elektrotlu sistem kullanılarak galvanostatik ve potansiyostatik şartlar altında yapılmıştır. Deneylerde hücre olarak iç çapı 45 mm, yüksekliği 100 mm olan seramik kılıflı grafit pota kullanılmıştır. Grafit pota polarize edilerek aynı zamanda katot görevi görmesi sağlanmıştır. Anot olarak 16 mm çapında grafit çubuk kullanılmıştır. Deneylerde ısıtma 50 kHz frekansa sahip 30 kW gücünde orta frekanslı induksiyon fırını (50 kHz, 40 A) ile sağlanmıştır. Elektrokimyasal redüksiyon deneylerinde kullanılan deney düzeneği şekil 4.1’de verilmiştir. Galvanostatik deneylerde hücre voltajı, potansiyostatik deneylerde ise akım, veri toplama cihazları ile izlenerek kaydedilmiştir.



**Şekil 4.1 :** ETE deneylerinde kullanılan deney düzeneğinin şematik çizimi (a – Çeker Ocak, b – veri toplama cihazı, c – DC güç kaynağı, d –Fırın kontrolörü, e – induksiyon fırını, f – alümina reaktör, g – grafit pota(katot), h – grafit çubuk(anot), i – gaz çıkışı, j – gaz girişi, k – gaz tüpü, l – gaz yıkama şişeleri).

Alümina reaktör içerisine yerleştirilen hücrenin şematik çizimi ve fazların hücre içinde konumlanmaları şekil 4.2’de verilmiştir. Katot ve anot konumu özellikle iletken/yarı iletken hammaddelerle çalışırken kısa devre oluşmaması için çok önemlidir.

Hammaddelerin yoğunluklarına göre konumları hesaba katılarak anot konumu her deney için pota dibinden 20 mm yukarıda olacak şekilde sabit tutulmuştur.



**Şekil 4.2 :** ETE deneylerinde kullanılan reaksiyon hücresi.

### Sülfürlü Bileşiklerden Bakır Üretimi

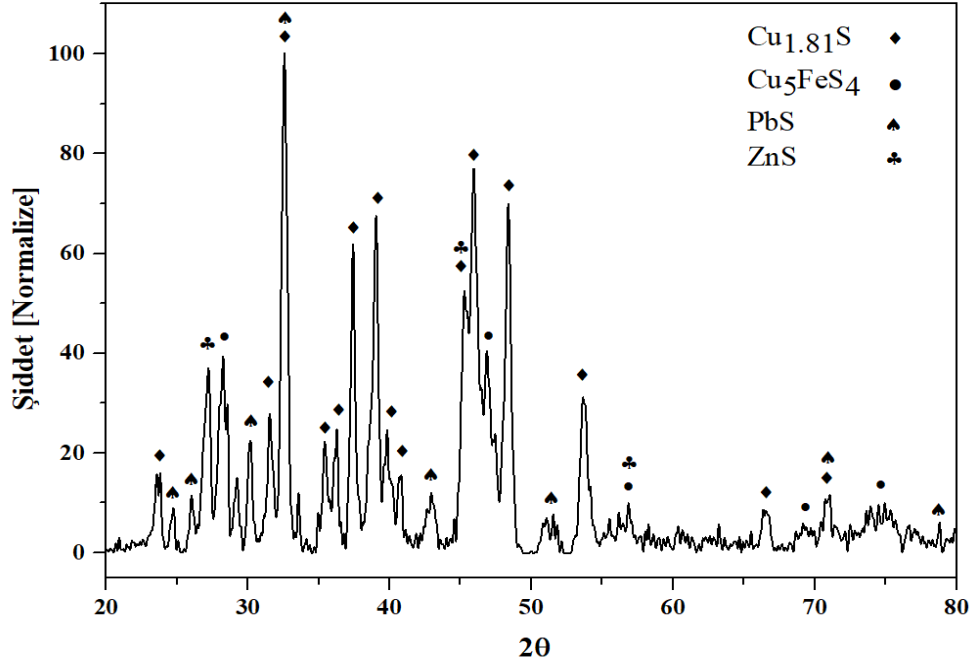
Sülfürlü bileşiklerden elektrokimyasal redüksiyon yöntemi ile metal üretimi amacıyla bakır sülfürden ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) bakır üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneyler elektrokimyasal redüksiyon deneyleri başlığı altında ayrıntılı açıklanan deney düzeneğinde yapılmıştır.

Kullanılan malzemeler ve özellikleri çizelge 4.2’de verilmiştir. Bakır sülfür kaynağı olarak kullanılan teknik kalite beyaz mat, Karadeniz Bakır İşletmesinin (KBİ) ürünüdür ve bir miktar kurşun, çinko, demir de içermektedir. Beyaz matın kimyasal bileşimi çizelge 4.2’de, XRD difraktogramı ve içerdiği fazlar şekil 4.3’de verilmiştir. Bu yapısı ile direkt olarak farklı  $\text{MeS}$ ’lerin ortak redüksiyonunu temsil ettiğinden dolayı seçim, teknik/analitik  $\text{Cu}_2\text{S}$  yerine bilinçli olarak yapılmıştır.

**Çizelge 4.2 :**  $\text{Cu}_2\text{S}$ ’den Cu üretiminde kullanılan malzemeler.

Malzeme	Bileşim/Özellik
Kalkozin [ $\text{Cu}_2\text{S}$ ( $T_{\text{erg}} = 1130^\circ\text{C}$ )]	% 77,65 Cu, % 1,19 Pb, % 1,37 Zn, % 2,41 Fe, % bal. S
Boraks [ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ( $T_{\text{erg}} = 743^\circ\text{C}$ )]	Teknik kalite

Sülfürlü bileşiklerden metal üretim deneylerinde elektrolit olarak çevresel ve geri dönüşüm olanakları dikkate alınarak boraks kullanılmıştır. Boraksın parçalanması sonucunda herhangi bir zehirli gazın çıkmaması, katotta redüklenen bor ve sodyum ile bakırın alaşım oluşturmaması ve elektrolit ana bileşenlerinin olası katodik reaksiyon ürünlerinin de bakırdan daha bazik karakterli olmaları nedeni ile kimyasal redükthan olarak işlev görecekları dikkate alınmıştır. Diğer taraftan elektroliz koşullarında stabil davranan boraks elektrolitinin kullanımında çalışma akımı ve voltajı sınırlaması yoktur. Elektrolit kaynaklı voltaj sınırlamasının olmaması nedeniyle bakır sülfürden, bakır üretim deneyleri galvanostatik şartlarda yapılmıştır. Elektrolit miktarı/ $\text{Cu}_2\text{S}$  tüm deneylerde sabit tutulmuştur. Üretilen bakır ve redüksiyonu yapılan  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in ergime sıcaklıkları göz önünde bulundurularak çalışma sıcaklığı  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3 : KBI'nden temin edilen  $\text{Cu}_2\text{S}$  (beyaz mat)'e ait XRD spektrumu.

### Sülfürlü Bileşiklerden Bakır Alaşımları Üretimi

Sülfürlü bileşiklerden alaşım üretiminde bakır sülfür ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ve nikel sülfür ( $\text{NiS}$ ) bileşikleri kullanılarak  $\text{CuNi}$  alaşımları üretilmiştir. Alaşım üretimi elektrokimyasal üretim deneyleri başlığı altında ayrıntılı açıklanan deney düzeneği kullanılarak yapılmıştır. Deneylerde kullanılan malzemeler ve özellikleri çizelge 4.3'de verilmiştir.

Nikelin boraksın parçalanması sonucu üretilen bor ile  $\text{Ni}_x\text{B}$  oluşturmamasından dolayı, elektrolit olarak bakır sülfürden bakır üretiminde kullanılan boraks yerine yüksek

sıcaklıklardaki düşük buhar basıncı ve stabil davranışı nedeniyle kalsiyum klorür kullanılmıştır. Farklı CuNi alaşımları, gerçekleşen elektrokimyasal/kimyasal reaksiyonlar incelenerek galvanostatik ve potansiyostatik şartlarda 1200 °C sıcaklıkta üretilmiştir.

**Çizelge 4.3 :** Cu<sub>2</sub>S ve NiS'den CuNi üretiminde kullanılan malzemeler.

Malzeme	Form	Özellik
Cu <sub>2</sub> S (T <sub>erg</sub> =1130 °C)	Toz	Teknik kalite
NiS (T <sub>erg</sub> = 797 °C)	Toz	Teknik kalite
CaCl <sub>2</sub> (T <sub>erg</sub> =772 °C)	Toz	Teknik kalite

### Oksitli Bileşiklerden Bakır Alaşımları Üretimi

Oksitli bileşiklerden elektrokimyasal redüksiyon yöntemi ile bakır alaşımları üretiminde hedeflenen alaşımı oluşturan elementlerin boraksın parçalanması ile oluşan bor ile borür oluşturması nedeni ile kalsiyum klorür içerisinde potansiyostatik şartlarda gerçekleştirilmiştir. Oksitli bileşiklerden başlayarak ikili CuNi, CuSi, CuCo ve üçlü CuNiSi, CuNiCo bakır alaşımları üretimi 1200 °C reaksiyon sıcaklığında yapılmıştır. Alaşım üretiminde kullanılan malzemeler ve özellikleri çizelge 4.4'de verilmiştir.

**Çizelge 4.4 :** Bakır alaşımları üretiminde kullanılan hammaddeler.

Malzeme	Ergime Noktası [°C]	Özellik
CuO	1,326 °C	Analitik Kalite
NiO	1,955 °C	Analitik Kalite
SiO <sub>2</sub>	1,710 °C	Analitik Kalite
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	895 °C	Analitik Kalite
CaCl <sub>2</sub>	772 °C	Teknik kalite

Kalsiyum klorür elektroliti içerisinde elektrokimyasal redüksiyonları yapılacak hammaddelerin parçalanma voltajlarının elektrolitin parçalanma voltajından düşük olması gerekmektedir. Çizelge 4.5'te kullanılan hammaddelerin teorik parçalanma voltajları verilmiştir.

**Çizelge 4.5 :** CaCl<sub>2</sub>, CuO, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>'ye ait Gibbs Serbest Enerji değişimi ve teorik parçalanma voltaj değerleri [1200 °C].

Reaksiyon	$\Delta G^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	Teorik Parçalanma Voltajı / V
$\text{CaCl}_2 \Rightarrow \text{Ca} + \text{Cl}_{2(\text{g})}$	588.414	-3,05
$\text{CuO} \Rightarrow \text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})}$	26.191	-0,13
$\text{NiO} \Rightarrow \text{Ni} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})}$	107.878	-0,56
$\text{CoO} \Rightarrow \text{Co} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})}$	130.471	-0,67
$\text{SiO}_2 \Rightarrow \text{Si} + \text{O}_{2(\text{g})}$	649.130	-1,68

### 4.3 Çevrimsel Voltametri (CV) Deneyleri

Galvonostatik koşullarda gerçekleştirilen elektroliz, metal oksit/sülfür redüksiyonunu sağlamakta fakat elektrot prosesleri hakkında yeterli bilgi vermemektedir. Bu nedenle oksit/sülfür redüksiyonu katot üzerinde gerçekleşen elektrot reaksiyonları çevrimsel voltametri kullanılarak belirlenmiştir. CV özellikle deneysel olarak sülfürlü/oksitli bileşiklerden alaşım üretiminde, bileşiklerin redüksiyon potansiyellerinin tayini ve kalsiyum klorür elektrolitin parçalanma voltajının belirlenmesinde kullanılmıştır.

Çevrimsel voltametri deneyleri için kullanılan standart 3 elektrotlu sistem, yüksek sıcaklık için uyarlanmıştır. Hücre olarak elektrokimyasal redüksiyon deneylerinde kullanılan grafit pota kullanılmıştır. CV deneylerinde indüktif akımlardan etkilenmemek adına ısıtma rezistans dirençli elektrik fırını ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak 1 mm çapında 10 mm uzunluğunda tungsten tel üzerine kaplanmış hedef malzeme, referans ve karşı elektrot olarak 6 mm çapında grafit elektrot kullanılmıştır. Güç kaynağı olarak Gamry PCI4/750TM marka potansiyostattan yararlanılmıştır.

Çevrimsel voltametriye başlamadan önce elektrolit, elektrolitin parçalanma potansiyeli altında sabit 2,7 V potansiyelde 30 dk. çalıştırılarak sistem stabilizasyonu sağlanmıştır. CV deneylerinde farklı tarama hızları ile ön deneyler yapılmış, en idealize sonuç elde edilen 200 mV/s tarama hızıyla, sülfürlü/oksitli bileşiklerin elektrokimyasal davranışları çalışılmıştır. Tez kapsamında her deney için 3. çevrim verileri kullanılmıştır.

Çevrimsel voltametri analizlerinde kullanılan malzemeler çizelge 4.6'da verilmiştir.

**Çizelge 4.6 :** Çevrimsel voltametri analizlerinde kullanılan malzemeler.

<b>Malzeme</b>	<b>Form</b>	<b>Özellik</b>
Cu <sub>2</sub> S	Toz	partikül boyutu yakl. 30 µm
NiS	Toz	partikül boyutu yakl. 30 µm
CaCl <sub>2</sub>	Toz	115 °C'de kurutulmuş
Referans Elektrot	Grafit Çubuk	φ 6 mm
Çalışma Elektrodu	MeS/MeO	φ 1 mm
Karşı Elektrot	Grafit Çubuk	φ 6 mm

Çevrimsel voltametri ile hammaddelerin özellikle redüksiyon potansiyelleri belirlenmiş ve redüksiyon deneylerinde elde edilen indirgenme potansiyelleri üzerinde çalışılarak hedeflenen alaşımlar üretilmiştir.

## 5. SÜLFÜRLÜ VE OKSİTLİ BİLEŞİKLERDEN ELEKTROKİMYASAL METAL ÜRETİM MEKANİZMASININ TANIMLANMASI

Çevresel olarak hiçbir zehirli gaz salınımı olmayan ve oksit esaslı stabil bir elektrolit olan boraks, ergimiş tuz proseslerinde özellikle elektrokimyasal borlama ve metal borürlerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır [25]. Bu çalışmada boraks, ilk defa ergimiş tuz ile sülfürlü bileşiklerden metal üretiminde elektrolit olarak kullanılmıştır.

Elektrolit olarak boraks kullanımında gerçekleşen reaksiyonlar silsilesine göre boraks öncelikle yüksek sıcaklıkta ilk olarak  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$ 'e ayrışmakta (reak. 5.1) daha sonra  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$  iyonlaşarak  $\text{Na}^+$  ve  $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$  iyonlarını oluşturmaktadır (reak. 5.2). Boraks esaslı elektrolit kullanıldığı ve redüksiyon sonucu oluşan tüm ürünlerin aşağıda verilen reaksiyonlar (reak. 5.1-5.5) uyarınca, çalışma sıcaklığında sıvı formda ve iyonik oldukları dikkate alındığında,  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in katodik redüksiyonu sonucu oluşan  $\text{S}^{2-}$  iyonunun faz sınırında  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$  iyonlaşması sonucu oluşan  $\text{Na}^+$  ile reaksiyona girerek (reak. 5.3) sıvı  $\text{Na}_2\text{S}$  (1,176 °C) oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir.

### Dissosiasyon- İyonizasyon

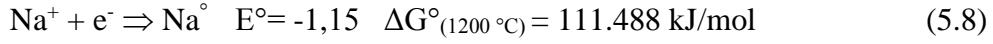


**Anot :**

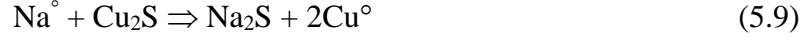


**Katot :**





### **Kimyasal Redüksiyon**



Elektroliz süresince katotta  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  ve  $\text{Na}^+$ 'nın redüksiyonu birlikte gerçekleşmekte,  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in ve  $\text{Na}^+$  iyonunun elektrokimyasal redüksiyonu sonucu üretilen elementel sodyum,  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in kimyasal redüksiyonunda görev almaktadır. Bakır sülfürden bakır üretiminde elektrokimyasal ve kimyasal redüksiyon reaksiyonları eşzamanlı gerçekleşmektedir. Boraks kullanılarak  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in elektrokimyasal redüksiyonu bu yönüyle OS prosesine [105] benzemektedir. Bilindiği üzere OS prosesinde kimyasal redüksiyonda kullanılacak kalsiyum, elektrolite ilave edilen daha düşük redüksiyon voltajına sahip  $\text{CaO}$  ve  $\text{CaS}$ 'ın elektrokimyasal redüksiyonu ile üretilerek kimyasal redüksiyonda görev almaktadır. Elektrokimyasal olarak üretilen kalsiyum, oksit veya sülfür esaslı bileşiklerin kimyasal redüksiyonunda görev alıp tekrar  $\text{CaO}/\text{CaS}$ 'ı oluşturmaktadır [106].

### **5.1 Sülfürlü Bileşiklerden Alaşım Üretim Mekanizmasının Tanımlanması**

Çevrimsel voltametri tekniği, iyonların elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesinde en yaygın kullanılan tekniklerden birisidir. Bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilerek iyonların redüksiyon ve oksidasyon potansiyelleri belirlenebilmektedir.

Alaşım üretim deneylerinde kullanılacak malzemelerin teorik redüksiyon potansiyelleri Gibbs Standart Serbest oluşum değerleri kullanılarak hesaplanmıştır (çizelge 5.1). Çizelge 5.1'de verilen teorik parçalanma potansiyelleri incelendiğinde,  $\text{Cu}_2\text{S}$  ve  $\text{NiS}$ 'in parçalanma potansiyelinin,  $\text{CaCl}_2$ 'nin redüksiyon potansiyelinden çok pozitif olduğu ve  $\text{CaCl}_2$ 'nin parçalanması sonucunda oluşacak klor gazına izin vermeden,  $\text{CaCl}_2$  bazlı elektrolitte termodinamiksel olarak redüklenebileceği görülmektedir. Üretim proseslerinde özellikle kitlesel üretim şartlarında işlemler teorik verilerden sapabilmektedir. Bu nedenle üretim şartlarını simüle eden sistemler ile verilerin teyidi önemlidir. Bu çalışmada elektrokimyasal redüksiyon ile alaşım üretimi amaçlandığından kullanılan bileşiklerin redüksiyon potansiyelleri göz önünde bulundurularak deneysel parametreler bu veriler doğrultusunda gerçekleştirilmiştir.

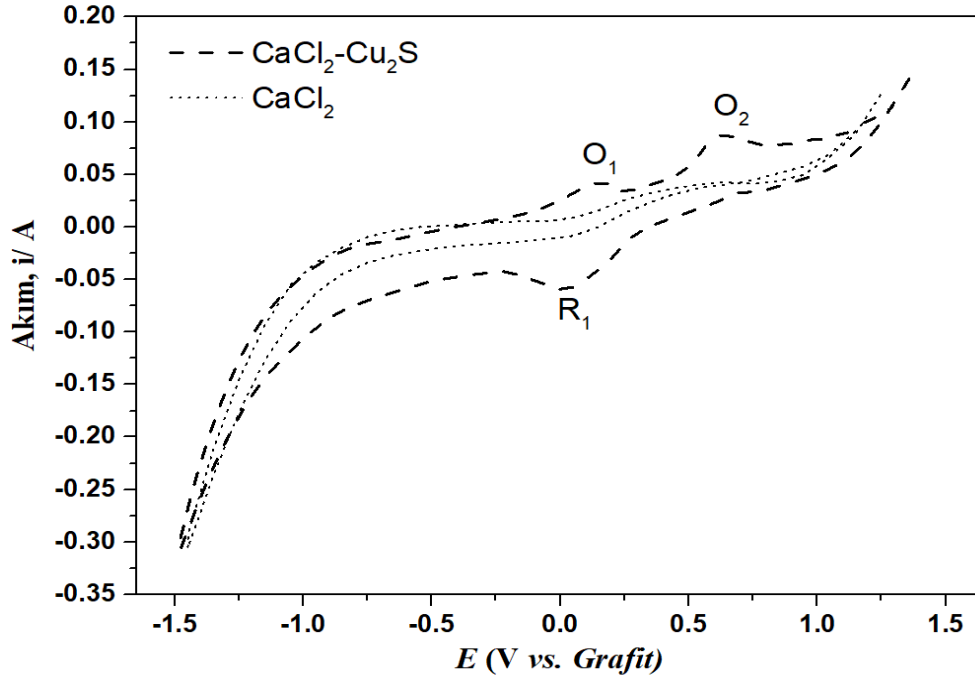
**Çizelge 5.1** : CuNi alaşım üretiminde kullanılan bileşiklere ait teorik parçalanma potansiyel değerleri [1200 °C].

Reaksiyon	$\Delta G^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	Teorik Parçalanma Voltajı /V
$\text{CaCl}_2 \Rightarrow \text{Ca} + \text{Cl}_{2(\text{g})}$	588.414	-3,05
$\text{Cu}_2\text{S} \Rightarrow 2\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{S}_{2(\text{g})}$	89.441	-0,46
$\text{NiS} \Rightarrow \text{Ni} + \frac{1}{2} \text{S}_{2(\text{g})}$	38.761	-0,20

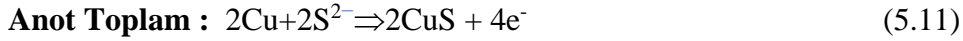
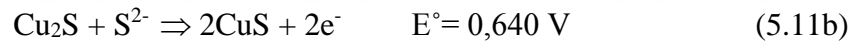
İlk olarak saf  $\text{CaCl}_2$ 'nin çevrimsel voltametri analizi tekrarlı olarak yapılmış ve kararlı CV grafiği elde edildikten sonra aynı koşullar kullanılarak  $\text{Cu}_2\text{S}$  ve  $\text{NiS}$ 'in çevrimsel voltametrileri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.1'de kalsiyum klorür ve  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in 200 mV/s tarama hızı ile yapılmış CV voltamogramları verilmiştir. Grafikten de görüldüğü üzere -1,5 V ve +1,5 V çalışma aralığında kararlı bölgede kalındığından dolayı  $\text{CaCl}_2$ 'nin herhangi bir şekilde bozunumuna ait redüksiyon ve oksidasyon piki mevcut değildir.

Stabil koşula getirilen saf  $\text{CaCl}_2$  elektrolitinde aynı koşullarda  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in CV analizinde redüksiyon bölgesinde 0,05 V'ta geniş bir pik oluşmaktadır. Anodik yönde ise 0,160 V ve 0,640 V'ta 2 farklı oksidasyon piki ortaya çıkmaktadır. Reaksiyonların gerçekleşme potansiyelleri dikkate alındığında ise  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in redüksiyonu bileşikteki tek değerlikli  $\text{Cu}^+$ 'nın redüklenmesi ile tek adımda gerçekleşmektedir. Oksidasyonu ise 2 adımda önce 0,160 V'da  $\text{Cu}^+$ 'ya daha sonra potansiyelin artırılması ile 0,640 V'ta  $\text{Cu}^{2+}$ 'ya yükseltgenmektedir.

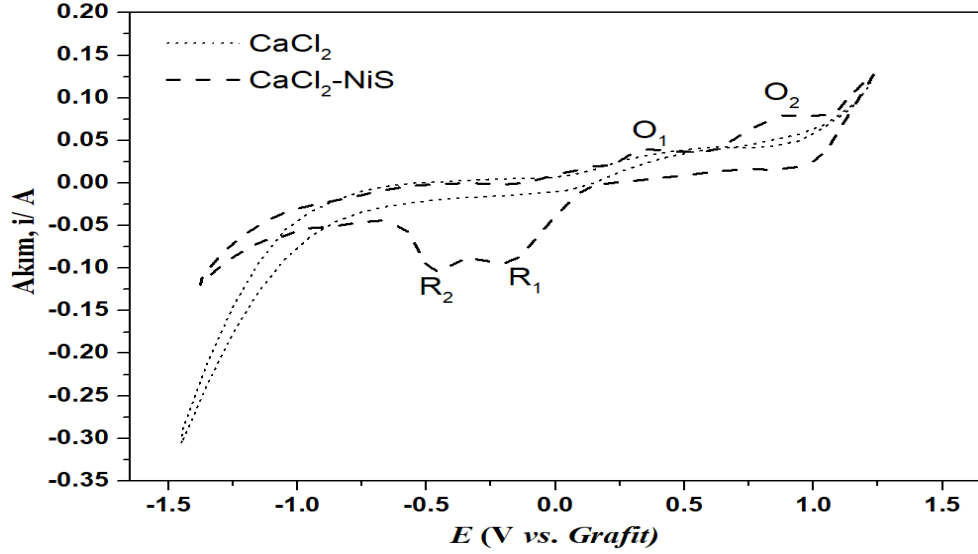
Allonore ve arkadaşları [107]  $\text{BaS-Cu}_2\text{S}$  elektrolitinden bakır üretimini inceledikleri çalışmalarında  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in elektrokimyasal davranışını CV ile grafit referans elektrota karşı incelemişler ve  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in yaklaşık -0,08 V'ta geniş bir redüksiyon pikine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Liang [108] ise  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in alkali ortamlardaki elektrokimyasal davranışını incelediği doktora tez çalışmasında  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in tek adımda redüksiyona uğradığını ve iki adımda yükseltgendini belirtmektedir.



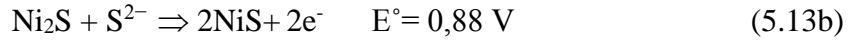
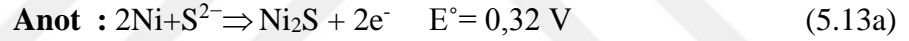
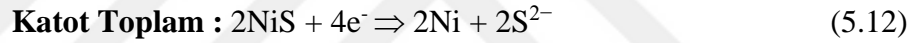
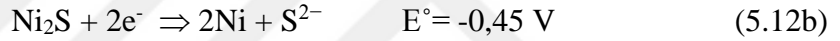
**Şekil 5.1 :** CaCl<sub>2</sub> ve Cu<sub>2</sub>S'in CV voltamogramı [Çalışma Elektrodu: Cu<sub>2</sub>S, Karşı Elektrot :Grafit, Referans Elektrot : Grafit,  $\nu = 200\text{mV/s}$ ,  $A= 0,32 \text{ cm}^2$ ,  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ].



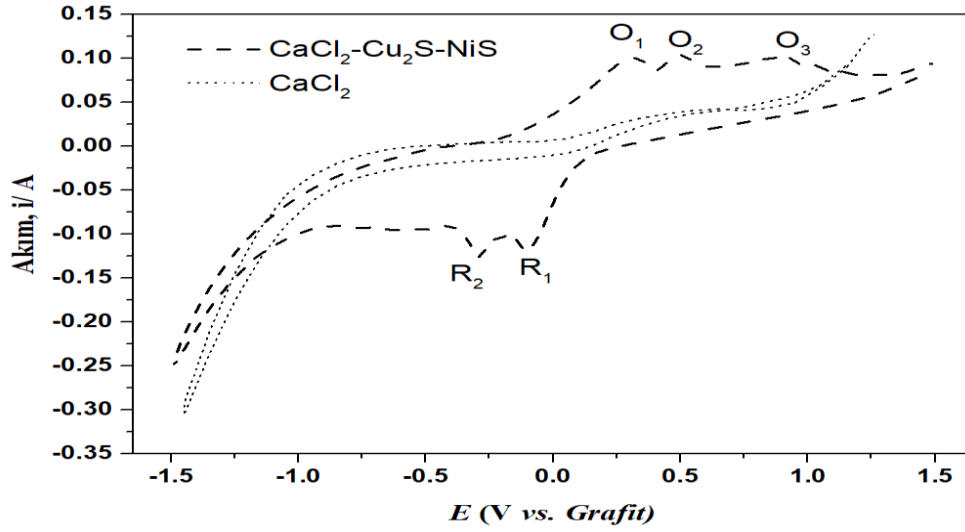
Cu<sub>2</sub>S'in CV analizi ile aynı koşullarda NiS'in CV analizi de gerçekleştirilerek redüksiyon ve oksidasyon davranışı belirlenmiştir. Çevrimsel voltametri grafiği (Şekil 5.2) incelendiğinde NiS'in iki adet redüksiyon, iki adet de oksidasyon pikine sahip olduğu görülmektedir. -0,2 V'ta görülen redüksiyon pikinin NiS'in Ni<sub>2</sub>S'e redüksiyonundan kaynaklandığı, potansiyelin negatif yönde artışı ile -0,45 V'ta Ni<sub>2</sub>S'in Ni'ye redüksiyonunu işaret eden 2. redüksiyon pikinin ortaya çıktığı görülmektedir. Aroma [109] Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal davranışını incelemiş ve bir redüksiyon iki de oksidasyon piki tespit etmiştir. NiS'in elektrokimyasal davranışlarını incelediğimiz çevrimsel voltametri sonuçlarının Aroma'nın sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Tao ve arkadaşları [110] grafen/NiS kompozit malzemesini yüksek kapasiteli anot geliştirmek amacı ile çevrimsel voltametri ile incelemişlerdir. Önermiş oldukları NiS'in redüksiyon mekanizmasının çalışmamızla uyumlu olduğu görülmüştür.



**Şekil 5.2 :** CaCl<sub>2</sub> ve NiS'in CV grafiği [Çalışma Elektrodu: NiS, Karşı Elektrot : Grafit, Referans Elektrot : Grafit,  $\nu = 200\text{mV/s}$ ,  $A = 0,32\text{ cm}^2$ ,  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  ]



Cu<sub>2</sub>S ve NiS'in ayrı ayrı çevrimsel voltametri analizlerinden sonra, birlikte buldukları zaman gösterecekleri redüksiyon davranışlarının belirlenmesi amacıyla iki bileşiğin çevrimsel voltametri analizleri birlikte yapılmıştır. Cu<sub>2</sub>S-NiS'in çevrimsel voltamogramı şekil 5.3'te verilmiştir. Cu<sub>2</sub>S-NiS karışımının ortak redüksiyon gerçekleştirdiği, redüksiyonun 2 aşamalı redüksiyon pikine sahip olduğu görülmektedir. Cu<sub>2</sub>S-NiS'in CV analizinde ilk redüksiyon piki -0,1 V değerinde oluşmuştur. Potansiyelin negatif (-) yönde hareketi ile -0,3 V değerinde 2. redüksiyon piki ortaya çıkmaktadır. 2. redüksiyon pikinin NiS'in çevrimsel voltametri grafiğinde görülen Ni<sub>2</sub>S'in Ni'ye redüksiyonunu ifade eden pik olduğu düşünülmektedir. Bunun yanında NiS'in tek başına bulunduğu durumda -0,45 V seviyelerinde görülen 2. redüksiyon pikinin Cu<sub>2</sub>S ile birlikte yapılan ortak redüksiyon koşullarında daha pozitif bölgeye polarize olarak -0,3 V'ta gerçekleştiği görülmektedir. Buradan Cu<sub>2</sub>S'in NiS'in 2. redüksiyon pikini daha pozitif potansiyel değerlerine kaydıracağı görülmektedir.



**Şekil 5.3 :** CaCl<sub>2</sub> ve Cu<sub>2</sub>S-NiS'in CV grafiği [Çalışma Elektrodu: Cu<sub>2</sub>S-NiS, Karşı Elektrot: Grafit, Referans Elektrot : Grafit,  $v = 200\text{mV/s}$ ,  $A = 0,32\text{ cm}^2$ ,  $1200\text{ °C}$ ].

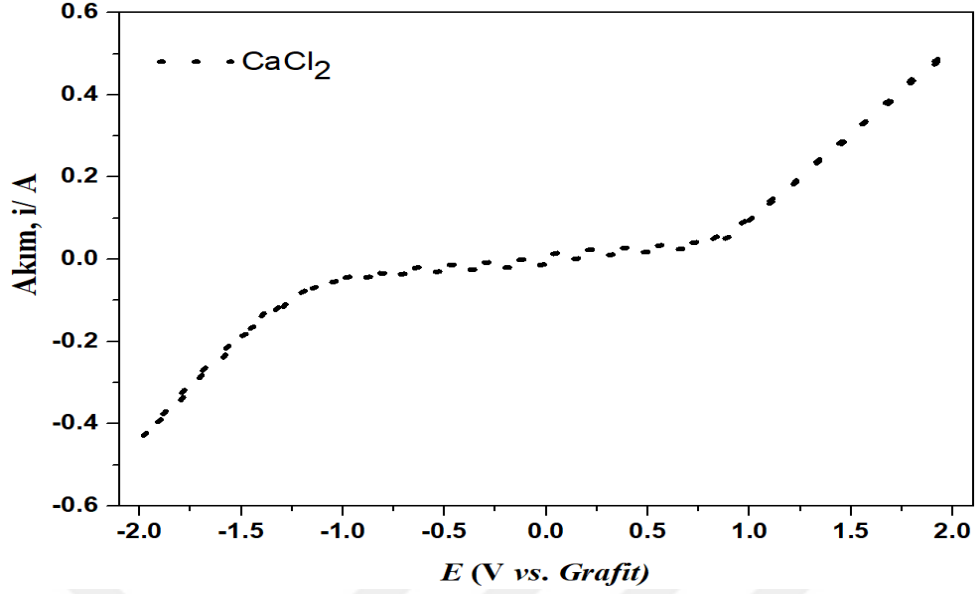
## 5.2 Oksitli Bileşiklerden Alaşım Üretim Mekanizmasının Tanımlanması

Oksitli bileşiklerin CV analizlerinde sülfürlü bileşiklerin CV analizlerinde izlenen yöntem kullanılmıştır. Öncelikle termodinamiksel büyüklüklerden redüksiyon potansiyelleri hesaplanarak Çizelge 5.2'de teorik parçalanma voltajları verilmiştir.

Tozların CV analizlerinden önce elektrolitin CV analizi yapılarak elektrolitin herhangi bir safsızlık içermediği teyit edilmiştir. Elektrolite ait CV grafiği Şekil 5.4'te verilmiştir. CaCl<sub>2</sub>'nin -2 V ve +2 V arasında çizilen çevrimsel voltametri grafiği incelendiğinde bozunum potansiyel değerlerine ulaşılmadığından herhangi bir reaksiyon piki mevcut değildir.

**Çizelge 5.2 :** Oksitli bileşiklerden alaşım üretiminde kullanılan bileşiklerin teorik parçalanma voltaj değerleri [ $1200\text{ °C}$ ].

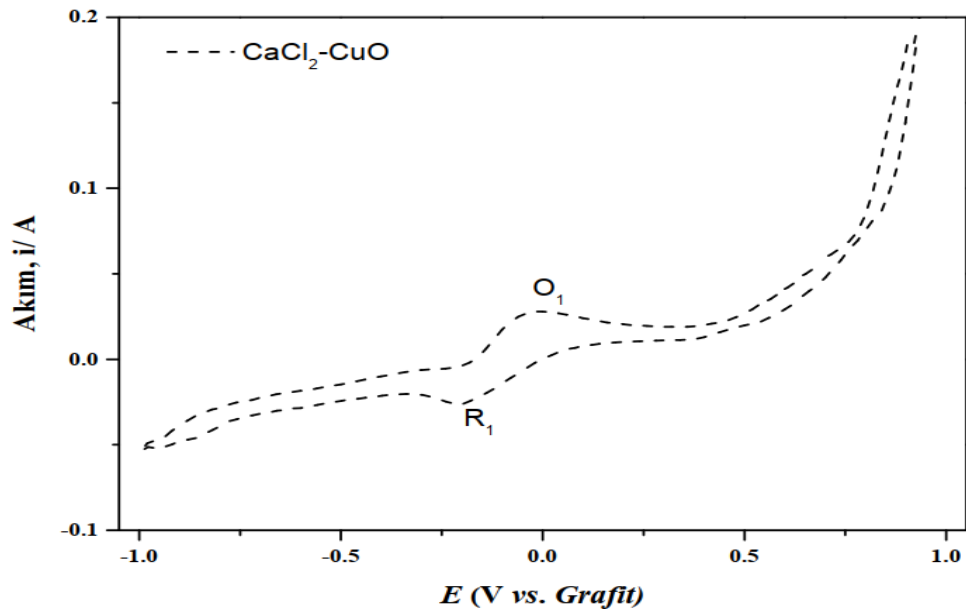
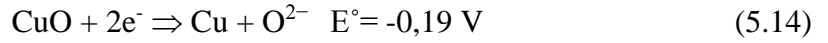
Reaksiyon	$\Delta G^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	Teorik Parçalanma Voltajı /V
$\text{CaCl}_2 \Rightarrow \text{Ca} + \text{Cl}_{2(\text{g})}$	588.414	-3,05
$\text{CuO} \Rightarrow \text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})}$	26.191	-0,135
$\text{NiO} \Rightarrow \text{Ni} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})}$	107.878	-0,56
$\text{CoO} \Rightarrow \text{Co} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})}$	130.471	-0,67
$\text{SiO}_2 \Rightarrow \text{Si} + \text{O}_{2(\text{g})}$	649.130	-1,68



Şekil 5.4 : CaCl<sub>2</sub>'nin CV grafiği [Çalışma Elektrodu: W, Karşı Elektrot : Grafit, Referans Elektrot : Grafit,  $\nu = 200\text{mV/s}$ ,  $A = 0,32\text{ cm}^2$ ,  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ].

#### CuO'nun CV analizi

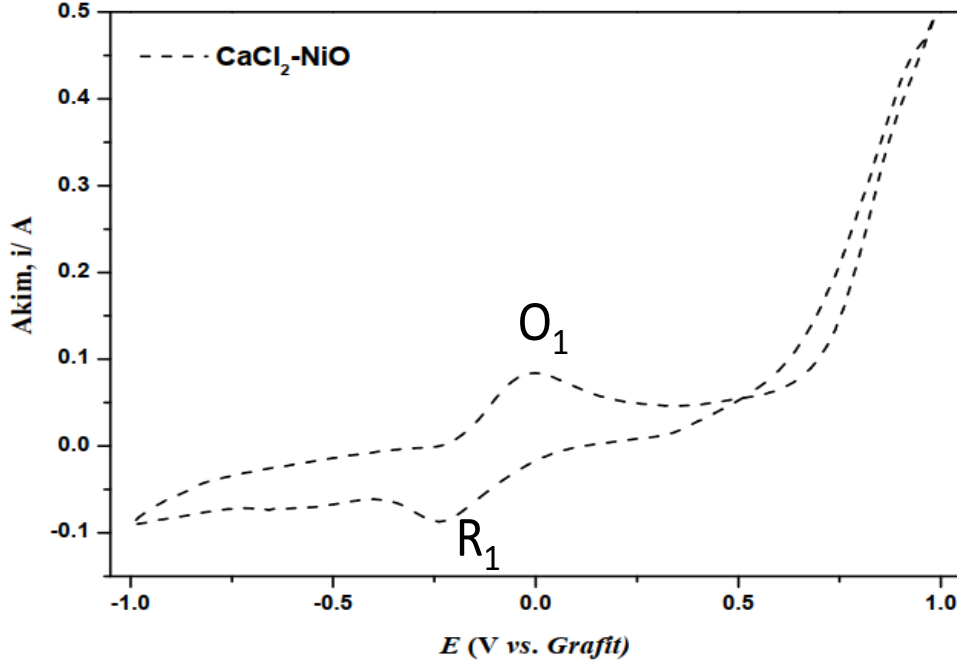
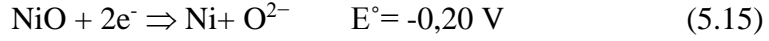
CuO'nun CaCl<sub>2</sub> içerisinde  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki redüksiyon davranışı CV ile belirlenmiştir. CuO'nun Şekil 5.5'te verilen CV voltamogramında, redüksiyon piki R<sub>1</sub> ile oksidasyon piki ise O<sub>1</sub> ile gösterilmiştir. Şekil 5.5'te verilen CV voltamogramı incelendiğinde CuO'nun tek adımda  $-0,19\text{ V}$ 'ta redüksiyona uğradığı,  $0,0\text{ V}$ 'ta ise yine tek adımda oksidasyona uğradığı görülmektedir.



Şekil 5.5 : CuO'nun CV grafiği [Çalışma Elektrodu: CuO, Karşı Elektrot : Grafit, Referans Elektrot : Grafit,  $\nu = 200\text{mV/s}$ ,  $A = 0,32\text{ cm}^2$ ,  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ].

### NiO'nun CV analizi

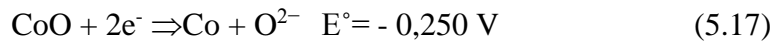
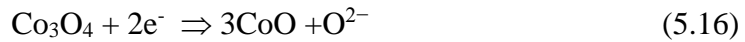
NiO'nun redüksiyon davranışı da CuO'da olduğu gibi CaCl<sub>2</sub> elektroliti içerisinde 1200 °C sıcaklıkta CV kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 5.6'da verilen CV voltamogramı incelendiğinde NiO'nun redüksiyon ve oksidasyonunun tek adımda gerçekleştiği, oksidasyon pikinin 0 V'ta, redüksiyon pikinin ise -0,20 V'ta yer aldığı görülmüştür.



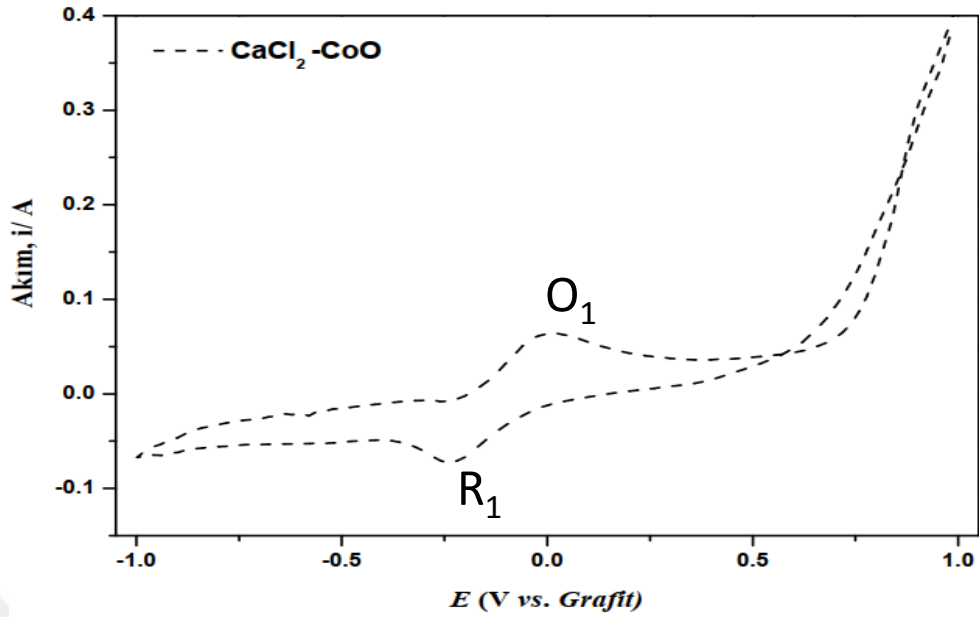
Şekil 5.6 : NiO'nun CV grafiği [Çalışma Elektrodu: NiO, Karşı Elektrot : Grafit, Referans Elektrot : Grafit,  $\nu = 200\text{mV/s}$ ,  $A = 0,32 \text{ cm}^2$ ,  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ].

### CoO'nun CV analizi

Kobalt oksitin çevrimsel voltametri analizinde Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bileşiği kullanılmıştır. Literatürde Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün redüksiyonunun 900 °C altında yapılan CV analizlerinde 5,16 ve 5,17 reaksiyonları uyarınca 2 aşamada gerçekleştiği belirtilmektedir [111].



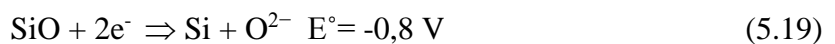
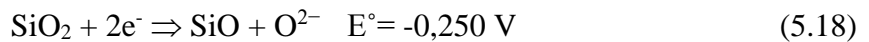
Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 900 °C üzerinde CoO'ya parçalanmakta ve CoO'nun 1200 °C'de tek adımda redüklenmesi beklenmektedir. CoO'nun şekil 5.7'de verilen CV voltamogramında redüksiyon tek adımda -0,250 V değerinde, oksidasyonun ise 0 V'ta gerçekleştiği görülmüştür.

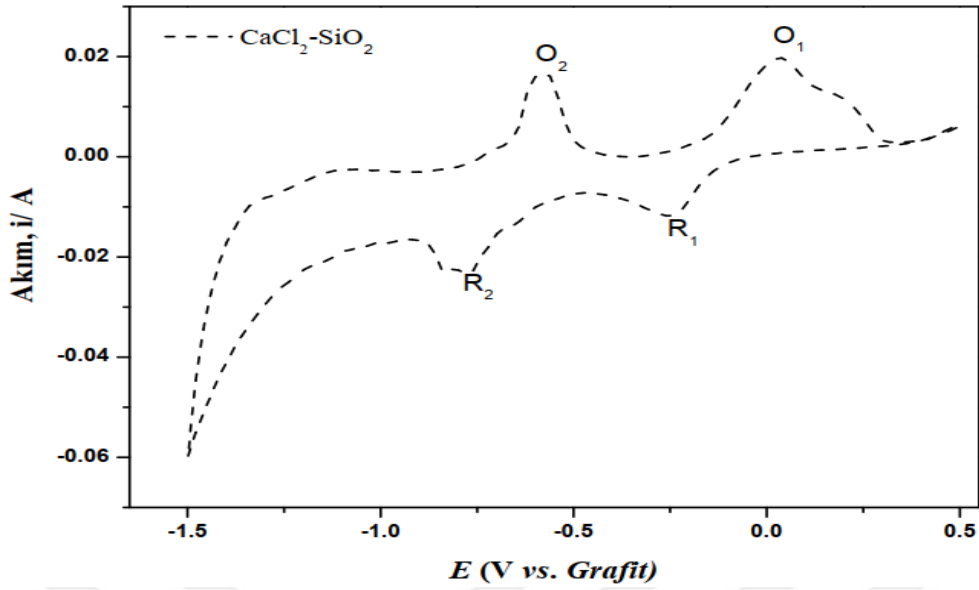


**Şekil 5.7 :** CoO'nun CV grafiği [Çalışma Elektrodu: CoO, Karşı Elektrot : Grafit, Referans Elektrot : Grafit,  $\nu = 200$  mV/s,  $A= 0,32$  cm<sup>2</sup>, 1200 °C].

### SiO<sub>2</sub>'nin CV analizi

Termodinamiksel verilerden hesaplanan teorik parçalanma voltajları incelendiğinde SiO<sub>2</sub>'nin incelenen diğer bileşiklere göre oldukça katodik bölgede redüklenmesi beklenmektedir. CaCl<sub>2</sub> elektroliti kullanılarak 1200 °C'de elde edilen CV voltamogramı şekil 5.8'de görülmektedir. SiO<sub>2</sub>'nin şekil 5.8'de verilen CV voltamogramı incelendiğinde diğer oksitli bileşiklerden farklı olarak 2 adet redüksiyon ve 2 adet oksidasyon piki vererek redüklenip, oksitlendiği görülmektedir. Şekil 5,8'de verilen voltamogramda R<sub>1</sub> ile gösterilen ve -0,25 V'ta yer alan redüksiyon piki Si<sup>4+</sup>'nin Si<sup>2+</sup>'ye redüksiyonunu, -0,8 V'ta yer alan ve R<sub>2</sub> ile gösterilen pik ise Si<sup>2+</sup>'nin Si'ye redüksiyonunu temsil etmektedir. Sokhanvaran ve arkadaşları [112] SiO<sub>2</sub>'nin kriyolit içerisindeki redüksiyon davranışını inceledikleri çalışmada SiO<sub>2</sub>'nin 2 adımda redüklendiğini ve 2 adımda oksitlendiğini tespit etmişlerdir. Islam ve arkadaşları [113] SiO<sub>2</sub> filmlerin redüksiyon ve oksidasyon davranışlarını CaCl<sub>2</sub> elektroliti içerisinde incelemişler ve grafit referans elektrotu karşı yaptıkları CV analizlerinde SiO<sub>2</sub>'nin tek adımda -0,9 V'ta redüklendiğini ve tek adımda -0,6 V'ta oksitlendiğini görmüşlerdir. Şekil 5.8'de görülen CV voltamoğramında SiO<sub>2</sub>'nin -0,250 V'ta redüklenmeye başladığı ve -0,8 V'ta redüksiyonunu tamamladığı açık olarak görülmektedir.

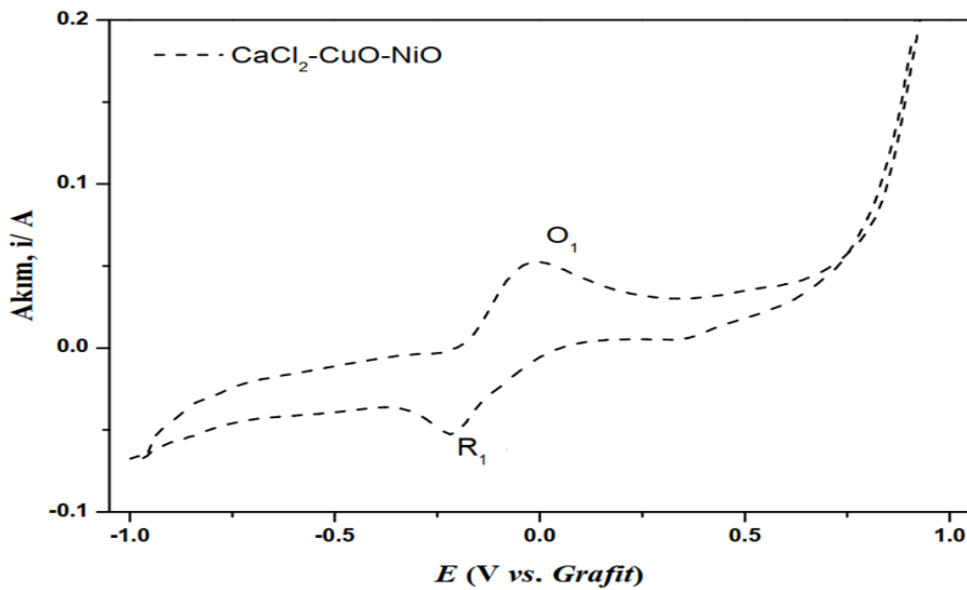




Şekil 5.8 : SiO<sub>2</sub>'nin CV grafiği [Çalışma Elektrodu: SiO<sub>2</sub>, Karşı Elektrot: Grafit, Referans Elektrot : Grafit,  $\nu = 200\text{mV/s}$ ,  $A = 0,32\text{ cm}^2$ ,  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ].

#### CuO-NiO'nun CV analizi

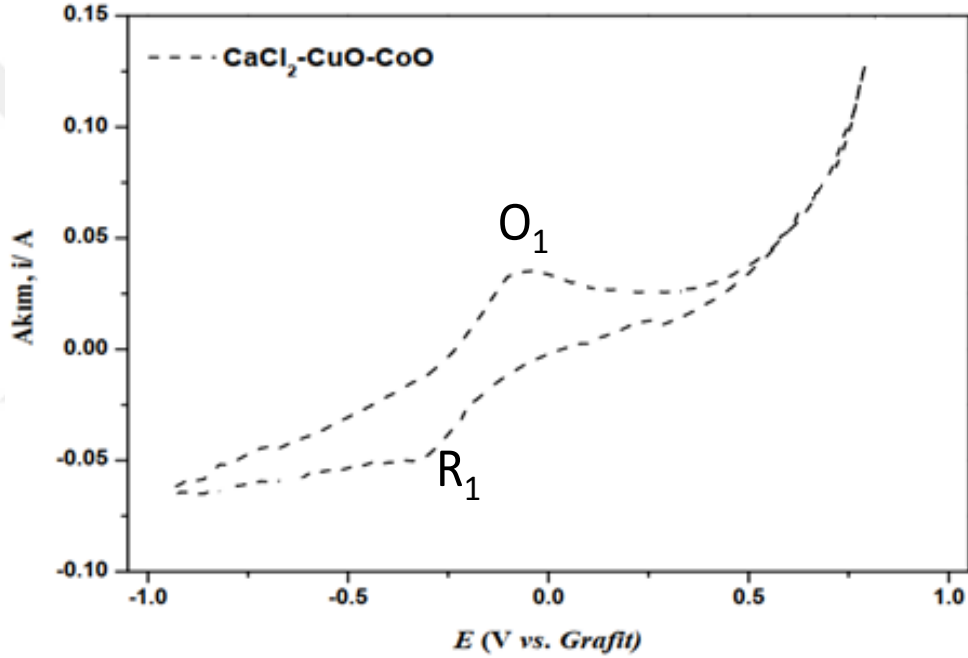
Oksitli tozların CaCl<sub>2</sub> içerisinde yapılan tekli CV analizlerinden sonra, birlikte buldukları zaman gösterecekleri redüksiyon davranışının tayini amacıyla ilk olarak CuO-NiO'nun redüksiyon davranışları incelenmiştir. CuO-NiO sisteminde gerçekleştirilen CV analizi sonucu elde edilen voltamogram şekil 5,9'da verilmiştir. Şekil 5,9'da verilen CV voltamogramı incelendiğinde CuO ve NiO'nun birlikte -0,20 V'ta redüklendiği ve 0 V'ta oksitlendiği görülmektedir.



Şekil 5.9 : CuO-NiO'nun CV grafiği [Çalışma Elektrodu: CuO-NiO, Karşı Elektrot : Grafit, Referans Elektrot : Grafit,  $\nu = 200\text{mV/s}$ ,  $A = 0,32\text{ cm}^2$ ,  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ].

### CuO-CoO'nun CV analizi

Cu ve Co'nun birbiri içerisinde çözünürlüğü olmadığından CuCo alaşımları genellikle hızlı soğutma ile üretilmekte ve yarı kararlı alaşımlar olarak bilinmektedir. CuCo alaşımının ETE ile üretimi amacıyla oksitli CuO ve CoO'nun CaCl<sub>2</sub> içerisinde 1200 °C'de redüksiyon davranışları CV ile incelenmiştir. CuO ve CoO'nun tekli olarak yapılan CV analizlerinde CuO'nun -0,190 V'ta, CoO'nun ise -0,25 V'ta redüklendiği belirlenmiştir. Şekil 5.10'da verilen CuO-CoO'ya ait CV voltamogramı incelendiğinde CuO ve CoO'nun -0,3 V'ta tek adımda redüklendiği, -0,075 V'ta da tek adımda oksidasyonlarının gerçekleştiği görülmektedir.

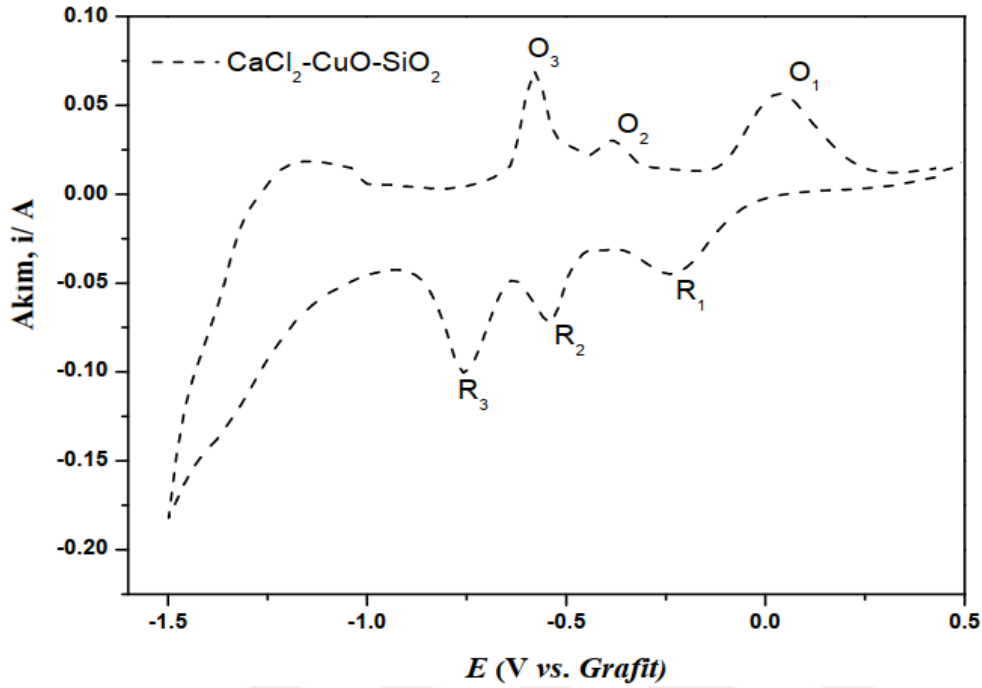


Şekil 5.10 : CuO-CoO'nun CV grafiği [Çalışma Elektrodu: CuO-CoO, Karşı Elektrot : Grafit, Referans Elektrot : Grafit,  $v = 200\text{mV/s}$ ,  $A = 0,32\text{ cm}^2$ ,  $1200\text{ °C}$ ].

### CuO-SiO<sub>2</sub>'nin CV analizi

Elektrokimyasal redüksiyon tekniği ile CuSi master alaşımı üretimi amacıyla, alaşım üretiminde kullanılacak CuO ve SiO<sub>2</sub> bileşiklerinin redüksiyon davranışları CV analizi ile tek tek incelenmiştir. Tozların tekli redüksiyon davranışlarının belirlenmesinin ardından birlikte redüksiyon davranışları yine CV ile incelenmiş ve şekil 5.11'de verilen CV voltamogramı elde edilmiştir. Şekil 5.11'de verilen voltamogram incelendiğinde R<sub>1</sub> ile gösterilen CuO'nun redüksiyon pikinin CuO'nun tek olarak yapılan analiz sonucuna benzer şekilde -0,20 V'ta yer aldığı görülmüştür. R<sub>2</sub> ve R<sub>3</sub> ile gösterilen SiO<sub>2</sub>'nin redüksiyon piklerinde ise ikinci pik (R<sub>3</sub>)'in yeri SiO<sub>2</sub>'nin tekli

analizine göre değişmezken birinci pik ( $R_2$ )'in  $-0,25$  V'tan  $-0,5$  V'a kaydığı belirlenmiştir.



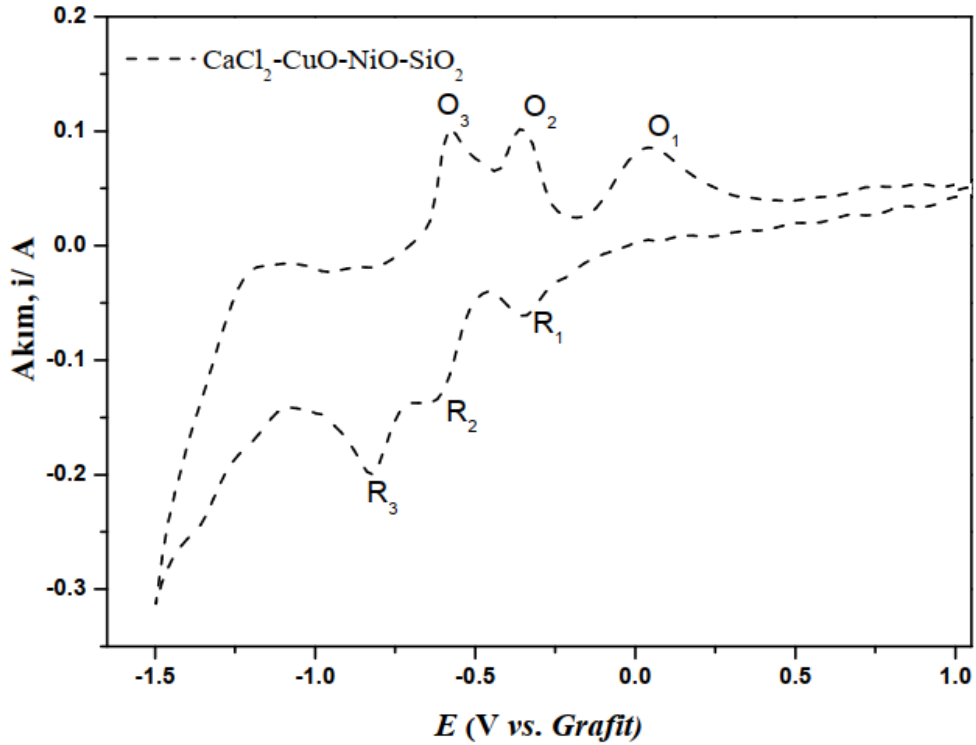
**Şekil 5.11** : CuO-SiO<sub>2</sub>'nin CV grafiği [Çalışma Elektrodu: CuO-SiO<sub>2</sub>, Karşı Elektrot : Grafit, Referans Elektrot : Grafit,  $\nu = 200$  mV/s,  $A = 0,32$  cm<sup>2</sup>,  $1200$  °C].

### CuO-NiO-SiO<sub>2</sub>'nin CV analizi

CuNiSi alaşımında kullanılacak CuO-NiO-SiO<sub>2</sub> tozların üçünün birlikte redüksiyon davranışları belirlenmeden önce, tekli ve ikili sistemlerinin redüksiyon davranışları CV ile incelenmiştir. Tozların tekli yapılan CV analizlerinde CuO'nun  $-0,190$  V'ta, NiO'nun  $-0,20$  V'ta tek adımda, SiO<sub>2</sub>'nin ise 2 adımda  $-0,25$  V ve  $-0,8$  V'ta pik vererek redüklendiği belirlenmiştir. CuNi ve CuSi alaşımı üretimi amacıyla tozların ikili sistemlerinin redüksiyon davranışları CV ile incelenmiş ve CuO-NiO'nun  $-0,20$  V'ta, CuO-SiO<sub>2</sub>'nin ise  $-0,20$  V,  $-0,45$  V ve  $-0,8$  V'ta 3 adet pik vererek redüklendiği görülmüştür. Oksitli tozların tekli ve ikili redüksiyon davranışlarının belirlenmesinin ardından CuNiSi alaşım üretiminde ki davranışlarının belirlenmesi amacıyla 3'ünün bir arada olduğu ergimiş tuz sistemi CV ile incelenmiştir. CuNiSi alaşımı üretiminde kullanılan CuO, NiO ve SiO<sub>2</sub>'nin CV voltamogramı şekil 5,12'de verilmiştir. Redüksiyon bölgesinde görülen  $R_1$  piki CuO ve NiO'nun redüksiyonunu,  $R_2$  ile gösterilen 2. pik ise SiO<sub>2</sub>'nin redüksiyonunu ifade etmektedir.

CuO-NiO'ya SiO<sub>2</sub>'nin eklenmesi ile redüksiyon piki  $-0,350$  V'a kaymış Cu-Ni'nin oksidasyon piki ise  $0,05$  V'da yer almıştır. CuO ve NiO ilavesi SiO<sub>2</sub>'nin redüksiyon

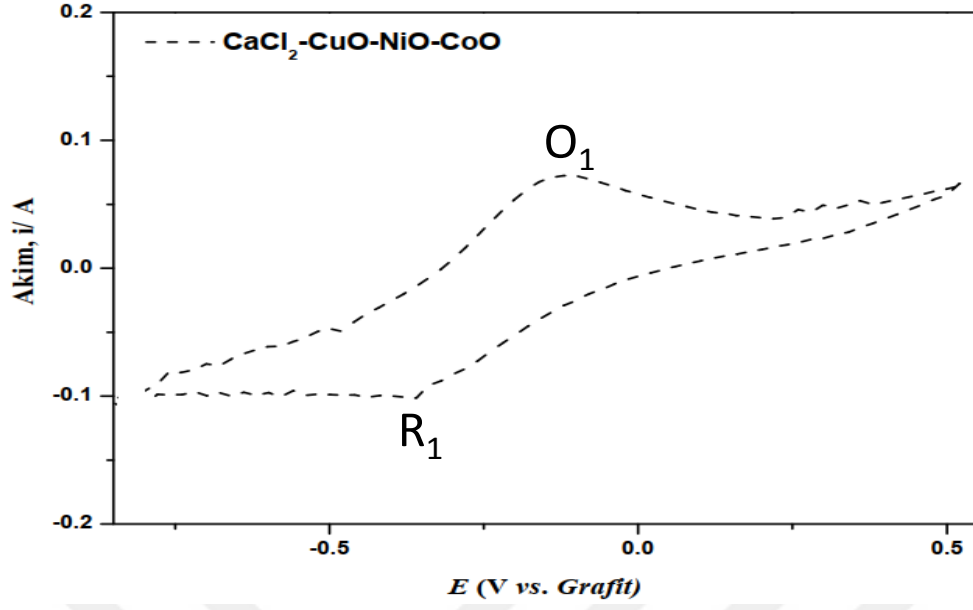
pik pozisyonlarında değişime neden olmamış 1. Redüksiyon piki  $R_2$ 'nin  $-0,6$  V'da 2. Redüksiyon piki  $R_3$ 'ün ise  $-0,8$  V'da yer aldığı görülmüştür.



**Şekil 5.12 :** CuO-NiO-SiO<sub>2</sub>'nin CV grafiği [Çalışma Elektrodu: CuO-NiO-SiO<sub>2</sub>, Karşı Elektrot : Grafit, Referans Elektrot : Grafit,  $\nu = 200$  mV/s,  $A = 0,32$  cm<sup>2</sup>, 1200 °C].

### CuO-NiO-CoO'nun CV analizi

CuO, NiO ve CoO'nun redüksiyon davranışları CaCl<sub>2</sub> elektroliti içerisinde tek tek incelenmiş, redüksiyon ve oksidasyon potansiyelleri arasında çok büyük farkların olmadığı görülmüştür. Bileşiklerin tekli CV analizlerinde CuO'nun  $-0,190$  V'ta, NiO'nun  $-0,20$  V'ta ve CoO'nun  $-0,25$  V'ta redüklendiği tespit edilmiştir. İkili alaşımlarının üretimi için tozların ikili bulunduğu sistemlerin CV analizlerinde CuO-NiO'nun  $-0,20$  V'ta, CuO-CoO'nun ise  $-0,3$  V'ta redüklendiği tespit edilmiştir. Üçlü CuNiCo alaşımı üretimi amacıyla CuO, NiO ve CoO'nun birlikte yer aldığı sistemin redüksiyon ve oksidasyon davranışı 3 tozun birlikte bulunduğu sistem CV ile incelenerek belirlenmiştir. Üç tozun birlikte bulunması ile tekli ve ikili davranışlarından farklı olarak oksidasyon pikinin katodik bölgeye kayarak  $-0,137$  V'ta yer aldığı, redüksiyon pikinin ise  $-0,35$  V'ta oluştuğu görülmüştür (şekil 5,13).



**Şekil 5.13** : CuO-NiO-CoO'nun CV grafiği [Çalışma Elektrodu: CuO-NiO-CoO, Karşı Elektrot: Grafit, Referans Elektrot : Grafit,  $\nu = 200\text{mV/s}$ ,  $A = 0,32\text{ cm}^2$ ,  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ].

## 6. SÜLFÜRLÜ BİLEŞİKLERDEN METAL VE ALAŞIM ÜRETİMİ

### 6.1 Sülfürlü Bileşiklerden Metal Üretimi

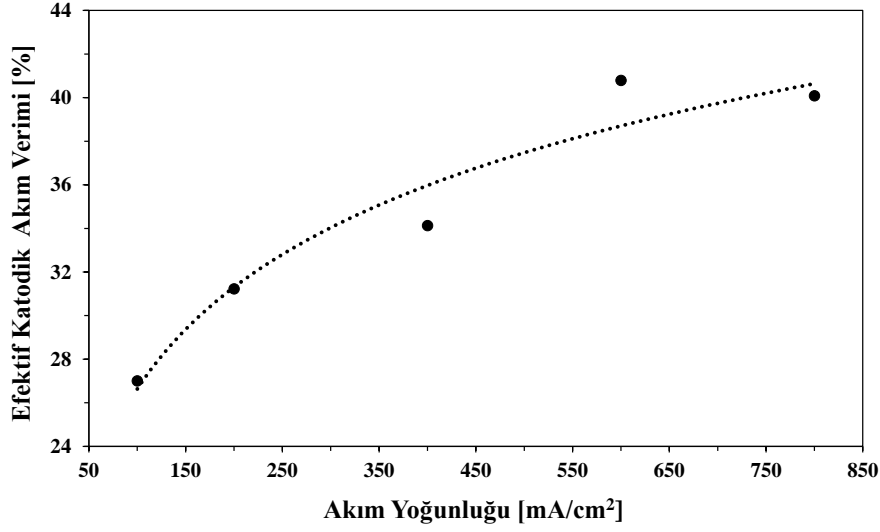
Bakır sülfürden elektrokimyasal redüksiyon ile bakır üretimi boraks elektroliti içerisinde, galvanostatik şartlarda 1200 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Kolay şekillendirilebilir malzeme üretimi için sıcaklık bakırın ergime sıcaklığı üzerinde seçilmiştir. Akım yoğunluğu ve sürenin bakır kazanımı, akım verimi ve sülfür giderimi üzerine etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Bakır sülfürden elektrokimyasal redüksiyon ile bakır üretiminde uygulanan parametreler çizelge 6.1’de verilmiştir.

**Çizelge 6.1 :** Bakır sülfürden ETE ile bakır üretiminde uygulanan parametreler.

Grup	Parametre	Sabit Parametreler	Değişkenler
I	Akım Yoğunluğu	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , 1200°C, 15 dk.	100-200-400-600-800 mA/cm <sup>2</sup>
II	Süre	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , 1200 °C, 600 mA/cm <sup>2</sup>	15-30-45-60-90 dk.

#### **Akım yoğunluğunun metal kazanımı, akım verimi ve sülfür giderimine etkisi**

Elektrokimyasal sistemlerde uygulanan akım, en önemli değişkenlerden biri olduğu için ilk olarak sabit sıcaklık (1200 °C) ve sürede (15 dk.) farklı akım yoğunluklarının (100 mA/cm<sup>2</sup> - 800 mA/cm<sup>2</sup>) bakır kazanım verimi ve ürünün sülfür içeriğine olan etkileri incelenmiştir. Deneylerde uygulanan akım ve süre etkisinde azalan bakır sülfür miktarının, elde edilen verileri fazla değiştirmemesi istendiğinden akım yoğunluğu deneylerinde elektroliz süresi kısa tutularak sabit 15 dk. olarak uygulanmıştır. Uygulanan akım yoğunluğu ile katodik akım veriminin değişimi incelendiğinde efektif katodik akım veriminin 600 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğuna kadar neredeyse lineer arttığı ve 600 mA/cm<sup>2</sup>’de en yüksek değere ulaştıktan sonra 800 mA/cm<sup>2</sup>’de değişmediği görülmüştür.



**Şekil 6.1** : Efektif katodik akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı değişimi [15 dk., 1200 °C].

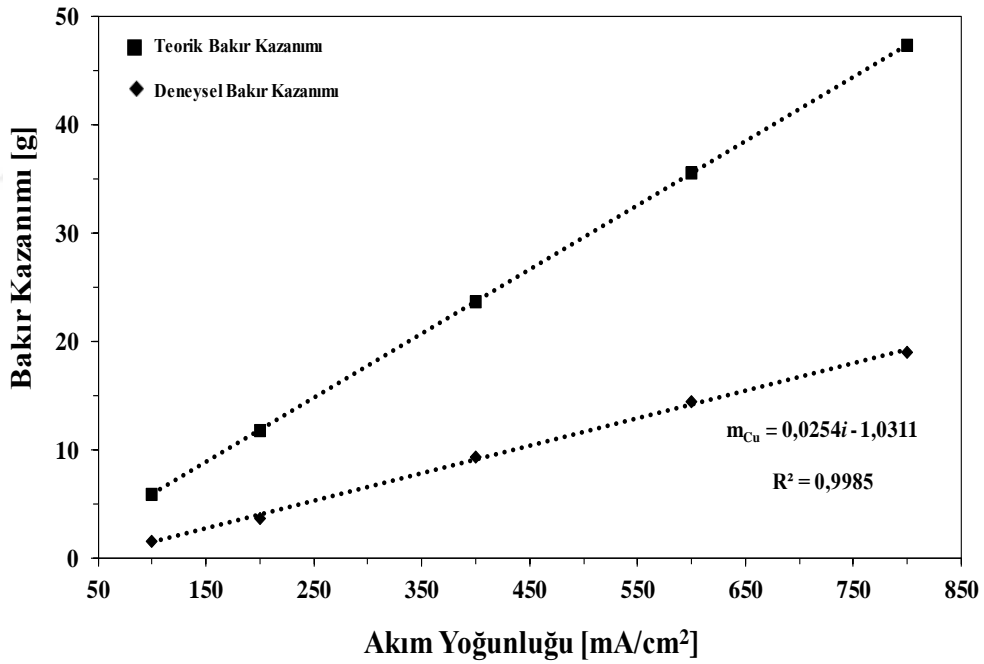
Literatürde elektrolit olarak boraks kullanılan, oksitli/sülfürlü bileşiklerden elektrokimyasal redüksiyon ile metal üretimine rastlanmamıştır. Ancak farklı sülfürlü bileşiklerden galvanostatik şartlarda yapılan az sayıda çalışmada Sokhanvaran ve arkadaşları [103] elektrolit olarak BaS-Cu<sub>2</sub>S kullanarak 1105 °C’de Cu üretimini çalışmışlar ve sabit 2,5 A.cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda % 28 katodik akım verimi ile bakır üretimini gerçekleştirdiklerini belirtmişlerdir. Sahu ve arkadaşları [104] ise Cu<sub>2</sub>S’den bakır üretimini BaS-Cu<sub>2</sub>S elektrolitine La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ilave ederek 11 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 1227 °C’de çalışmışlar ve La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ilavesi ile akım veriminin % 28’den % 59’a yükseldiğini tespit etmişlerdir.

Akım yoğunluğu sistematik olarak artırılarak incelenmiş ve 600 mA/cm<sup>2</sup>’ye kadar akım veriminin arttığı ve bu akım yoğunluğunda % 41’lik akım verimi ile maksimuma ulaştığı tespit edilmiştir. Boraksın elektronik iletken olmamasına karşın akım veriminin istenilen akım verimlerine ulaşamadığı görülmektedir. Muhtemel nedeni sülfürlü yapıların yüksek elektronik iletkenlikleri nedeniyle gerçekleşen kısa devreler olduğu düşünülmektedir. Ge ve arkadaşları [102] CaCl<sub>2</sub>-NaCl içerisinde Cu<sub>2</sub>S’den Cu ekstraksiyonunu 800 °C sabit 2,2-2,8 V hücre voltajlarında çalışmışlar ve CaCl<sub>2</sub> parçalanma voltajının altında kalmalarına rağmen redüklenen peletler üzerinde CaS yapıları oluştuğunu ve 10 saat ve üzeri deney sürelerinde ancak giderilebildiğini, akım verimi düşüklüğünün nedeninin buna bağlı olduğunu ileri sürmektedirler. Kalkopritin elektrokimyasal redüksiyonunun NaCl-KCl elektroliti kullanılarak çalışıldığı bir başka çalışmada ise NaCuFeS<sub>2</sub> ve KCuFeS<sub>2</sub> ara bileşiklerinin oluşarak redüksiyonun bu yeni

fazlar üzerinden gerçekleştiği belirtilmektedir [88].  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in boraks içerisindeki redüksiyonu olası katodik reaksiyonlar açısından ele alındığında uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak artan polarizasyon değerlerinin daha bazik olan, ancak elektrot/elektrolit sınırında sonsuz bulunan sodyumun redüksiyonu için aktive edici rol oynadığı düşünülmektedir (reak. 6.1).



Elektrokimyasal redüksiyon proseslerinde Faraday Yasası uyarınca akım miktarı doğrudan redüklenen metal miktarını belirlemektedir. Farklı akım yoğunluklarında redüklenen bakır miktarı 1200 °C sabit sıcaklıkta incelenmiş ve belirlenen sonuçlar şekil 6.2'de verilmiştir. Beklenildiği gibi, akım yoğunluğu buna bağlı olarak, uygulanan akım miktarının artması ile redüklenen metal miktarının arttığı, fakat 400  $\text{mA/cm}^2$ 'den daha büyük akım yoğunluğu değerlerinde verim artışının sınırlanmaya başladığı eğrinin eğiminden açıkça görülmektedir.

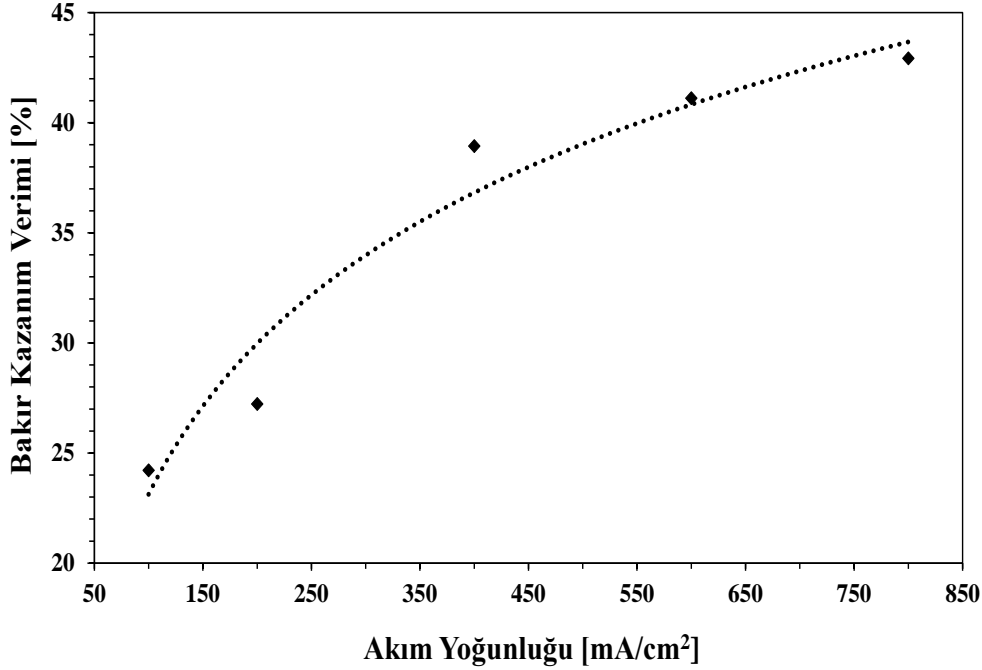


**Şekil 6.2** : Akım yoğunluğuna bağlı deneysel ve teorik bakır kazanım değişimi [15 dk., 1200 °C].

Düşük akım yoğunluklarında birbirine yakın sonuçlar elde edilirken, akım yoğunluğunun artışı ile teorik ve deneysel değerler arasındaki farkın arttığı görülmüştür.

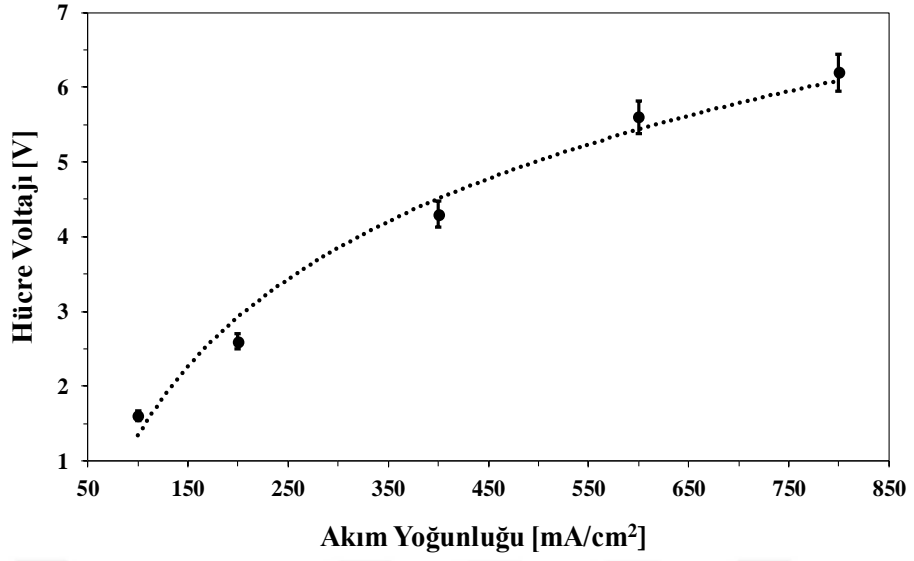
Deneysel olarak üretilen bakır miktarının, beslenen malzemedeki bakır miktarına oranı ile hesaplanan bakır kazanım verimi incelendiğinde akım yoğunluğu artışı ile 400

$\text{mA/cm}^2$  değerine kadar hızlı bir artış sergileyen bakır kazanım eğrisinin  $400 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğundan sonra artış hızının yavaşladığı ve eğrinin x eksenine paralel yatıklaştığı görülmektedir (şekil 6.3).



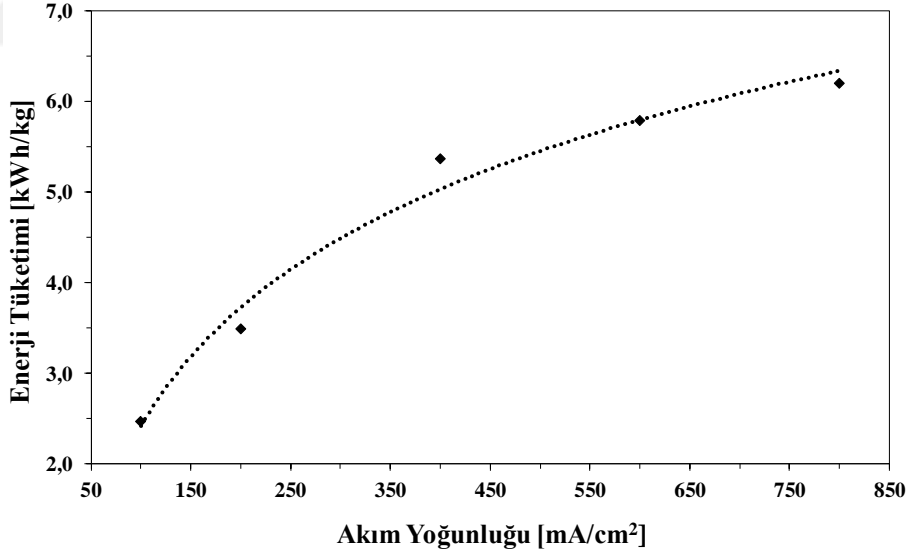
**Şekil 6.3 :** Akım yoğunluğu ile bakır kazanım veriminin değişimi [15 dk.,  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ].

Farklı akım yoğunluklarında gerçekleşen hücre potansiyel değişimleri, elektroliz süresi boyunca dijital olarak kaydedilmiştir. Deney süresince uygulanan akım yoğunluğunun  $100 \text{ mA/cm}^2$ 'den  $800 \text{ mA/cm}^2$ 'ye arttırılması ile hücre voltajının  $1,6 \text{ V}$ 'dan  $6,2 \text{ V}$ 'a arttığı ve deney süresince çok az dalgalandığı ( $\pm 0,3 \text{ V}$ ) görülmüştür (şekil 6.4). Tüm akım yoğunlukları aralığında pasivasyona dair aşırı voltaj yükselmesi tespit edilmemiştir. Literatür verileri dikkate alındığında  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in  $\text{Cu}$ 'ya redüksiyonunun çoğunlukla halojenür esaslı,  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$  [102],  $\text{NaCl-KCl}$  [88],  $\text{NaCl-LiCl-KCl}$  [114] elektrolitler kullanılarak yapıldığı ve elektrolitlerin parçalanma voltajı altında genellikle  $3,0 \text{ V}$  civarında çalışıldığı görülmektedir. Galvanostatik şartlarda sülfürlü elektrolitler kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda  $\text{BaS-Cu}_2\text{S}$  [103],  $\text{BaS-Cu}_2\text{S-La}_2\text{S}_3$  [104] hücre voltajının sırasıyla  $0,4 \text{ V}$  ve  $0,5 \text{ V}$ 'larda olduğu, deney boyunca çok az dalgalandığı belirtilmektedir. Hücre voltajlarının bu denli düşük olmasının kullanılan sülfürlü elektrolitin yarı iletken yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6.4 : Hücre voltajının akım yoğunluğu ile değişimi [15 dk., 1200 °C].

Enerji tüketim değerlerinin de akım yoğunluğuna bağlı olarak hücre voltaj değerlerine benzer bir eğilim gösterdiği görülmektedir (şekil 6.5). Pelet haline getirilen Cu<sub>2</sub>S'in CaCl<sub>2</sub>-NaCl içerisinde redüklendiği çalışmada % 32,8 akım verimi ile 3,60 kWh/kg Cu üretilebildiği belirtilmektedir.

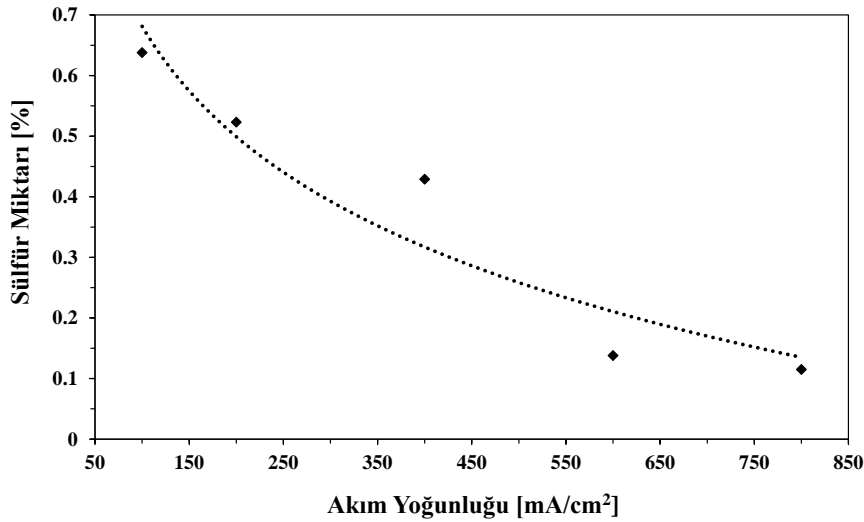


Şekil 6.5 : Spesifik enerji tüketiminin akım yoğunluğu ile değişimi [15 dk., 1200 °C].

Ergimiş tuz elektrolizi ile sülfürlü yapılardan metal eldesine yönelik literatür verileri incelendiğinde; elektrodeoksidasyon/elektrodesülfürizasyon uygulamalarının birçoğunun (çalışmalarının neredeyse hepsinde klorür esaslı elektrolitlerin parçalanmaması için uygulanan potansiyelin sınırladığından dolayı)

potansiyostatik şartlarda yapıldığı görülmektedir. Uygulanan potansiyel katodun içerdiği oksijen/sülfür miktarında çok önemli bir etken olup, potansiyel artışı ile oksijen/sülfür miktarı düşmektedir [98].

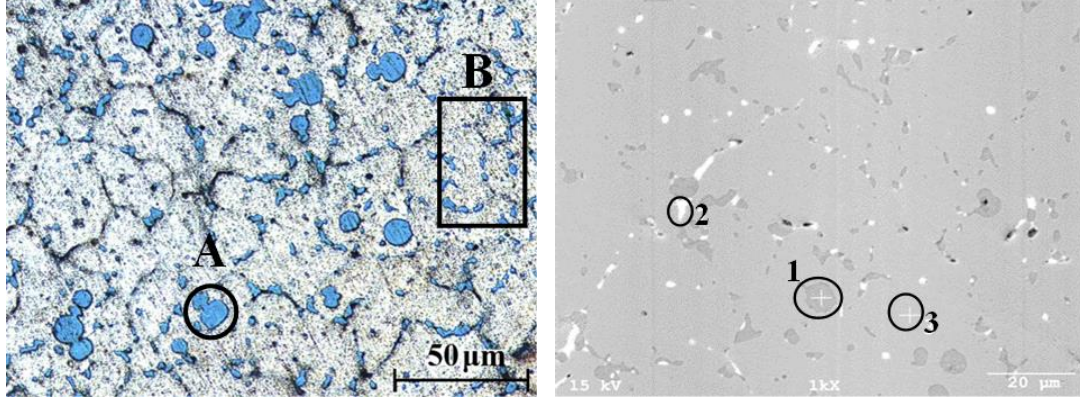
Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda akım yoğunluğuna bağlı olarak redüklenen madde içerisindeki sülfür içeriği incelenmiş ve değişim şekil 6,6'da verilmiştir. Artan akım yoğunluğu ile hücre voltaj değerlerinin arttığı ve potansiyostatik şartlarda yapılan redüksiyon çalışmalarına benzer şekilde sülfür miktarının artan akım yoğunluğu ile azaldığı görülmüştür. Şekil 6.6'da verilen grafikte sülfür miktarının artan akım yoğunluğu ile ilişkisi incelendiğinde sülfür giderme hızının artan akım yoğunluğu ile azalan akım verimine benzer şekilde 600 mA/cm<sup>2</sup>'den sonra eğrinin x eksenine paralel ilerlediği görülmüştür.



**Şekil 6.6 :** Sülfür miktarının akım yoğunluğuna bağlı değişimi [15 dk., 1200 °C].

Şekil 6.7'den açıkça görüldüğü üzere, elektroliz için seçilen kısa süre (15 dk) nedeni ile akım yoğunluğuna bağlı olarak redüklenen bakır miktarı artmasına karşın tüm malzemenin redüksiyonu için yeterince süre verilmemesinden dolayı yapıda sülfür kalmaya devam etmektedir. Üretilen bakırın metalografik ve SEM incelemesinde (Şekil 6,7) yapıda sadece adacıklar halinde redüklenmemiş sülfürlü bileşikler (**A**) ile tane sınırlarında ise endüstriyel hammadde kullanımından kaynaklanan kurşun, demir, çinkoca zengin metalik fazlar (**B**)'in olduğu, yapıda boraks kaynaklı kirlenme olmadığı görülmüştür. Bakır sülfürün direkt redüksiyonu ile elde edilmiş metalik bakırın SEM/EDS incelemeleri sonucunda elde edilen katot ürününün saf bakır, kurşunca zengin metalik bölge ve redüklenmemiş karışık metal sülfür bölgelerini

içeren 3 farklı bölgeden oluştuğu anlaşılmıştır. Bu üç farklı bölgenin kimyasal içeriği EDS ile incelenmiş ve sonuçlar çizelge 6,2’de verilmiştir.



**Şekil 6.7 :** Katot ürününe ait (a) Işık Mikroskop ve (b) SEM görüntüsü [600 mA/cm<sup>2</sup>, 1200 °C, 15 dk.].

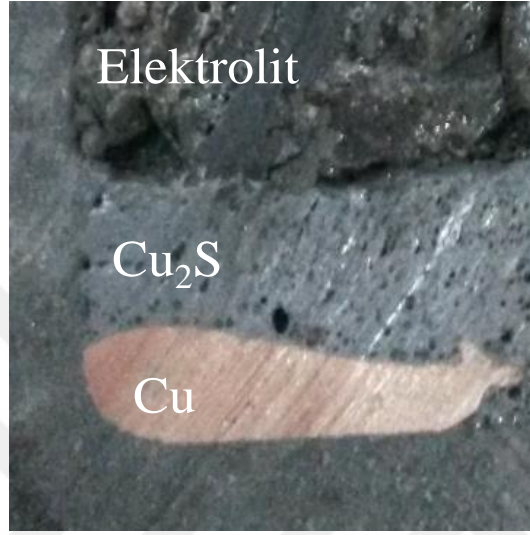
**Çizelge 6.2 :** Tamamlanmamış redüksiyon sonucu üretilen katot ürünün EDS analiz sonuçları şekil 6.7 [% ağı.] [600 mA/cm<sup>2</sup>, 1200 °C, 15 dk.].

Bölge	Cu	Pb	Fe	Zn	S
1	65,8	16,7	3,4	0,6	13,5
2	12,2	86,8	0,3	0,7	-
3	100	-	-	-	-

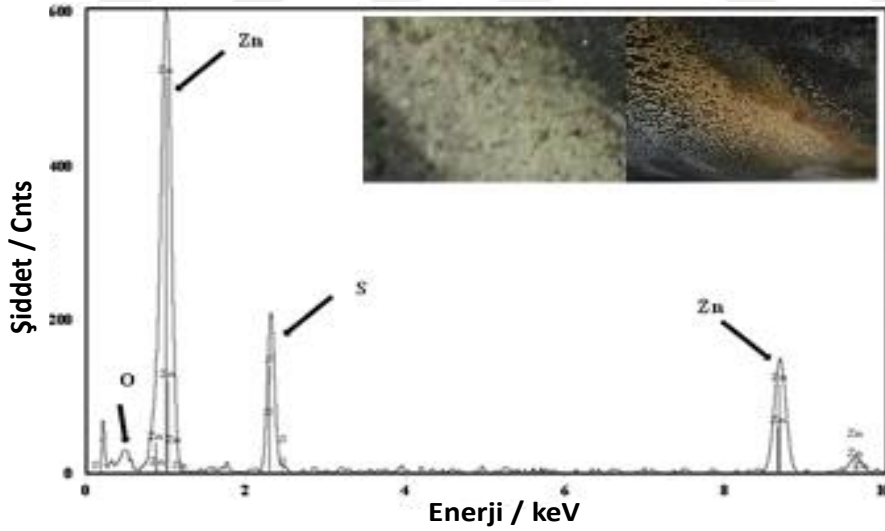
Hücre içerisinde katot ürünü, hammadde ve elektrolitin konumlarının belirlenmesi amacıyla bir deney yarıda kesilmiş ve elektroliz hücresi hızla soğutulmuş Şekil 6.8’de verilen hücre kesit görüntüsü elde edilmiştir. Şekil 6.8’den de açıkça görüldüğü üzere elektrolit, bakır matı ve yüksek yoğunluğa sahip katot ürünü hücrede yoğunluklarına göre keskin sınırlarla ayrılmaktadır. Endüstriyel üretimde fazların ayrılması için yeterli sürenin tanınması ile sülfürlü fazlar, metalik bakır ve boraks esaslı elektrolitin yoğunluk farkından dolayı birbirinden kolayca ayrılabilir ve elektroredüksiyon ile sürekli üretimi mümkün kılacağı düşünülmektedir.

Sülfürlü bileşiklerin elektrokimyasal redüksiyonunda anotta oluşan elementel S<sub>2</sub> gazının sistemi terk ederken hücrenin soğuk bölgelerinde kondense olduğu gözlenmiş ve benzer sonuçların literatürde de belirtildiği görülmüştür [102]. Anotta oluşan sülfür gazı ve buharlaşan çinkonun (ZnO formunda), potanın üst bölgeleri, pota kapağı, anodun soğuk üst bölgeleri vb. deney sisteminin soğuk bölgelerinde sarı toz formunda

biriktiği gözlenmiştir. Anot reaksiyon ürünleri ve hücrede buharlaşan gazların soğuk seramik plaka üzerinde kondanse olması sağlanarak kimyasal içeriği EDS (şekil 6.9) ile incelenmiş ve yapıda çinko (ZnO) ve elementel sülfür belirlenmiştir. Anodik gazlar içinde termodinamiksel olarak oluşma olasılığı bulunan CS<sub>2</sub> gazları, deney sisteminde ölçümlendirilememiştir.



Şekil 6.8 : ETE hücrenin kesit görüntüsü.



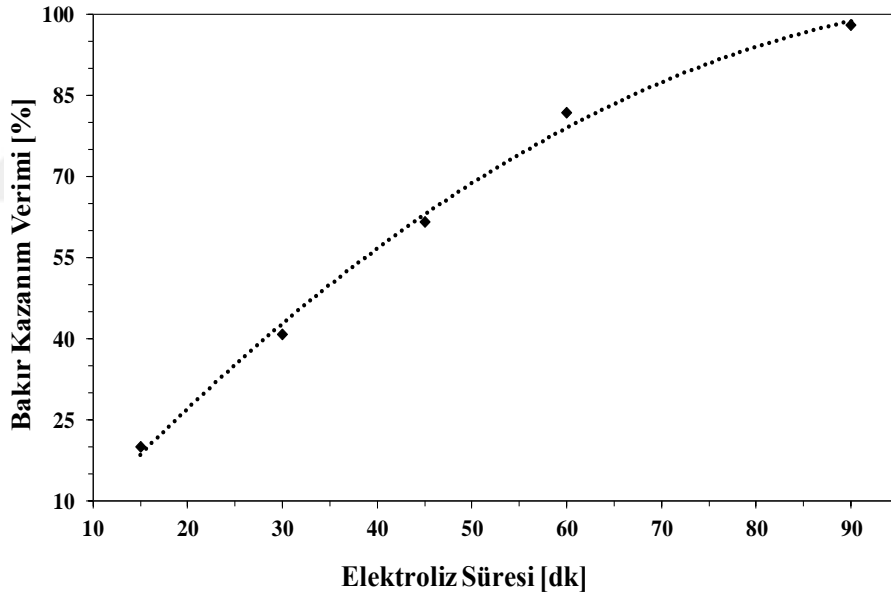
Şekil 6.9 : Kondanse edilen anot gazının EDS sonucu [600mA/cm<sup>2</sup>, 1200 °C, 15 dk.].

### Elektroliz süresinin metal kazanımı ve sülfür giderimine etkisi

Sülfürlü bileşiklerin elektrokimyasal redüksiyon ile tamamen redüksiyonunu başlıca uygulanan akım, hücre potansiyeli, reaksiyon sıcaklığı, redüklenen bileşiğin cinsi, kullanılan elektrolit ve katkıları etkilemekle birlikte elektroliz süresinin etkisi de

büyükür. Ge ve arkadaşları [50] NaCl-CaCl elektroliti içerisinde 800 °C sıcaklıkta yaptıkları çalışmada 3,10 g Cu<sub>2</sub>S peletin tamamen redüklenmesi için 2,8 V'ta 10 saat ve üzerinde zaman gerektiği sonucuna ulaşmışlardır. NaCl-KCl elektroliti içerisinde sabit 2,4 V hücre voltajında ise 1,65 g kalkopritin redüksiyonunun 120 dakika da tamamlandığı belirtilmektedir [88]. Sülfürlü elektrolitler ile klorürlü elektrolitlere oranla nispeten daha yüksek sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda BaS-Cu<sub>2</sub>S [103] elektroliti içerisinde 60 dk, BaS-Cu<sub>2</sub>S-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [104] elektrolitinde ise 30 dk. sonunda miktarı belirtilmemekle birlikte kükürt içermeyen metal bulyonların üretildiği belirtilmektedir.

Redüklenen metal miktarı ve katot ürününün içerdiği sülfür içeriğinin elektroliz sürecinde değişimi sabit 1200 °C deney sıcaklığı ve sabit 600 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda incelenmiştir. Bakır kazanım verimi artan elektroliz süresi ile artmış ve 90 dk'lık elektroliz süresi sonunda % 98,09'a ulaşmıştır (şekil 6.10).

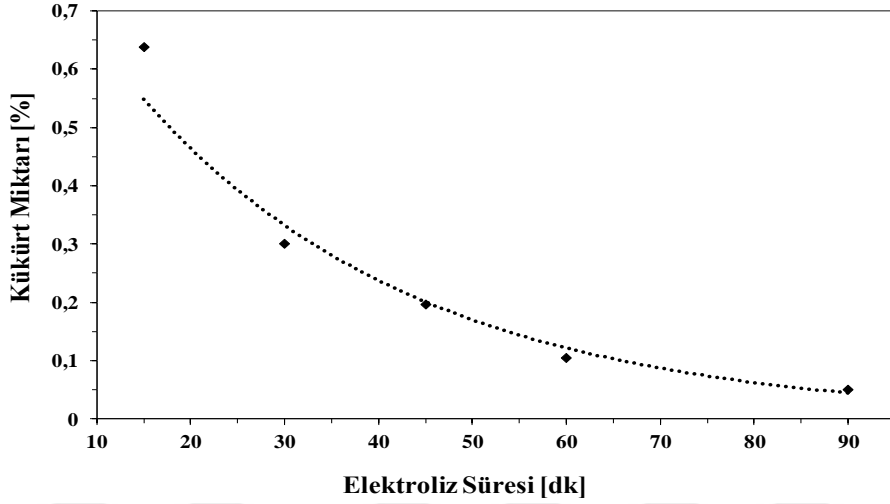


**Şekil 6.10** : Bakır kazanımının elektroliz süresi ile değişimi [600 mA/cm<sup>2</sup>, 1200°C].

Elektrodeoksidasyon ve elektrosülfürizasyon çalışmaları katot ürününün içerdiği oksijen/sülfür miktarı uygulanan elektroliz süresine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. Sülfürlü bileşiklerden elektrosülfürizasyon hakkında yapılan çalışmalar incelendiğinde özellikle klorürlü elektrolitlerden sülfür gideriminin çok uzun (2-10 saat) sürelerde gerçekleştiği görülmüştür.

600 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 15-90 dk. arasında değişen elektroliz sürelerinde elde edilen katot ürününün sülfür içeriğinin, artan elektroliz süresi ile hemen hemen

lineer olarak azaldığı ve 90 dk. sonunda ise sıfırlandığı tespit edilmiştir (şekil 6.11). Elde edilen ürünün kimyasal bileşimi çizelge 6.3'te verilmiştir.

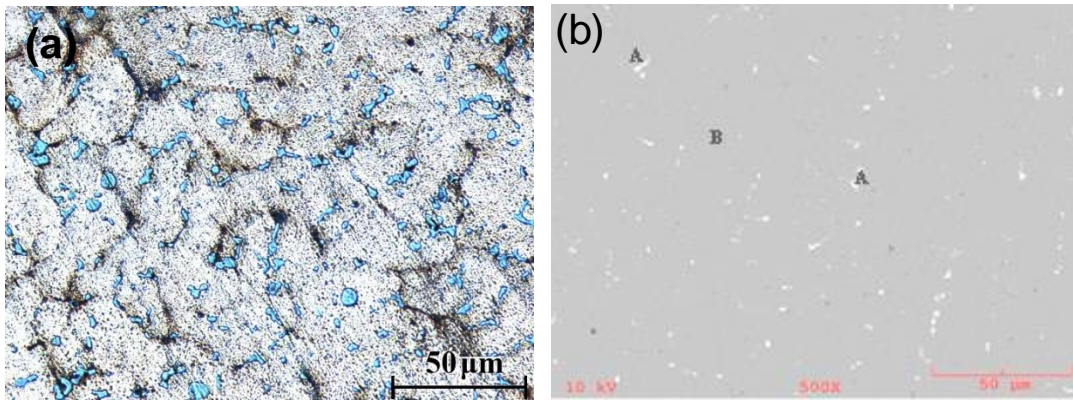


**Şekil 6.11 :** Sulfür miktarının elektroliz süresine bağlı değişimi [ $600 \text{ mA/cm}^2$ ,  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ].

**Çizelge 6.3 :** Katot ürününe ait kimyasal bileşim [ $600 \text{ mA/cm}^2$ , 90 dk.,  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ].

Element	Cu	Pb	Zn	Fe	S
[Ağ. %]	98.8	0.85	0.02	0.31	0,0

90 dk'lık elektroliz süresi sonunda üretilen katot ürününün mikroyapısı ışık mikroskop ve SEM ile incelenmiştir. Elektroliz süresinin artışı ile (15 dk'dan 90 dk.'ya) şekil 6.7'de görülen redüklenmemiş sülfürlü yapıların oluşturduğu oval adacıkların kaybolduğu belirlenmiştir. Yapıda, uygulanan yüksek elektroliz sıcaklığına bağlı olarak gerçekleşen buharlaşma nedeni ile çinko kalmazken, bakır matrisi içerisinde rastgele dağılmış kurşunca zengin bölgelerin olduğu görülmektedir (Şekil 6.12).



**Şekil 6.12 :** 90 dk'lık Elektroliz sonunda üretilen bakıra ait a) Işık Mikroskop ve b) SEM görüntüleri [ $600 \text{ mA/cm}^2$ ,  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 90 dk.].

## 6.2 Sülfürlü Bileşiklerden Alaşım Üretimi

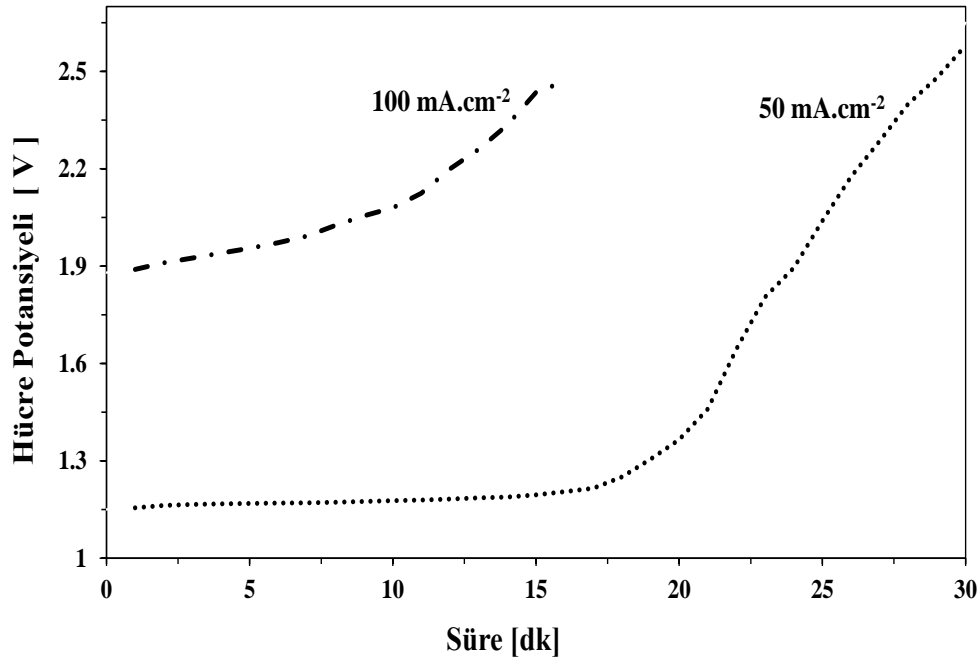
Bu bölümde, önceki bölümde sonuçları verilen  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'den Cu üretiminde elde edilen tecrübe ile özellikle karışık oluşan metal sülfür bileşiklerinden metal alaşımı üretimi çalışılmıştır.  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'den Cu üretiminde olduğu gibi boraks elektrolitinin kullanılmamasının nedeni Ni'nin elektroliz koşullarında B ile  $\text{Ni}_x\text{B}$  bileşimini oluşturmasıdır.  $\text{Cu}_2\text{S}$ -NiS bileşiklerinden CuNi alaşım üretimi  $\text{CaCl}_2$  elektroliti kullanılarak  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta potansiyostatik ve galvanostatik şartlarda çalışılmıştır.

### Galvanostatik koşullarda CuNi alaşımı üretimi

Endüstriyel elektroliz sistemleri ürün miktarını doğrudan etkileyen akımın kolay kontrolü nedeniyle galvanostatik olarak yapılmaktadır. Fakat zararlı gaz salınımına (klor) sebep olabilecek elektrolitler ile çalışıldığında elektrolitin parçalanmasından kaçınmak amacıyla potansiyostatik şartlarda çalışılmaktadır.

$\text{Cu}_2\text{S}$  ve NiS'den CuNi alaşım üretimi  $\text{CaCl}_2$  elektroliti kullanılarak ilk olarak  $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  ve  $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  sabit akım yoğunluğu uygulanarak  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta çalışılmıştır. Kalsiyum klorür elektrolitinin teorik parçalanma voltajı termodinamik verilerden yararlanılarak  $3,05\text{ V}$  olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada galvanostatik şartlarda çalışıldığından dikkat edilmesi gereken nokta katodik polarizasyonun  $\text{CaCl}_2$  elektrolitinin parçalanma voltajı altında kalması ve klorür gazı oluşumuna izin verilmemesidir.

Şekil 6.13'de  $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  ve  $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  akım yoğunluğu uygulanarak gerçekleştirilen deneylere ait hücre voltajının değişimi görülmektedir.  $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  akım yoğunluğu uygulandığında hücre voltajının ilk 20 dk  $1,2\text{ V}$ 'larda hemen hemen stabil kaldığı, 20. dk'dan sonra ise hızla yükselmeye başladığı görülmüştür. Deney hücre voltajının muhtemelen elektrolitin parçalanma voltajını aşacağı düşünülerek 30 dk. sonunda sonlandırılmıştır. Akım yoğunluğu  $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 'ye yükseltildiğinde, deney başlangıcında hücre voltajının  $1,8\text{ V}$ 'larda olduğu ve 10 dk'lık deney sonunda hücre voltajının sürekli yükselişe geçtiği görülmüştür.



Şekil 6.13 : Hücre voltajının zamanla değişimi [CaCl<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>S-NiS, 1200 °C].

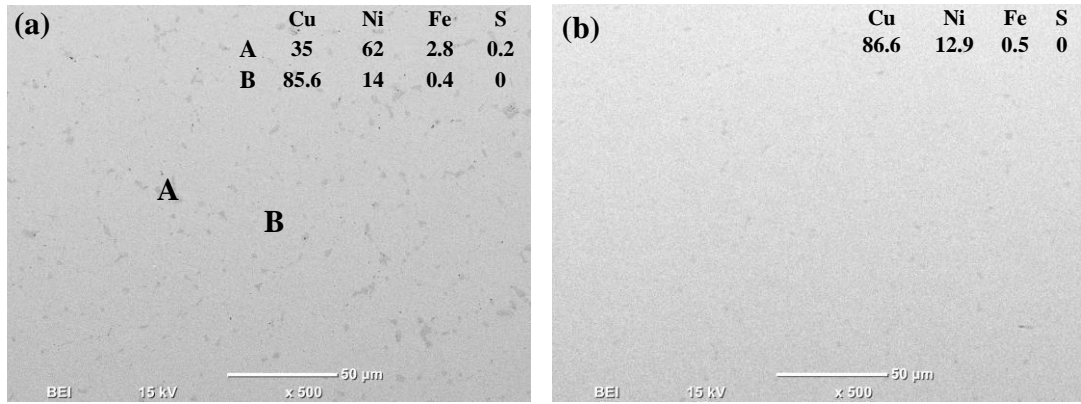
50 mA.cm<sup>-2</sup> ve 100 mA.cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğu uygulanarak elde edilen CuNi alaşımının kimyasal analiz sonuçları çizelge 6.4'te verilmiştir. Kullanılan malzemelerin teknik kalite olmasından dolayı bir miktar demirin de yapıda yer aldığı görülmektedir.

Çizelge 6.4 : Galvanostatik koşullarda üretilen alaşımların kimyasal analiz sonuçları [CaCl<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>S-NiS, 1200 °C].

Cu/Ni Oranı	Akım Yoğunluğu, J (mA.cm <sup>-2</sup> )	Süre, t (dk)	Kimyasal Bileşim i, Ci (Ağ. %)			
			Cu	Ni	Fe	S
9/1	50	30	87,0	11,9	0,6	0,2
9/1	100	15	88,1	11,2	0,5	0,03

50 mA.cm<sup>-2</sup> ve 100 mA.cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğu uygulanarak üretilen ürünlerin mikroyapıları SEM-EDS ile incelenmiştir. 50 mA.cm<sup>-2</sup> akım uygulanarak üretilen katot ürününde tamamen redüklenmemiş Cu-Ni-Fe-S yapılarının ana matriks içerisinde tesadüfi olarak dağılmış olduğu görülmektedir (Şekil 6.14). Şekil 6.14'de A ile gösterilen redüklenmemiş yapıların, başlangıç malzemesinin nikel içeriği, bakırdan çok düşük olmasına rağmen nikelce zengin sülfürlü fazları içermesi Cu<sub>2</sub>S'in redüksiyonunun NiS'e oranla nispeten daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. 100 mA.cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğu uygulanarak aynı koşullarda gerçekleştirilen deney

sonucunda elde edilen numunede yapıda dağılmış sülfürlerin hemen hemen tamamen kaybolduğu tespit edilmiştir.



**Şekil 6.14 :** Galvanostatik şartlarda üretilen CuNi alaşımlarına ait SEM görüntüleri  
a) 50 mA.cm<sup>-2</sup> b) 100 mA.cm<sup>-2</sup> [CaCl<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>S-NiS, 1200 °C].

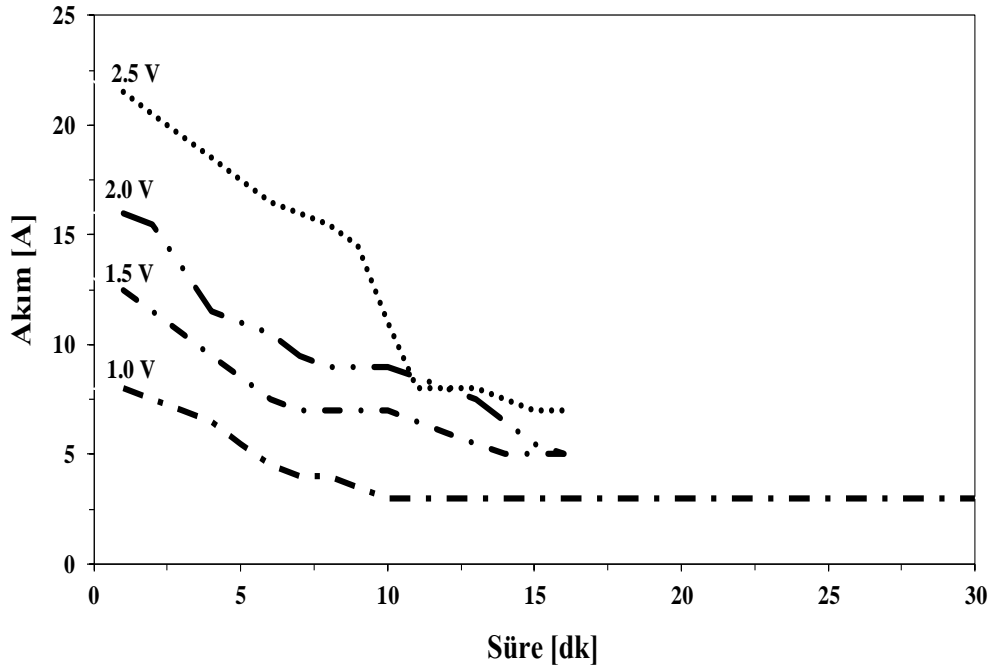
### **Galvanodinamik koşullarda CuNi alaşımı üretimi**

Bu bölümde, sülfürlü bileşiklerden CuNi alaşım üretimi 1,0-2,5 V arasında değişen hücre potansiyel değerlerinde CaCl<sub>2</sub> elektrolit içerisinde 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik şartlarda yapılan incelemelerde hücre voltajının zamanla yükselerek elektrolitin parçalanma potansiyelini aşma ihtimali galvanodinamik şartlarda üretime yöneltmiştir. Şekil 6.15’de galvanodinamik şartlarda yapılan deneylere ait akım zaman grafikleri görülmektedir.

Tüm akım-süre grafiklerinin benzer eğilim gösterdiği, akım değerlerinin zamanla azaldığı ve bir noktadan sonra sabit kaldığı görülmektedir. Redüksiyonun tamamlanmasıyla akım, artık akım seviyesine düşmekte ve o akımda devam etmektedir. Elde edilen bu değişim, sülfürlü yapıların iletkenliğinin bir fonksiyonudur ve elektoredüksiyon ile azalan sülfür fazları sonucunda sadece elektrolit iletkenliğine bağlı olarak sistemde anodik ve katodik reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu verilerden yola çıkılarak teknolojik uygulamada elektroliz süresince düzenli olarak sülfür şarjı yapılması gerekliliği görülmektedir.

Farklı deneysel koşullarda üretilen CuNi alaşımlarının kimyasal bileşimleri çizelge 6.5’te verilmiştir. Çalışılan sıcaklıkta sıvı alaşım elde edebilmek amacıyla faz diyagramı dikkate alınarak Cu/Ni oranı tüm deneylerde 9/1 olarak sabit tutulmuştur. Çizelge 6,5’te verilen sonuçlar incelendiğinde, katot ürün bileşiminin beslenen malzemedeki bakır nikel oranına paralel gerçekleştiği görülmektedir. Teknik malzeme

kullanımından dolayı gelen demirin hemen hemen tüm numunelerde aynı oranda bulunduğu sülfür oranının ise artan potansiyel ile azaldığı görülmektedir.

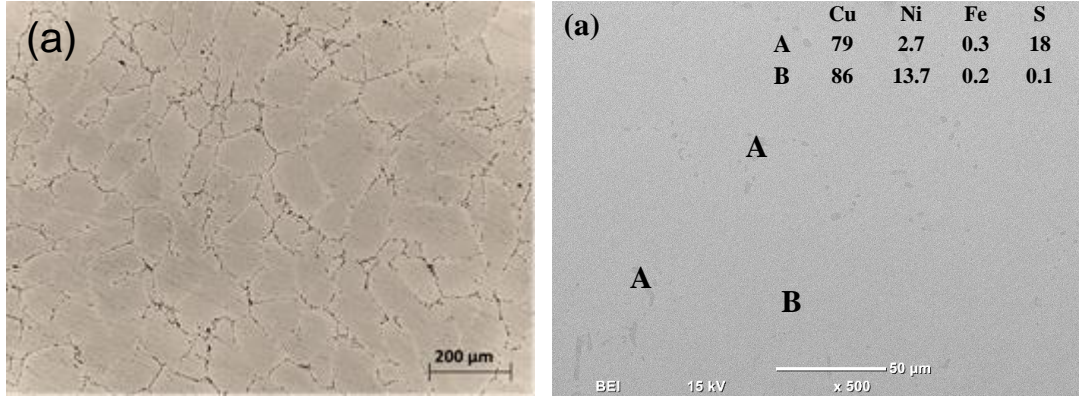


**Şekil 6.15 :** Sülfürlü bileşiklerden CuNi alaşım üretiminde uygulanan potansiyele bağlı olarak sistemden geçen akım değerlerinin süre ile değişimi [CaCl<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>S-NiS, 1200 °C, Cu/Ni Oranı 9/1].

**Çizelge 6.5 :** Galvanodinamik şartlarda üretilen CuNi alaşımların kimyasal bileşimi [CaCl<sub>2</sub>, Cu/Ni 9/1, 1200 °C].

Hücre Voltajı, (V)	Süre, <i>t</i> (dk)	Kimyasal Kompozisyon <i>i, Ci</i> (Ağ. %)			
		Cu	Ni	Fe	S
1,0	30	88,0	11,4	0,4	0,2
1,5	15	88,5	11,0	0,3	0,2
2,0	15	88,3	11,3	0,3	0,1
2,5	15	87,3	12,3	0,4	0,0

Yapıda bulunan sülfürün tamamen giderilmediği 1,5 V sabit voltaj altında yapılan deney sonucunda üretilen numunenin mikroyapısı ışık mikroskop ve SEM-EDS ile incelenmiştir. Redüklenmemiş metal sülfür yapılarının ana bakır matriksi içerisinde tane sınırlarına yerleştiği tespit edilmiştir.

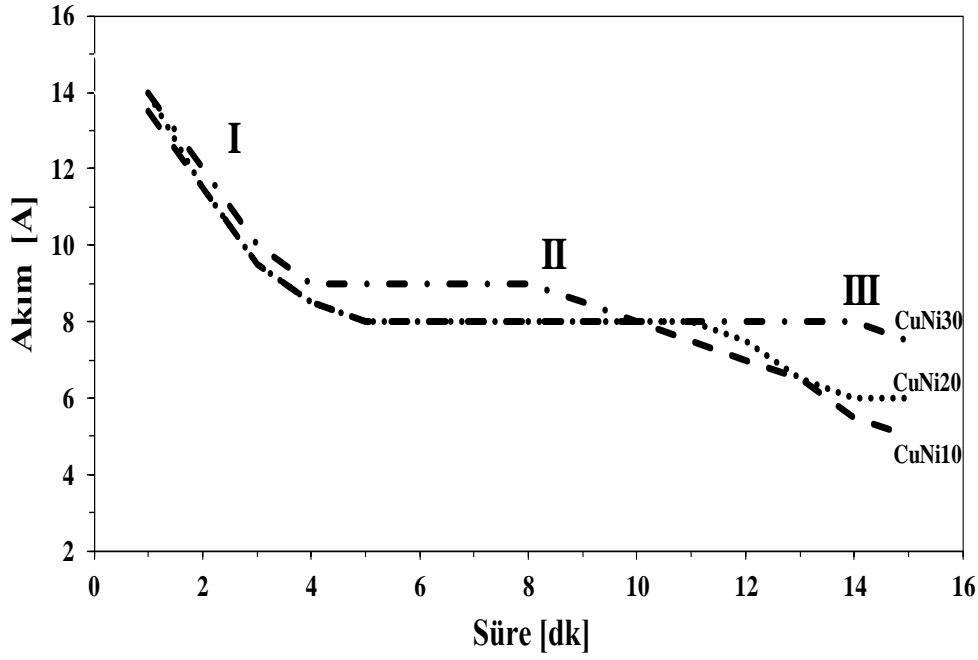


**Şekil 6.16 :** 1,5 V sabit hücre voltajı uygulandığında üretilen alaşıma ait a) Işık mikroskop görüntüsü b) SEM görüntüsü ve EDS analizi [ $\text{CaCl}_2\text{-Cu}_2\text{S-NiS}$ , 1200 °C, 15 dk.].

### **CuNi alaşım üretimine başlangıç Cu/Ni oranının etkisi**

Sabit Cu/Ni oranında galvanostatik ve potansiyostatik şartlarda yapılan incelemelerden sonra NiS oranı artırılarak, redüksiyon davranışına NiS'in etkisi incelenmiştir. NiS oranı belirlenirken endüstriyel olarak yaygın kullanılan CuNi20 ve CuNi30 alaşımları üretimi de hedeflenmiştir. NiS'in redüksiyon potansiyeli CV analizlerinden de görüldüğü üzere  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'ten daha yüksek olduğundan NiS artışı ile redüksiyonun yavaşlayacağı düşünülmektedir. Şekil 6.17'de farklı Cu/Ni oranlarında yapılan deneylere ait akım-süre grafiği görülmektedir. Akım-süre grafikleri 3 ana kısımdan oluşmaktadır; Akımın hızla düştüğü 1. Bölge, akımının nispeten sabit kaldığı 2. Bölge ve redüksiyonun tamamlandığını gösteren artık akım bölgesine düşüşü gösteren 3. bölge. Hücreye beslenen hammaddedeki Ni oranı arttıkça redüksiyonun yavaşladığı ve akımın 3. bölgeye geçişinin daha uzun sürelerde gerçekleştiği görülmektedir.

Farklı Cu/Ni oranlarından başlanarak üretilen farklı alaşımların kimyasal bileşimi çizelge 6.6'da verilmiştir. Kimyasal analiz sonuçlarını akım zaman grafiğinden sağlanan verileri doğrulamakta, sisteme beslenen hammadde de nikel oranının artışı ile redüksiyonun azalışını alaşımdaki sülfür miktarının artışı da desteklemektedir.

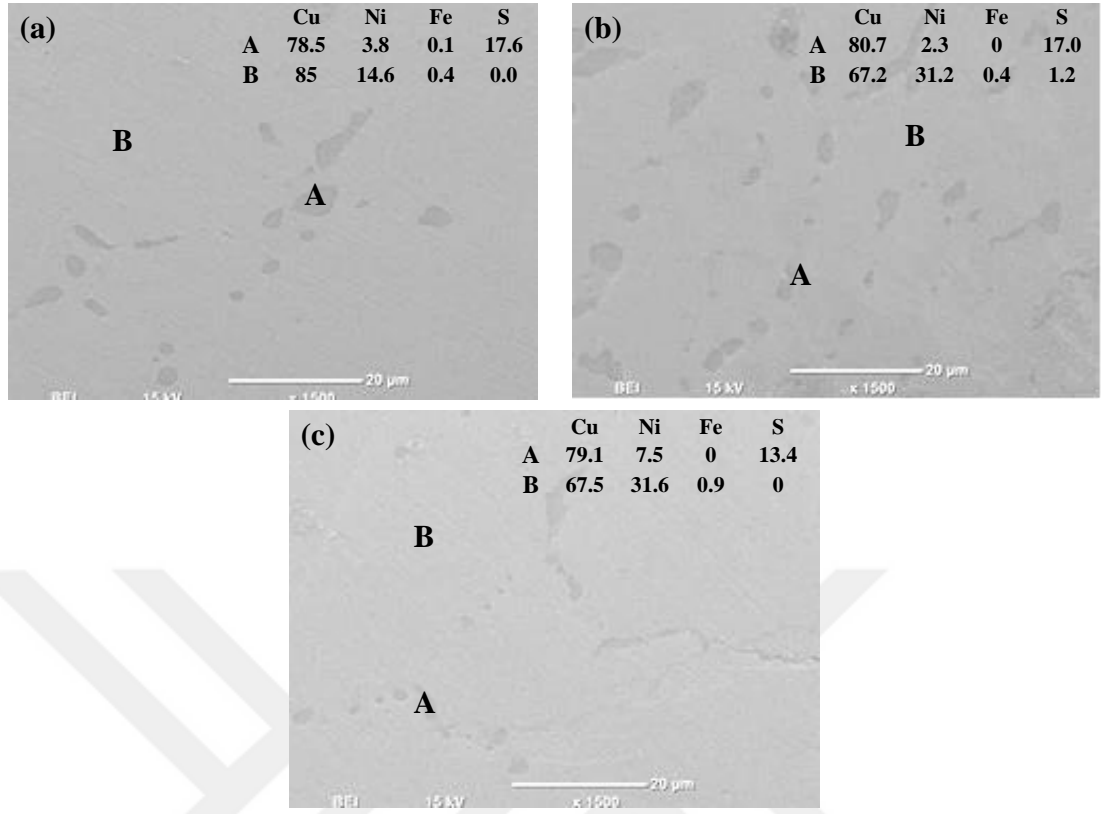


**Şekil 6.17 :** Başlangıç bileşiminde farklı Cu/Ni kullanımında elektroliz süresi ile sistemden geçen akımın değişimi [CaCl<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>S-NiS, 1200 °C, 15 dk, 1,5 V].

**Çizelge 6.6 :** Üretilen CuNi10, CuNi20 ve CuNi30 alaşımlarının kimyasal analiz sonuçları [15 dk., CaCl<sub>2</sub>, 1200 °C, 1.5 V].

Cu/Ni Oranı	Kimyasal Bileşim (Ag.%)			
	Cu	Ni	Fe	S
9/1	88,4	11,0	0,3	0,3>
8/2	77,1	22,0	0,4	0,3>
7/3	67,2	31,2	0,4	1,2

Galvanodinamik şartlarda 1200 °C’de üretilen CuNi10, CuNi20 ve CuNi30 alaşımları SEM-EDS ile incelenerek içerdiği fazlar ve fazların kimyasal bileşimi hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Nikel sülfür oranının artışı ile yapıda rastgele dağılmış adacıklar halinde bulunan metal sülfür yapılarının arttığı görülmüştür. Elde edilen veriler nikel miktarının artışı ile uygulanan elektroliz süresinin artırılması gerektiğini ve endüstriyel uygulamalarda elektroliz sonrası sıcak tutma sistemleri kullanılarak redüksiyonu tamamlanmamış sülfürlü fazların yoğunluk farkından üst bölgeye taşınımının sağlanması gerektiğini ortaya koymaktadır.



**Şekil 6.18** : Farklı CuNi alaşımlarına ait SEM görüntüleri a) CuNi10, b) CuNi20, c) CuNi30, [CaCl<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>S-NiS, 1200 °C,15 dk., 1,5 V] [EDS sonuçları ağırlık % ].

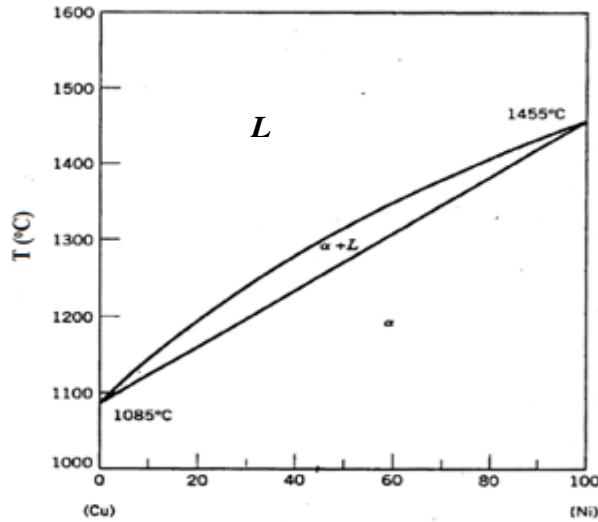


## 7. OKSİTLİ BİLEŞİKLERDEN ALAŞIM ÜRETİMİ

Ergimiş tuz elektroliz yöntemi ile sülfürlü bileşiklerden metal ve alaşım üretimi konusunda edinilen tecrübe ile oksitli bileşiklerden farklı bakır alaşımlarının üretimi üzerine çalışmalara devam edilmiştir. Endüstride yaygın kullanıma sahip olan CuNi, CuSi, CuCo, CuNiCo ve CuNiSi bakır ön alaşımlarının üretimleri oksitli bileşiklerinden başlanarak doğrudan elektrokimyasal redüksiyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Alaşımlar boraks elektroliti kullanıldığında borür bileşikleri oluşturacağından, sülfürlü bileşiklerin redüksiyonunda başarılı sonuçlar elde edilen kalsiyum klorür elektroliti kullanılarak 1200 °C reaksiyon sıcaklığında üretilmiştir.

### Bakır-Nikel Alaşımı Üretimi

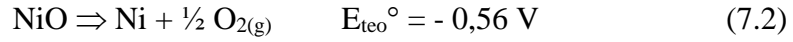
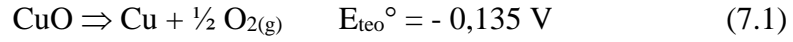
Bakır ve nikel birbiri içerisinde sıvı ve katı halde yüzde yüz çözünebilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı olan 1200 °C’de sıvı alaşım eldesi amacıyla CuNi10 alaşım üretimi hedeflenmiş ve CuO-NiO karışımı potaya Cu:Ni oranı 9:1 olacak şekilde beslenmiştir (şekil 7.1).



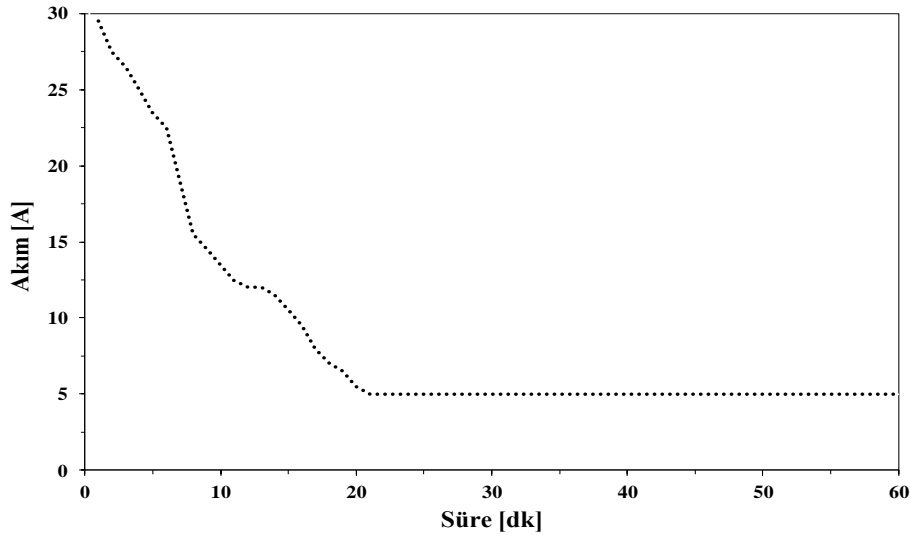
Şekil 7.1 : Cu-Ni faz diyagramı [55]

Cu ve Ni'nin elektrokimyasal üretimlerinde redüksiyon potansiyelleri arasında büyük fark bulunmadığından sulu ve ergimiş tuz çözeltilerinden elektrolitik redüksiyonları nispeten kolay gerçekleşmektedir. CuO ve NiO'nun teorik parçalanma voltajları

sırasıyla -0,135 V ve -0,56 V olarak hesaplanmıştır. Metallerin sulu ve ergimiş tuzlardaki redüksiyon potansiyelleri, molarite, elektrolit yapısı gibi birçok faktöre göre değiştiğinden genellikle redüksiyon davranışları CV ile incelenmektedir. CuO ve NiO'nun CaCl<sub>2</sub> içerisindeki redüksiyon davranışları birlikte incelenmiş (Şekil 5.9) ve -0,3 V'ta geniş bir tek pik vererek redüklendikleri tespit edilmiştir.



Oksitli bileşiklerden alaşım üretiminde genellikle elektrolitin parçalanma voltajının izin verdiği mümkün olan en yüksek hücre potansiyel değerinde çalışılarak redüksiyonun mümkün olduğunca hızlı gerçekleşmesi hedeflenmektedir. Bu amaçla çalışmamızda hücre potansiyeli 1200 °C'de teorik olarak 3,05 V'da parçalananan CaCl<sub>2</sub>'nin parçalanma voltajı altında 2,7 V'da gerçekleştirilerek CuNi alaşımı galvanodinamik şartlarda üretilmiştir. Şekil 7.2'de 60 dk'lık deney süresince gerçekleşen akım değişimi görülmektedir. Akım-Süre diyagramında 20. dakikadan sonra görülen stabil bölge, önceki bölümlerde de ele alındığı üzere sistemde bulunan yüksek iletkenliğe sahip CuO ve NiO'nun redüksiyonun tamamlandığı süreyi göstermektedir.



**Şekil 7.2 :** CuNi10 alaşımı üretiminde akımın elektroliz süresi ile değişimi [1200 °C, CaCl<sub>2</sub>, 2,7 V].

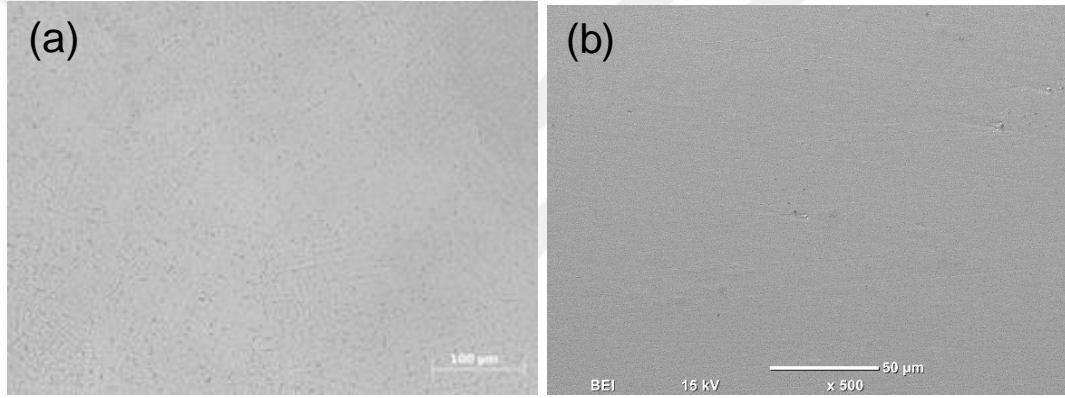
Üretilen CuNi alaşımına ait kimyasal analiz sonuçları çizelge 7.1'de verilmiştir. Analiz sonuçları hedeflenen CuNi10 alaşımının oluştuğu ve herhangi bir safsızlık

içermediğini şekil 7.3’de verilen ışık mikroskop ve SEM görüntüleri de teyit etmektedir.

**Çizelge 7.1 :** CuNi Alaşımına ait kimyasal analiz sonuçları [1200 °C, CaCl<sub>2</sub>, 60 dk.]

Hücre Voltajı, (V)	Şarj Cu/Ni Oranı	Element (Ağ. %)	
		Cu	Ni
2,7	9/1	88,044	11,84

Işık mikroskop ve SEM ile ayrıntılı analizi yapılan CuNi10 alaşımının yapısında farklı bileşime sahip herhangi bir yapı içermediği şekil 7.3’de verilen SEM ve Işık Mikroskop görüntülerinden de görülmektedir.

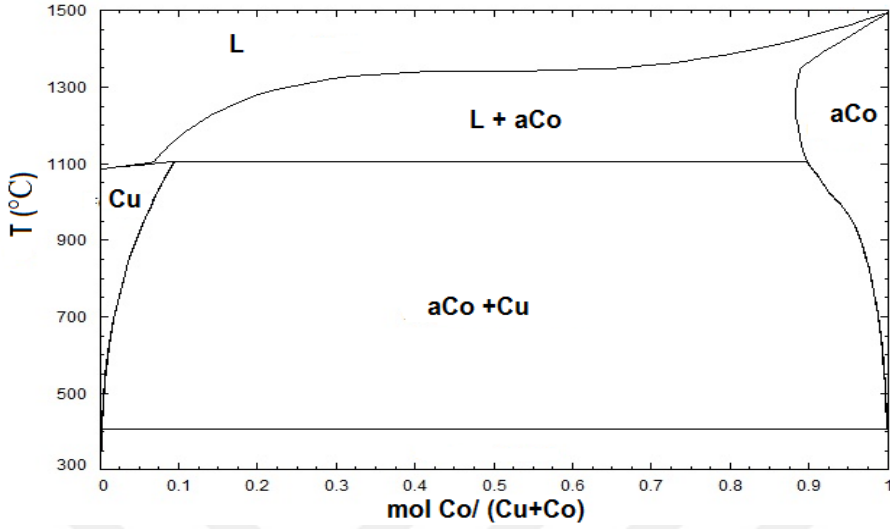


**Şekil 7.3 :** CuNi10 Alaşımına ait a) Işık Mikroskop ve b) SEM görüntüsü [1200 °C, CaCl<sub>2</sub>, 2,7 V , 60 dk.].

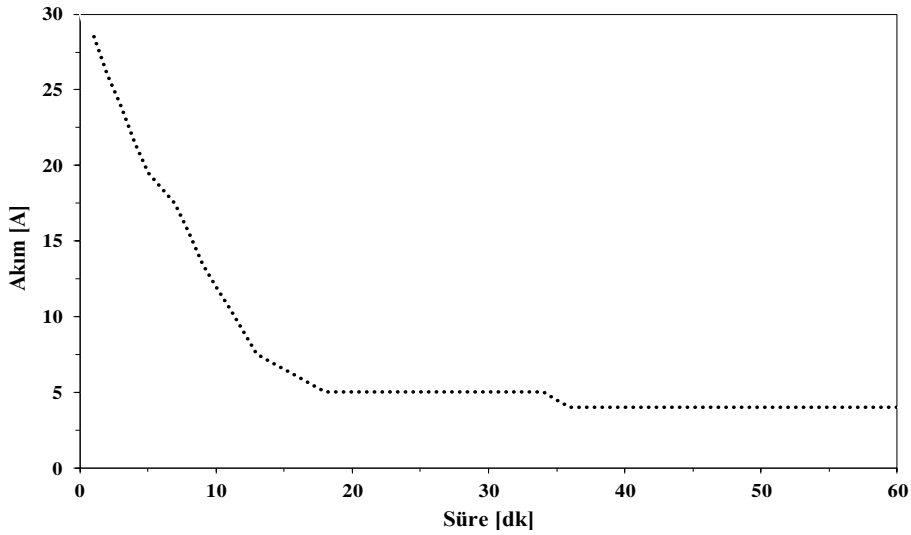
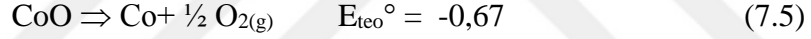
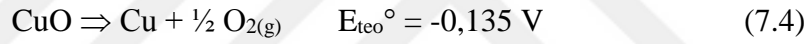
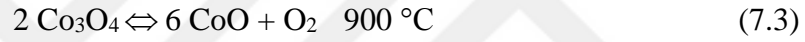
### Bakır-Cobalt Alaşımı Üretimi

CuCo alaşım üretiminde CuO ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bileşikleri kullanılmıştır. Cu ve Co’ın birbiri içerisinde çözünürlüğünün 400 °C altında hemen hemen yoktur bu nedenle alaşım üretimi nispeten zordur (şekil 7.4). Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 900 °C ve üzerinde termal olarak parçalanarak CoO’yu oluşturmaktadır. CuO ve CoO’nun teorik parçalanma voltajları denklem 7.4 ve 7.5’te verilmiştir. Teorik parçalanma voltajları yanında CuO-CoO’nun CaCl<sub>2</sub> içerisindeki redüksiyon davranışları çevrimsel voltametri ile incelenmiş ve şekil 5.10’da verilen CV voltamogramından da açıkça görüldüğü üzere elektrolit parçalanma voltajının çok altında -0,3 V’ta redüklendikleri tespit edilmiştir. Bu değer CaCl<sub>2</sub>’nin parçalanma voltajının çok altındadır ki bu da CaCl<sub>2</sub> içerisinde herhangi bir zehirli gaz (klor) salınım tehlikesine izin vermeden CuCo alaşımının elektrokimyasal olarak kolayca üretilebileceğini işaret etmektedir. CuCo10 alaşım üretimi sabit 2,7

hücre voltaj değerinde 1200 °C reaksiyon sıcaklığında ve 60 dk. deney süresinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.4 : Cu-Co faz diyagramı [55].



Şekil 7.5 : CuCo10 alaşımı üretiminde akımın elektroliz süresi ile değişimi [1200 °C, CaCl<sub>2</sub>, 2,7 V].

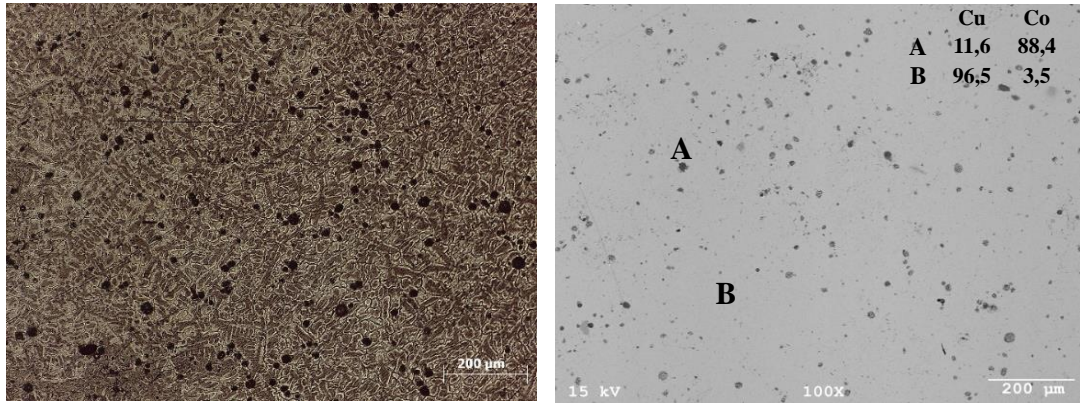
Şekil 7.5'te verilen CuCo alaşımına ait akım süre profili incelendiğinde reaksiyonun 35 dk. civarında tamamlandığı görülmektedir. 35 dakika sonunda 4 A gibi düşük seviyelere inen nihai akım seviyeleri reaksiyonun tamamen ve verimli bir şekilde gerçekleştiğine işaret etmektedir.

Üretilen alaşıma ait kimyasal analiz sonuçları çizelge 7.2’de görülmektedir. Elde edilen alaşımın bileşimi incelendiğinde kobaltın alaşımda hedeflenen CuCo10 alaşımından daha az Co içerdiği göze çarpmaktadır. Elektrolitte yapılan analiz sonucunda yapıda çözülmüş kobalt miktarının ihmal edilecek seviyede olduğu dikkate alındığında hedeflenen miktarda alaşım bileşimine ulaşamayışının en önemli nedeni kobaltın yapıda tam çözünürlük oluşturmaması ve alaşımın belli noktalarında yoğunlaşması olduğu anlaşılmaktadır.

**Çizelge 7.2 :** CuCo alaşımı kimyasal analiz sonuçları [1200 °C, CaCl<sub>2</sub>, 60 dk.].

Hücre Voltajı, (V)	Şarj Cu/Co Oranı	Element (Ağ. %)	
		Cu	Co
2,7	9/1	93,123	6,633

Şekil 7.6’da verilen ışık mikroskop ve SEM görüntüleri incelendiğinde bakır içerisinde çözünmeyen kobaltın, yapıda oval adacıklar halinde yer aldığı açıkça görülmektedir. Kobaltça zengin yapılarda kobalt oranı ağırlıkça % 88’i aşarken, bakır ana matris içerisinde ağırlıkça % 3,4 kobalt çözünebildiği tespit edilmiştir (şekil 7.6). Teknolojik alaşım üretiminde CuCo alaşımlarının hızlı soğutularak yapıda kobaltça zengin fazların oluşumu engellenmelidir.

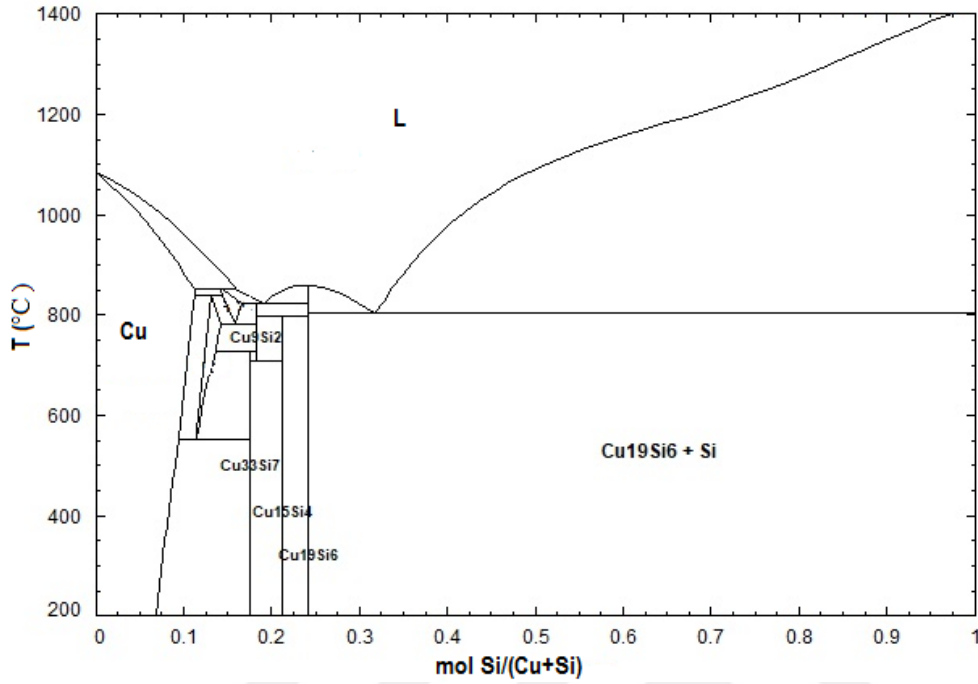


**Şekil 7.6 :** CuCo10 Alaşımı Işık Mikroskop, SEM görüntüleri ve EDS Analizleri [1200 °C, CaCl<sub>2</sub>, 2,7 V, 60 dk.].

### Bakır-Silisyum Alaşımı Üretimi

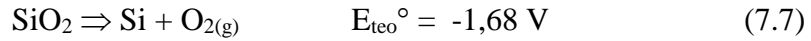
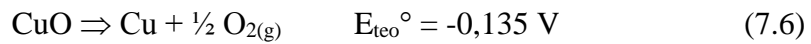
Bakır silisyum alaşım üretimi CuO ve SiO<sub>2</sub> bileşikleri kullanılarak 2,7 V sabit hücre voltajında, 1200 °C sıcaklıkta 60 dk. deney süresi şartlarında gerçekleştirilmiştir. Bakır

ve Silisyum birbiri içerisinde çözünen ve intermetalik oluşturabilen elementler olduğundan homojen CuSi10 alaşımının üretimi hedeflenmiştir (şekil 7.7).



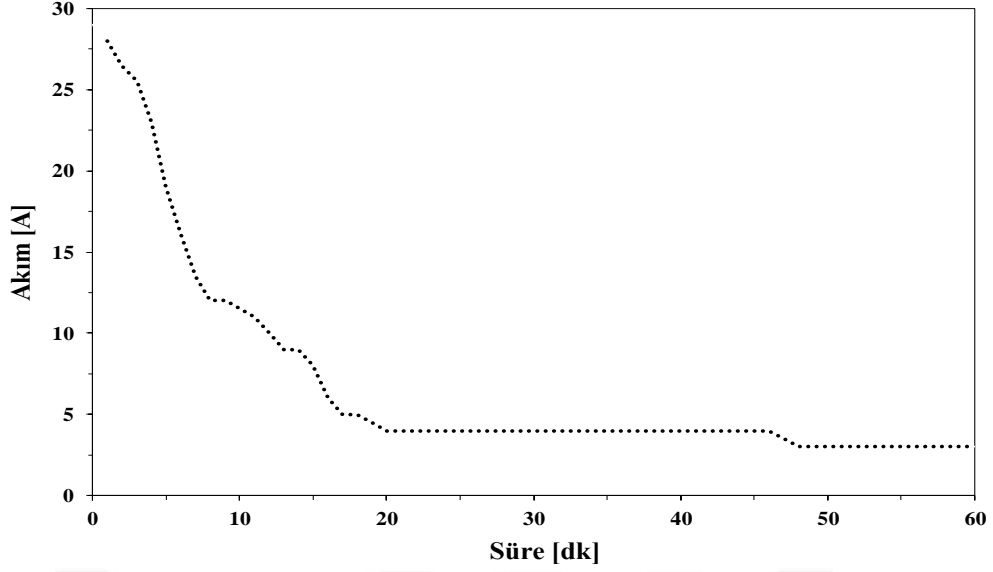
Şekil 7.7 : Cu-Si faz diyagramı [55].

SiO<sub>2</sub> oldukça stabil ve şu ana kadar çalıştığımız bileşiklerden en yüksek teorik redüksiyon potansiyeline sahip bileşiktir. SiO<sub>2</sub>'nin tek başına ve CuO ile birlikte yapılan CV analizlerinde 2 kademede redüklendiği ve son redüksiyon adımının -0,8 V'ta gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Deneyler esnasında sistemden geçen akım miktarı CuCo alaşımına benzer şekilde yüksek akım değerlerinde başlamış ve akım hızlı bir şekilde düşerek 18 dk. da 5 A seviyesine düşmüştür. Akım 5 A'de yaklaşık 25 dk. stabil kaldıktan sonra akımın 4 A'e düştüğü ve bu değerde sabit kaldığı tespit edilmiştir. Önceki alaşımların üretimlerinde de benzer deney düzeneği kullanıldığından, benzer şekilde redüksiyon tamamlandığında sistemden geçen akım değeri yaklaşık 4 A'dır.

Çizelge 7,3'de verilen CuSi alaşımına ait kimyasal analiz sonuçlarından, hedeflenen CuSi10 alaşımının başlangıç hammaddesinin oransal karışımına paralel olarak, nihai alaşımında üretilebildiği görülmüştür.

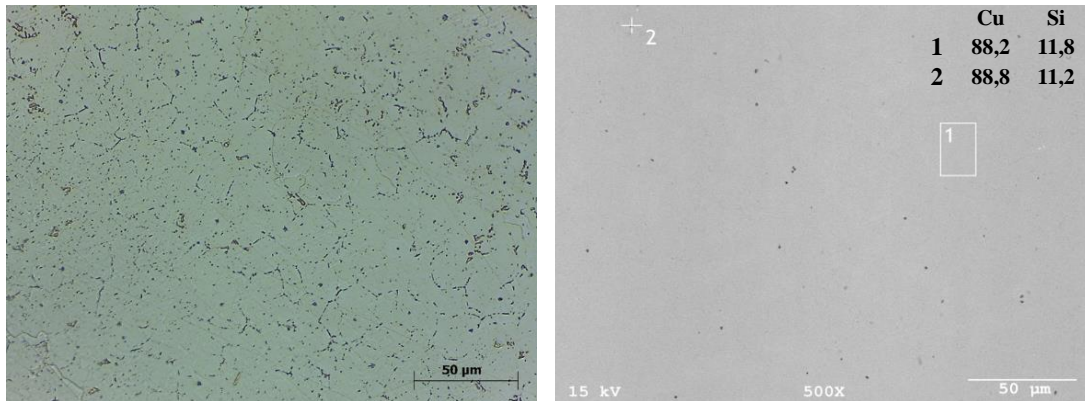


**Şekil 7.8 :** CuSi10 alaşımı üretiminde akımın elektroliz süresi ile değişimi [1200 °C, CaCl<sub>2</sub>, 2,7 V].

**Çizelge 7.3 :** CuSi10 Alaşımı kimyasal analiz sonuçları [CaCl<sub>2</sub>, 1200 °C, 60 dk.].

Hücre Voltajı, (V)	Şarj Cu/Si Oranı	Element (Ağ. %)	
		Cu	Si
2,7	9/1	89,327	10,379

Şekil 7.9’da verilen bakır silisyum alaşımına ait ışık mikroskop ve SEM görüntüleri incelendiğinde silisyumun yapıda homojen olarak dağıldığı ve oluşan yapının faz diyagramında belirlenen bileşiminde görülmüştür, Işık mikroskop altında yapıda gözükten farklı yapılar, SEM’de noktasal EDS analizler ile incelenmiş ve ana matriksten farklı bileşime rastlanmamıştır (Şekil 7.9).

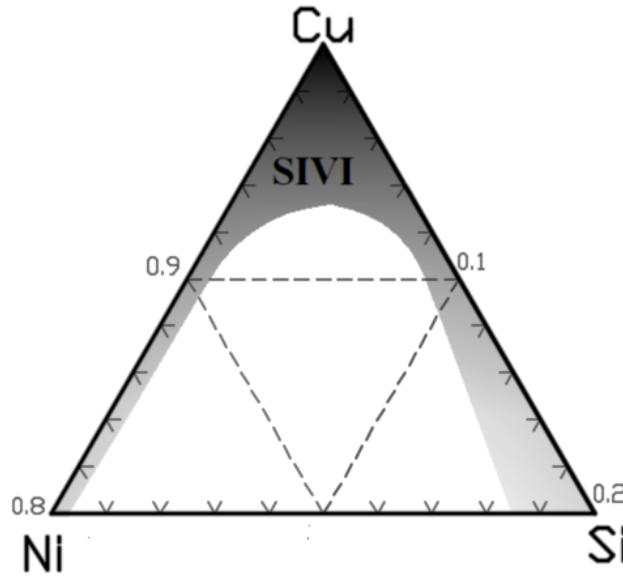


**Şekil 7.9 :** CuSi10 Alaşımı Işık Mikroskop ve SEM görüntüleri [1200 °C, CaCl<sub>2</sub>, 2,7 V, 60 dk.].

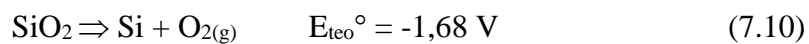
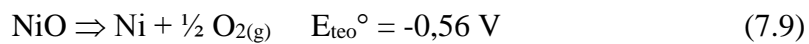
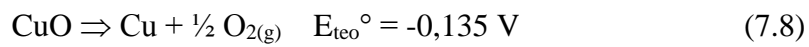
## Bakır-Nikel-Silisyum Alaşımı Üretimi

Az miktardaki farklı katkıları ile elektrik iletkenliği minimum ölçüde düşen, fakat mekanik özellikleri artan CuNiSi alaşımlarına talebin her geçen gün artması beklenmektedir. Bu alaşımın tek kademe ve oksitlerden hareketle üretilebilmesine yönelik olarak CuNiSi'nin 1200 °C'deki 3'lü faz diyagramı (şekil 7.10) incelendiğinde endüstriyel amaçlar için kullanılabilen CuNiSi alaşımının, 2. bir ergitme olmaksızın elektroliz sıcaklığında tek adımda üretilebileceği görülmektedir. Özellikle yüksek saflıkta üretimi yoğun enerji ve karmaşık proses adımları gerektiren yüksek sıcaklık metalleri ve alaşımlarının tek adımda üretilebilecek proseslerin geliştirilmesi gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

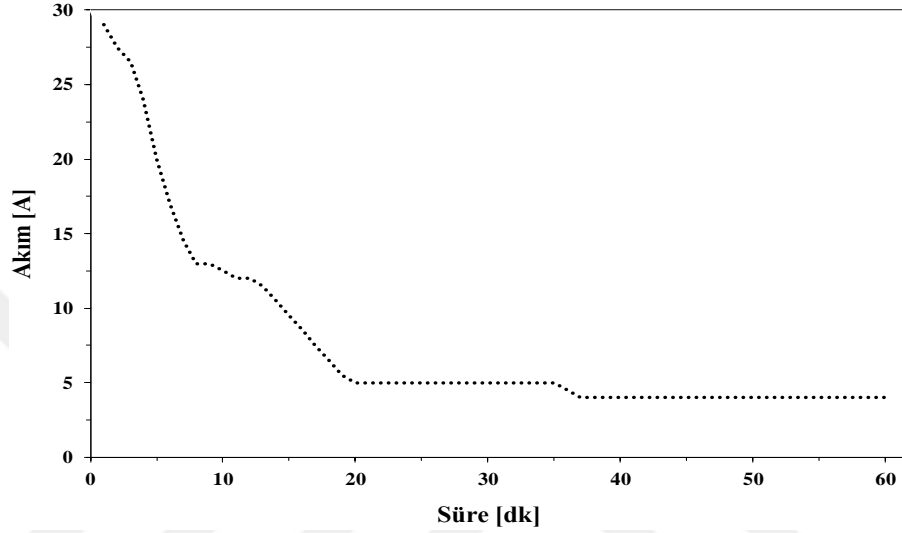
CuNiSi bakır alaşımı oksitli bileşiklerden CaCl<sub>2</sub> elektroliti içerisinde, 1200 °C'de potansiyostatik şartlarda üretilmiştir. İkili bakır alaşımlarının üretiminde olduğu gibi üçlü bakır alaşımlarının reaksiyon şartlarındaki redüksiyon davranışları CV ile incelenmiştir. CuO-NiO karışımına SiO<sub>2</sub> eklenmesi ile SiO<sub>2</sub>'nin redüksiyon ve oksidasyon potansiyellerinin ihmal edilebilir derecede değişirken, CuO ve NiO'nun redüksiyon potansiyelinin ise katodik yönde çok az değişerek -0,30 V'tan -0,35 V'a kaydığı görülmüştür.



Şekil 7.10 : Cu-Ni-Si faz diyagramı [1200 °C] [55].



CuNiSi alaşımına ait akım zaman profili incelendiğinde reaksiyonun yaklaşık 40 dk. gibi kısa bir sürede sonlandığı görülmektedir. 2,7 volt gibi çok yüksek bir potansiyel farkı uygulandığından başlangıç akımı 30 A gibi yüksek seviyelerden başlamış 20 dk. içerisinde hızla 5 A seviyesine düşmüştür. 45 dk'dan sonra sistemden akım geçmesine devam etse de bu akım, oksit metal dönüşümüne değil  $\text{CaCl}_2$ 'nin iletkenliğine bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlara harcanmaktadır.



**Şekil 7.11** : CuNi10Si1 alaşımı üretiminde akımın elektroliz süresi ile değişimi [1200 °C,  $\text{CaCl}_2$ , 2,7 V].

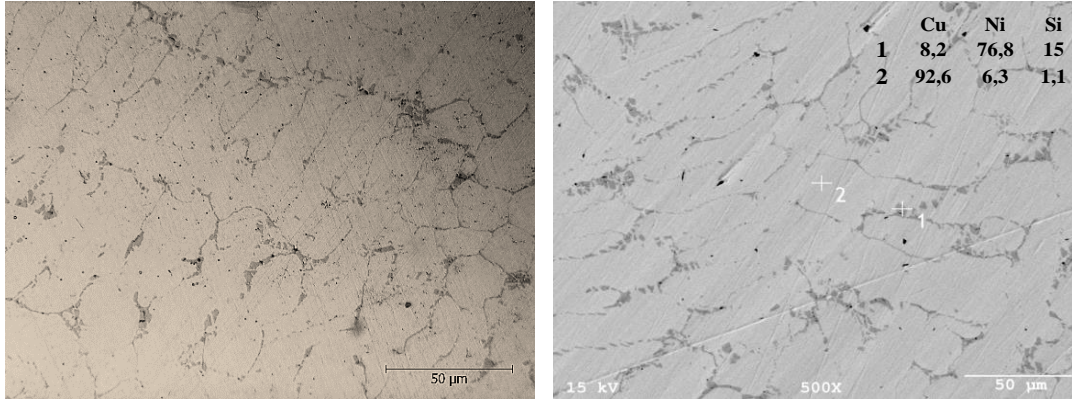
Çizelge 7.4'te verilen kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde hedeflenen  $\text{Cu}_{90}\text{Ni}_9\text{Si}_1$  alaşımının prensip olarak üretilebildiği ancak tam bileşime ulaşılması için başlangıç hammadesinde optimizasyonun gerektiği görülmektedir.

**Çizelge 7.4** : CuNiSi Alaşımı kimyasal analiz sonuçları [ $\text{CaCl}_2$ , 1200 °C, 60 dk.].

Hücre Voltajı, (V)	Şarj Cu/Ni/Si Oranı	Element (Ağ. %)		
		Cu	Ni	Si
2,7	90/9/1	89,92	8,9	0,63

Üretilen CuNiSi alaşımının ışık mikroskop ve SEM-EDS görüntüleri şekil 7.12'de görülmektedir. Nikel, silisit yapıcı bir element olduğundan yapıdaki Si'nin büyük çoğunluğunu bağlayarak Nikel silisit halinde ana matriksi oluşturan bakırın tane sınırlarında yer aldığı görülmektedir. Bakır ana matriksi içerisinde yer alan silisyum oranı sadece ağırlıkça % 1,2 iken, tane sınırlarında biriken Si miktarı yaklaşık ağırlıkça

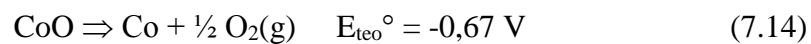
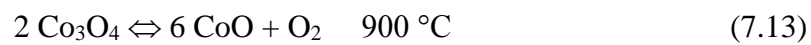
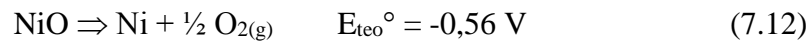
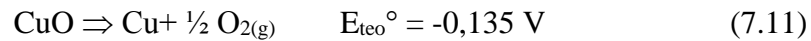
% 15'i ve yine bu yapı içinde nikel oranı da % 76,8 seviyelerine ulaşmaktadır (şekil 7.12).

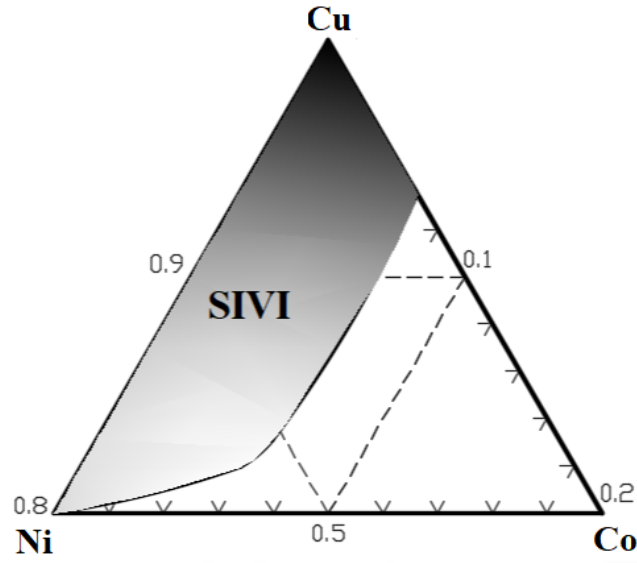


**Şekil 7.12 :** CuNi9Si1 alaşımına ait Işık Mikroskop, SEM görüntüleri ve EDS analizleri [2,7 V, CaCl<sub>2</sub>, 1200 °C, 60 dk.].

### Bakır-Nikel-Kobalt Alaşımı Üretimi

CuNiCo bakır alaşımı üretimi CuO, NiO ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bileşikleri kullanılarak galvanodinamik şartlarda sabit 2,7 V hücre voltajı, 1200 °C sıcaklık ve 60 dk'lık deney süresi parametrelerinde üretilmiştir. CuNiCo alaşımı şekil 7.13'de verilen 1200 °C sıcaklık için çizilen Cu-Ni-Co faz diyagramı göz önünde bulundurularak CuNi<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> alaşımının üretimi hedeflenmiştir. CuNi<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> alaşımı şekilde verilen faz diyagramından da görüldüğü gibi çalışılan sıcaklıklarda sıvı haldedir (şekil 7.13). CuNiCo alaşımı üretiminde kullanılan CuO, NiO ve CoO'nun redüksiyon davranışları tek tek ve birlikte incelenmiştir. CV analizlerinde bu 3 oksitli bileşiğin redüksiyon davranışları ve redüksiyon potansiyellerinin çok benzer olduğu görülmüştür. CoO'nun eklenmesiyle CuO-NiO karışımının redüksiyon piki katodik bölgede çok az değişerek -0,35 V değerinde gerçekleşmiştir. CV analizleri sonucunda elde edilen bu denli düşük redüksiyon potansiyeli CuNiCo alaşımının sorunsuz üretilebileceğini işaret etmektedir.

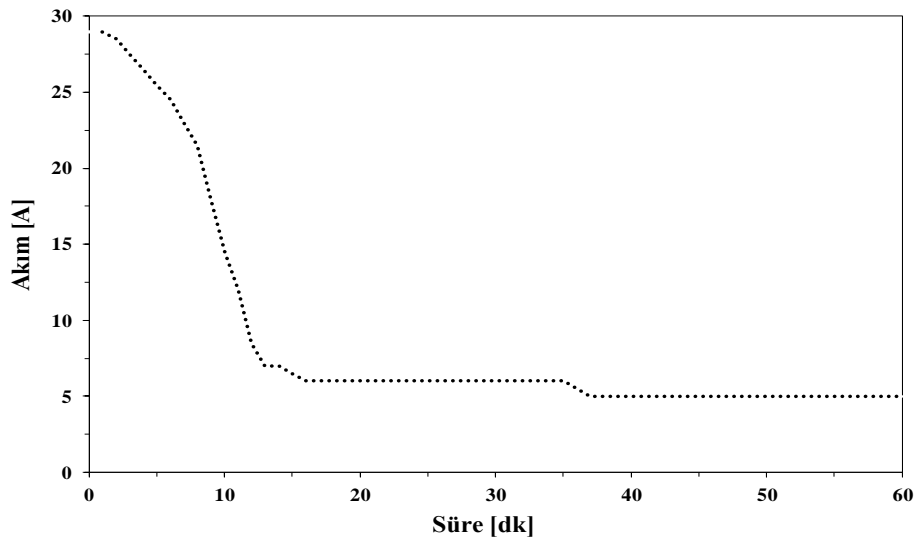




Şekil 7.13 : Cu-Ni-Co faz diyagramı [1200 °C] [55].

Akım zaman profilleri reaksiyonların muhtemel bitiş sürelerinin tayininde bilgi verebilmektedir. Şekil 7.14’te verilen CuNiCo alaşımına ait akım zaman profili incelendiğinde reaksiyonun yaklaşık 38 dk. sonunda bittiği görülmektedir. 2,7 gibi yüksek voltajlarda yaklaşık 30 A’den başlayan akım hızla düşerek 15 dk. sonra 5 A seviyesinin altına düşmüştür.

CuNi<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> alaşımına ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 7,5’te verilmiştir. Analiz sonuçları hedeflenen alaşımın tam olarak üretilmediğini göstermektedir. CuNi<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> alaşımında da CuCo alaşımında olduğu gibi kobaltca zengin fazların (Şekil 7.15) homojen dağılmadığı görülmektedir.

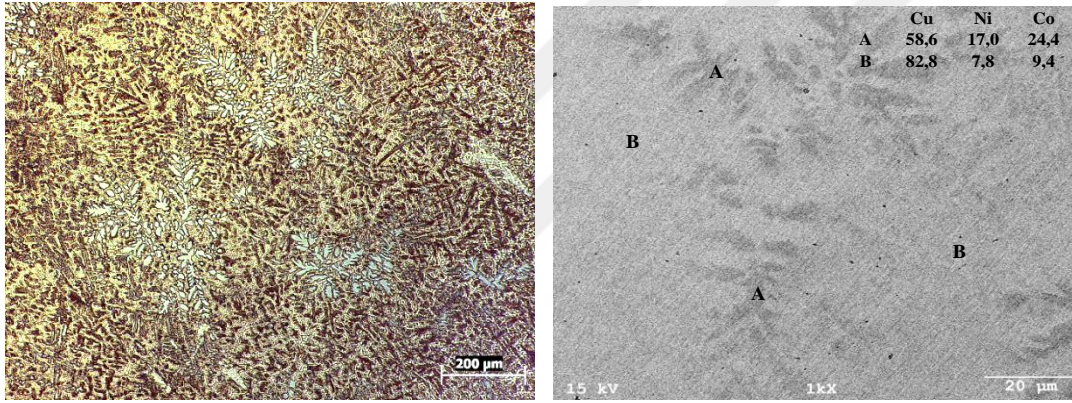


Şekil 7.14 : CuNi<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> alaşımı üretiminde akımın elektroliz süresi ile değişimi [2,7 V, 1200 °C, CaCl<sub>2</sub>].

**Çizelge 7.5 :** CuNiCo Alaşımının kimyasal bileşimi [1200 °C, CaCl<sub>2</sub>, 60 dk.].

Hücre Voltajı, (V)	Şarj Cu/Ni/Co Oranı	Element (Ağ. %)		
		Cu	Ni	Co
2,7	80/10/10	85	8	7

CuNiCo alaşımı incelendiğinde (şekil 7.15) kobaltın nikelce zengin dendritik yapılar halinde yapıda yer aldığı görülmektedir. Şekil 7.15’de verilen SEM-EDS analizleri incelendiğinde bakır ana matriks içerisinde sadece ağırlıkça % 9,4 oranında bulunan kobaltın, nikel ile birlikte oluşturduğu dendritik fazlarda ağırlıkça oranının % 24’lere kadar çıktığı ve bu yapıda nikel seviyesinin de genel ortalamanın üzerinde % 17 civarında nikel içerdiği görülmüştür.



**Şekil 7.15 :** CuNi10Co10 Alaşımı Işık Mikroskop, SEM görüntüleri ve EDS Analizleri [1200 °C, CaCl<sub>2</sub>, 2,7 V, 60 dk.].

Farklı metaller ve farklı oranlarda oksit karışımları ile gerçekleştirilen potansiyostatik deneylerde, CaCl<sub>2</sub> elektroliti kullanılarak kontrollü olarak ve başlangıç bileşiminin optimizasyonu ile hedeflenen nihai bileşimde alaşım üretiminin olanaklar dâhilinde olduğu ve bu tekniğin teknolojik olarak da uygulamaya müsait olduğu görülmüştür. Farklı oksitlerden başlanarak hedeflenen bakır ön alaşımları ve direkt kullanım alaşımlarının elektoredüksiyon ile üretiminin özellikle bakırın yüksek sıcaklık metalleri ile alaşımlarının üretiminde karşılaşılan zorluklara alternatif üretim yöntemi olabileceği açıkça görülmüştür. Özellikle potansiyostatik deneylerde redüksiyon ile hücre potansiyeli arasında direkt ilişkisinin varlığı ve redüksiyon bittiğinde sabitleşen akım değeri (bu tezde kullanılan düzenek için 5 A’den küçük) proses kontrolünü ve maliyetlerin optimizasyonunu da mümkün kılabilecektir.

## 8. SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında ergimiş tuz elektroliz yöntemi ile farklı elektrolitler (Boraks ve  $\text{CaCl}_2$ ), farklı metal oksit ve metal sülfürler kullanılarak metal/alaşım üretme olanakları ve olası redüksiyon mekanizmaları incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda, mevcut ergimiş tuz elektroliz prosesleri incelenerek özellikle bakır ve alaşımları için tek adımda üretime olanak veren çevresel bir ergimiş tuz elektroliz prosesinin geliştirilmesine yönelik olarak;

- Sülfürlü bileşiklerden metal üretimi amacıyla;  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in boraks elektroliti içerisindeki redüksiyon mekanizması tanımlanmış, akım yoğunluğu ve sürenin akım verimi ve bakır kazanım verimi üzerindeki etkileri belirlenmiştir,
- Boraks elektrolit kullanılarak sülfürlü bileşiklerden direkt bakır üretilebileceği ve boraksın ergimiş tuz yönteminde elektrolit olarak kullanılabilceği literatürde ilk kez ortaya konmuştur,
- $\text{Cu}_2\text{S}$ -NiS'den elektrokimyasal olarak kalsiyum klorür elektrolit kullanılarak sülfürlü bileşiklerden alaşım üretimi gerçekleştirilebileceği ve elektrodosülfürizasyon reaksiyon adımları tanımlanmış,
- Kalsiyum klorür elektroliti içerisinde oksitli bileşiklerden ikili, üçlü alaşım üretimi olanağı ve reaksiyon mekanizması incelenmiş/tanımlanmış örnek olarak farklı karakteristiklere sahip  $\text{CuNi}$ ,  $\text{CuCo}$ ,  $\text{CuSi}$ ,  $\text{CuNiSi}$ ,  $\text{CuNiCo}$  alaşımları üretilmiştir.

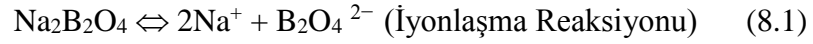
Diğer taraftan tanımlanmış reaksiyon mekanizması kullanılarak örnek metal/alaşımlar üretilerek tekniğin endüstriyel olarak da uygulanabileceği ortaya konmuştur.

### **$\text{Cu}_2\text{S}$ 'den ETE ile Cu üretiminde elde edilen sonuçlar:**

**Cu.1.**  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'den doğrudan elektrokimyasal redüksiyon yöntemi ile bakır üretiminin halojenür içermeyen oksit esaslı boraks elektrolit kullanımı ile mümkün olduğu bu çalışma ile ilk defa gösterilmiştir.

**Cu.2.**  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in boraks içerisindeki redüksiyonunun, eşzamanlı olarak gerçekleşen elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonların sonucunda meydana geldiği

görülmüştür.  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin elektrokimyasal redüksiyonuna paralel olarak uygulanan potansiyel fark ile boraksın iyonizasyonu (reak. 8.1) sonucu oluşan  $\text{Na}^{+}$  iyonunun katodik redüksiyonu (reak. 8.5) ile oluşan metalik sodyumun,  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'i kimyasal olarak redüklemesi paralel reaksiyon olarak gerçekleşmektedir (reak. 8.6).



**Cu.3.** Akım yoğunluğunun etkisi  $100\text{-}800 \text{ mA/cm}^2$  arasında değişen değerlerde taranmış ve en yüksek akım veriminin  $600 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda % 40,8 olarak gerçekleştiği,  $800 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda akım veriminin hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür. Akım veriminin nispeten düşük kalmasının nedeni gerçekleşen yan reaksiyonlardır.

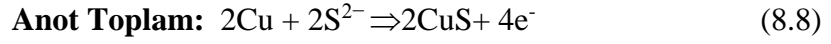
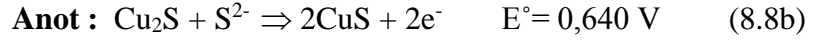
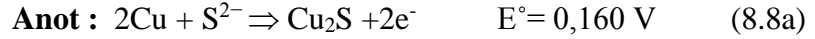
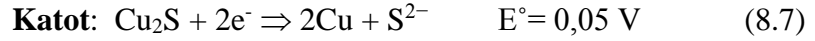
**Cu.4.** Katotta redüklenen metal miktarı üzerine artan akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin etkisi sistematik olarak incelenmiş, artan akım yoğunluğu ve süre ile redüklenen metal miktarının arttığı, 90 dk'lık deney süresi sonunda hammaddedeki bakırın % 98,09'unun kazanıldığı görülmüştür.

**Cu.5.** Katodun sülfür içeriğinin artan akım yoğunluğu ve süreye bağlı olarak azaldığı, 90 dk'lık elektroliz süresi sonunda sıfırlandığı tespit edilmiştir.

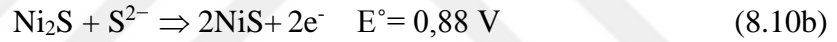
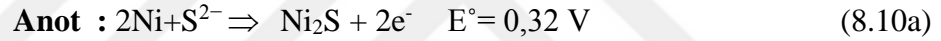
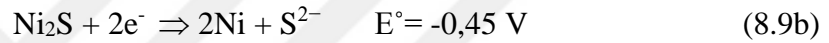
**Cu.6.** Akım yoğunluğunun  $100\text{-}800 \text{ mA/cm}^2$ 'ye artırılması ile hücre voltajının  $1,6 \text{ V}$ 'dan  $6,2 \text{ V}$ 'a arttığı, deney süresince çok az dalgalandığı ( $\pm 0,3 \text{ V}$ ) ve herhangi bir pasivasyonun yaşanmadığı gözlenmiştir.

#### **$\text{Cu}_2\text{S-NiS}$ 'den ETE ile $\text{CuNi}$ üretiminde elde edilen sonuçlar:**

**CuNi.1.**  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in  $\text{CaCl}_2$  içerisindeki redüksiyon mekanizması CV ile incelenmiş aşağıda verilen reaksiyonlar uyarınca tek adımda redüklendiği, iki adımda oksitlendiği belirlenmiştir.



**CuNi.2.**  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'e benzer şekilde  $\text{NiS}$ 'in  $\text{CaCl}_2$  içerisinde yapılan CV analizlerinde  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'ten farklı olarak  $\text{NiS}$ 'in aşağıda verilen reaksiyonlar uyarınca 2 adımda redüklendiği ve 2 adımda oksitlendiği tespit edilmiştir. Katotta gerçekleşen redüksiyon ve anotta gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



**CuNi.3.**  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{NiS}$ 'in CV analizinde ilk redüksiyon piki  $-0,1 \text{ V}$  değerinde, 2. redüksiyon piki ise  $-0,3 \text{ V}$  değerinde oluşmaktadır.  $\text{Cu}_2\text{S}$  ve  $\text{NiS}$ 'in ayrı ayrı yapılan CV analizleri dikkate alındığında  $\text{NiS}$ 'in  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'in  $0,05 \text{ V}$ 'ta gerçekleşen redüksiyon pikini katodik bölgede  $-0,1 \text{ V}$ 'a taşıdığı,  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'inde  $\text{NiS}$ 'in  $-0,45 \text{ V}$ 'ta gerçekleşen 2. redüksiyon pikini  $-0,3 \text{ V}$ 'a taşıdığı görülmüştür.

**CuNi.5.**  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{NiS}$ 'in galvanostatik şartlarda yapılan redüksiyon çalışmalarında  $50 \text{ mA.cm}^{-2}$  akım yoğunluğunda hücre voltajının  $1,2 \text{ V}$ ,  $100 \text{ mA.cm}^{-2}$  akım yoğunluğunda ise  $1,8 \text{ V}$  olarak gerçekleşmiş ve sisteme sürekli hammadde beslenmesi ile bu voltajlarda sürekli üretimin mümkün olduğu, pasivasyonaun gerçekleşmediği görülmüştür.

**CuNi.8.** Hücre voltajının katot ürününün sülfür içeriğine etkisi galvanodinamik şartlarda  $1,5$ - $2,5 \text{ V}$  arasında değişen voltajlarda, sabit  $15 \text{ dk}$  deney süresi ve  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık şartlarında incelenmiş ve hücre voltajının artışı ile alaşımın

sülfür içeriğinin düştüğü, 2,5 V hücre voltajında ise sıfırlandığı tespit edilmiştir.

**Oksitli bileşiklerden ETE ile alaşım üretiminde elde edilen sonuçlar:**

**CuNi.** CuO-NiO'nun CaCl<sub>2</sub> elektroliti içerisinde 1200 °C redüksiyon davranışları CV ile incelenmiştir. CuO-NiO'nun -0,20 V'ta redüksiyon ve 0,0 V'ta oksidasyon piki vererek tek adımda redüklenip tek adımda oksitlendiği tespit edilmiştir.

**CuNi.** Yaklaşık % 10 Ni içeren CuNi alaşımı CuO ve NiO bileşikleri kullanılarak 1200 °C sıcaklık ve sabit 2,7 V hücre voltajında üretilmiştir. Cu-Ni birbiri içerisinde yüzde yüz çözünürlüğe sahip olduğundan CuNi10 alaşımının homojen, tek fazlı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.

**CuSi.** CuSi alaşım üretiminde kullanılan CuO ve SiO<sub>2</sub>'nin birlikte redüksiyon davranışları CV ile incelenmiştir. SiO<sub>2</sub> eklenmesi ile CuO'nun redüksiyon piki -0,19 V'tan -0,25 V'da kayarken oksidasyon pik voltajında önemli bir değişim olmadığı görülmüştür. SiO<sub>2</sub>'nin nihai redüksiyonunun CuO eklenmesiyle -0,8 V'tan -0,75 V'a kaydığı görülmüştür.

**CuSi.** CuO ve SiO<sub>2</sub> bileşiklerinden başlanarak ETE ile 1200 °C'de 60 dk. gibi kısa sürelerde hedeflenen yaklaşık % 10 Si içeren tek fazlı CuSi10 alaşımı başarıyla üretilmiştir.

**CuCo.** CuO-CoO'nun CaCl<sub>2</sub> elektroliti içerisinde 1200 °C'de yapılan CV analizi sonucunda CuO-CoO tozlarının birlikte tek adımda redüksiyonlarının -0,3 V'ta, oksidasyonlarının ise yine tek adımda -0,075 V'ta gerçekleştiği tespit edilmiştir.

**CuCo.** CuCo alaşımı da CuNi ve CuSi alaşımına benzer şekilde sabit 2,7 V hücre voltajı uygulanarak, 1200 °C sıcaklık ve 60 dk'lık deney süresi şartlarında üretilmiştir. CuNi ve CuSi alaşımından farklı olarak, kobaltın oda sıcaklığında bakır içerisinde çözünürlüğü olmamasından dolayı CuCo alaşımının % 3,4 Co içeren ana bakır matriksi ve % 88 Co içeren 2 ayrı fazdan oluştuğu görülmüştür.

**CuNiSi.** CuO-NiO-SiO<sub>2</sub>'nin redüksiyon davranışları CuNiSi alaşımı üretimi amacıyla CV ile incelenmiştir. CuO-NiO'in birlikte tek adımda -0,350 V redüklendiği ve 0,05 V'ta oksitlendiği görülmüştür. SiO<sub>2</sub>'nin -0,6 V ve -0,8 V'ta 2 adet pik vererek 2 adımda redüklendiği tespit edilmiştir.

**CuNiSi.** CuNiSi alaşımı üretiminde CuO, NiO ve SiO<sub>2</sub> bileşikleri kullanılarak 1200 °C’de sıvı olan CuNiSi alaşımı üretimi amaçlanmıştır. SEM-EDS incelemelerinde alaşımın tane sınırlarında yoğunlaşan Nikel silisitce zengin ve Nikel silisitçe fakir bakır ana matriksten oluştuğu tespit edilmiştir. Nikel ve Silisyumca zengin fazlar ağırlıkça % 8 Cu, % 76 Ni ve % 14 Si’den oluşurken bakır matriksin % 6 Ni ve % 1 Si iğerdiği tespit edilmiştir.

**CuNiCo.** Benzer özelliklere sahip CuO, NiO ve CoO’in tek, çiftli ve üçlü redüksiyon davranışlarının benzer olduğu tek adımda redüklenip tek adımda oksitlendiği görölmüştür. Üç tozun birlikte bulunması ile tekli ve ikili davranışlarından farklı olarak oksidasyon pikinin katodik bölgeye kayarak -0,137 V’ta yer aldığı, redüksiyon pikinin ise -0,35 V’ta oluştuğu görölmüştür.

**CuNiCo.** CuNiSi alaşımında olduğu gibi CuNiCo alaşımının da 1200 °C’de sıvı olduğu CuNi<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> alaşımının üretimi CuO, NiO ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 2,7 sabit hücre voltajı, 1200 °C reaksiyon sıcaklığı ve 60 dakikalık elektroliz süresinde kobalt ve nikelce zengin fazın bakır ana matriks içerisinde dendritik yapıda çökeldiği görölmüştür. Dendritik çökelmiş nikel ve kobaltca zengin faz ağırlıkça % 58 Cu, % 17 Ni ve % 24 Co içerirken ana bakır matriksinin % 82 Cu, % 7,8 Ni ve % 9,3 Co iğerdiği görölmüştür.

Tez çalışması sonucunda farklı elektrolitler kullanılarak farklı metal sülfür ve metal oksitlerden hareketle tek işlem adımımda primer metal ve farklı alaşımların üretiminin mümkün olduğu ortaya konmuştur.

Ergimiş tuz elektrolizi ile bileşiklerden direkt metal ve alaşım üretiminin özellikle spesifik alaşımların ve düşük kapasiteli alaşım üretimleri için uygulanabilir olduğu görölmüştür.



## KAYNAKLAR

- [1] **Habashi, F.** (2011). Pollution problems in the metallurgical industry: A review. *Journal of Mining & Environment*, 2(1), 17–26.
- [2] **Breitkopf, C., & Swider-Lyons, K.** (2017). *Handbook of Electrochemical Energy*. (Breitkopf Swider-Lyons, Ed.). New York, NY: Springer-Verlag.
- [3] **Ward, R. G. and T. P. H.** (1961). The Electrolytic Removal of Oxygen, Sulphur, Selenium, and Tellurium from Molten Copper. *Journal of the Institute of Metals*, 90(1), 6–12.
- [4] **Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C., & Davenport, W. G.** (2011). Chapter 1 - Overview. In M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole, & W. G. B. T.-E. M. of C. (Fifth E. Davenport (Eds.)), (pp. 1–12). Oxford: Elsevier.
- [5] **Koçak, H.** (2006). *Bakir Alaşımları El Kitabı*. İSTANBUL: Sağlam Metal.
- [6] **Habashi, F.** (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy. Handbook of extractive metallurgy*. New York, NY: WILEY-VCH.
- [7] Introduction to Copper and Copper Alloys. (1990). In *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials* (Vol. 2, pp. 759–1350). ASM International.
- [8] **Hapçı Gökçe.** (2008). *Elektrometalurjik Yöntemlerle Metalik Bakır ve Çinko Alaşım Tozlarının Üretimi ve Üretim Koşullarının Optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İSTANBUL.
- [9] **Davids, J. R.** (2001). *Alloying - Understanding the Basics*. Ohio: ASM International.
- [10] **Klassert, Anton. Tikana, L.** (2007). Copper and copper–nickel alloys – an overview. In D. Féron (Ed.), *Corrosion Behaviour and Protection of Copper and Aluminium Alloys in Seawater* (pp. 47–61). Sawston: Woodhead Publishing.
- [11] **Oğuz Burhan.** (1990). Bronzlar, 1–18.
- [12] **Kundig, K. J. A.** (2002). Copper and Copper Alloys. In M. Kutz (Ed.), *Handbook of Materials Selection* (pp. 135–200). LONDON: John Wiley & Sons, Inc.
- [13] **Collini, L.** (2012). *Copper Alloys-Early Applications and Current Performance-Enhancing Processes*. (L. Collini, Ed.). Rijeka: InTech.
- [14] **Amruthaluri, J.** (2007). The copper advantage A Guide to Working With Copper and Copper Alloys, 5(2), 28.
- [15] **Nishizawa, T., & Ishida, K.** (1984). The Co-Cu (Cobalt-Copper) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5(2), 161–165.

- [16] **Drosten, P., & Bender, R.** (2008). Nickel-Copper Alloys. In Kreysa G. (Ed.), *Corrosion Handbook*. Frankfurt: DECHEMA.
- [17] **Tyler, D. E., & Black, W. T.** (1990). Introduction to Copper and Copper Alloys. In A. S. M. H. Committee (Ed.), *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. ASM International. Retrieved from
- [18] **Feron, D.** (2007). *Corrosion Behaviour and Protection of Copper and Aluminium Alloys in Seawater*. Cambridge: Woodhead Publishing.
- [19] **Matucha, K. H.** (2006). Introduction: Some Economic Aspects of Nonferrous Metals. In R. W. Cahn, P. Haasen, & E. J. Kramer (Eds.), *Materials Science and Technology* (pp. 1–798). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [20] **Wilson, R.** (2000). *A Practical Approach to Continuous Casting of Copper-Based Alloys and Precious Metals*. (R. Wilson, Ed.). LONDON: IOM Communications Ltd.
- [21] **Koçak, T. Ü., & Birol, F.** (2014). Sert Bakır Berilyum Alaşımlarına Alternatif Bir CuNiSiCr-xFe Alaşımının Isıl İşlemi. *17th International Metallurgy and Materials Congress, 17*, 55–60.
- [22] **Altenberger, I., Kuhn, H. A., Müller, H. R., Mhaede, M., Kermanshahi, M. G., & Wagner, L.** (2015). Material properties of high-strength beryllium-free copper alloys. *International Journal of Materials and Product Technology*, 50(2), 124.
- [23] **Atapek, Ş. H., Çelik, G. A., Polat, Ş., & Pantelakis, S. G.** (2016). Microstructure and Properties of Age Hardenable Cu-2. 55Ni-0 . 55Si Alloy. *18. Uluslararası Metallurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, 1*, 641–644.
- [24] **Lei, Q., Li, Z., Xiao, T., Pang, Y., Xiang, Z. Q., Qiu, W. T., & Xiao, Z.** (2013). A new ultrahigh strength Cu-Ni-Si alloy. *Intermetallics*, 42, 77–84.
- [25] **Kartal, G.** (2011). *Katodik redüksiyon-termal difüzyon yöntemi ile metallerin borlanması (krt-d-bor) ve süreçlerin optimizasyon* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İSTANBUL.
- [26] **Oishi, T., Watanabe, M., Koyama, K., Tanaka, M., & Saegusa, K.** (2011). Process for Solar Grade Silicon Production by Molten Salt Electrolysis Using Aluminum-Silicon Liquid Alloy. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(9), E93–E99.
- [27] **Yasuda, K., Kobayashi, S., Nohira, T., & Hagiwara, R.** (2013). Electrochemical formation of Dy-Ni alloys in molten NaCl-KCl-DyCl<sub>3</sub>. *Electrochimica Acta*, 106, 293–300.
- [28] **Flandinet, L., Tedjar, F., Ghetta, V., & Fouletier, J.** (2012). Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts. *Journal of Hazardous Materials*, 213–214, 485–490.
- [29] **Sadoway, D. R.** (1991). Metallurgical electrochemistry. *Materials Science Forum*, 73(75), 555–560.

- [30] **Yan, X. Y., & Fray, D. J.** (2010). Molten Salt Electrolysis for Sustainable Metals Extraction and Materials Processing-A Review. In S. Kua (Ed.), *Electrolysis: Theory, Types and Applications* (pp. 1–48). New York, NY: Nova Science Publishers, Inc.
- [31] **Paunović, P., & Jordanov, S. H.** (2011). Electrometallurgy: Electrochemical, Economic and Environmental (3E) Aspects. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 30(1), 75–83.
- [32] **Minh, N. Q.** (1985). Extraction of Metals by Molten Salt Electrolysis: Chemical Fundamentals and Design Factors. *JOM*, 37(1), 28–33.
- [33] **Mohandas, K. S.** (2013). Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 122(4), 195–212.
- [34] **Vignes, A.** (2011). Electrometallurgical Extraction Processes. In A. Vignes (Ed.), *Extractive Metallurgy 2* (pp. 87–116). LONDON: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc.
- [35] **Duranoglu, D.** (2012). Sulfate Removal from Wastewater by Chemical Precipitation Method. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, (212), 39–55.
- [36] **Dalgleish, T., Williams, J. M. G., Golden, A.-M. J., Perkins, N., Barrett, L. F., Barnard, P. J., ... Watkins, E.** (2007). *Molten Salt Handbook. Journal of Experimental Psychology: General* (Vol. 136).
- [37] **Fray, D. J.** (2001). Emerging Molten Salt Technologies for Metals Production. *JOM*, 53(10), 27–31.
- [38] **Sadoway, D. R.** (2001). Inert anodes for the Hall-Héroult cell: The ultimate materials challenge. *Jom*, 53(5), 34–35.
- [39] **Gao, P., Jin, X., Wang, D., Hu, X., & Chen, G. Z.** (2005). A quartz sealed Ag/AgCl reference electrode for CaCl<sub>2</sub> based molten salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 579(2), 321–328.
- [40] **Mohandas K.S., Shakila L., Sanil N., Vishnu D. Sri Maha, N.** (2011). Galvanostatic Studies on the Electro-Deoxidation of Solid Titanium Dioxide in Molten Calcium Chloride. In *Molten Salts and Ionic Liquids* (Vol. 3, pp. 533–538).
- [41] **Chen, G. Z.** (2013). Forming metal powders by electrolysis. In Z. Y. Chang Isaac (Ed.), *Advances in Powder Metallurgy: Properties, Processing and Applications* (pp. 19–41). Sawston: Woodhead Publishing Limited.
- [42] **Breitkopf, C., & Swider-Lyons, K.** (2017). Electrochemical Science-Historical Review. In C. Breitkopf & K. Swider-Lyons (Eds.), *Handbook of Electrochemical Energy* (pp. 1–9). New York, NY: Springer-Verlag.
- [43] **Karahan, T.** (2007). *Alüminyum Elektrolizinde İleri Teknoloji Uygulamaları* (Doktora Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İSTANBUL.
- [44] **CAR, E.** (2007). Birincil Alüminyum üretim teknolojilerine genel bir bakış. *Metalurji Dergisi*, 37–48.

- [45] **Ergün, E.** (2012). *Alüminyum elektroliz hücrelerinde taban malzemesi adayı TiB<sub>2</sub>-BN kompozitlerinin bileşime bağlı olarak aşınma dayanımlarının ölçülmesi* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İSTANBUL.
- [46] **Popov, K. I., Djokoic, S. S., & Grgur, B. N.** (2002). Electrorefining. In B. N. Popov, Konstantin I. Grgur (Ed.), *Fundamental Aspects of Electrometallurgy* (pp. 181–189). Kluwer Academic Publishers.
- [47] **Thonstad, J.** (2003). *Aluminium electrolysis : fundamentals of the Hall-Heroult process*. Dusseldorf: Verlag.
- [48] **Withers, J. C., Cardarelli, F., Laughlin, J. P., & Loutfy, R. O.** (2008). Recent Improvements for Electrowinning Titanium Metal from Composite Anodes. *International Round Table on Titanium Production in Molten Salts*, 1–5.
- [49] **Hu, D., & Chen, G. Z.** (2017). Advanced Extractive Electrometallurgy. In B. Swider-Lyons (Ed.), *Handbook of Electrochemical Energy* (pp. 801–834).
- [50] **Ge, X. L., & Seetharaman, S.** (2010). The salt extraction process – a novel route for metal extraction Part 2 – Cu/Fe extraction from copper oxide and sulphides. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 119(2), 93–100.
- [51] **Abbasalizadeh, A., Seetharaman, S., Teng, L., Sridhar, S., Grinder, O., Izumi, Y., & Barati, M.** (2013). Highlights of the salt extraction process. *JOM*.
- [52] **Suzuki, R. O.** (2007). Direct reduction processes for titanium oxide in molten salt. *Jom*, 59(1), 68–71.
- [53] **Mishra, B., & Olson, D. L.** (2005). Molten salt applications in materials processing. In *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (Vol. 66, pp. 396–401).
- [54] **Chen, G. Z.** (2013). Forming metal powders by electrolysis. In Chang Isaac (Ed.), *Advances in Powder Metallurgy: Properties, Processing and Applications* (pp. 19–41). Sawston: Woodhead Publishing Limited.
- [55] **Bale, C. W., Bélisle, E., Chartrand, P., Decterov, S. A., Eriksson, G., Gheribi, A. E., ... Van Ende, M. A.** (2016). Reprint of: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 55, 1–19.
- [56] **Chen, G. Z., & Fray, D. J.** (2001). Cathodic refining in molten salts : Removal of oxygen , sulfur and selenium from static and flowing molten copper. *J. Appl. Electrochem.*, 31, 155–164. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1023/A:1004175605236>
- [57] **Chen, G. Z.** (2015). The FFC Cambridge process and its relevance to valorisation of ilmenite and titanium-rich slag. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 124(2), 96–105.

- [58] **Abdelkader, A. M., Daher, A., Abdelkareem, R. A., & El-Kashif, E.** (2007). Preparation of zirconium metal by the electrochemical reduction of zirconium oxide. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 38(1), 35–44.
- [59] **Alexander, D. T. L., Schwandt, C., & Fray, D. J.** (2006). Microstructural kinetics of phase transformations during electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride. *Acta Materialia*, 54(11), 2933–2944.
- [60] **Wang, S. L., & Li, Y.** (2004). Reaction mechanism of direct electro-reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 571(1), 37–42.
- [61] **Schwandt, C., & Fray, D. J.** (2005). Determination of the kinetic pathway in the electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride. *Electrochimica Acta*, 51(1), 66–76.
- [62] **Yan, X. Y., & Fray, D. J.** (2002). Production of Niobium Powder by Direct Electrochemical Reduction of Solid Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in a Eutectic CaCl<sub>2</sub>-NaCl Melt. *Metallurgical And Materials Transaction B*, 33(October), 685–693.
- [63] **Xu, Q., Deng, L. Q., Wu, Y., & Ma, T.** (2005). A study of cathode improvement for electro-deoxidation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in a eutectic CaCl<sub>2</sub>-NaCl melt at 1073 K. *Journal of Alloys and Compounds*, 396(1–2), 288–294.
- [64] **Song, Q. shi, Xu, Q., Kang, X., Du, J. hong, & Xi, Z. ping.** (2010). Mechanistic insight of electrochemical reduction of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to tantalum in a eutectic CaCl<sub>2</sub>-NaCl molten salt. *Journal of Alloys and Compounds*, 490(1–2), 241–246.
- [65] **Jacob, K. T., & Gupta, S.** (2009). Phase diagram of the system CaTiO at 1200 K. *Bulletin of Materials Science*, 32(6), 611–616.
- [66] **Erdoğan, M., & Karakaya, I.** (2010). Electrochemical reduction of tungsten compounds to produce tungsten powder. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 41(4), 798–804.
- [67] **Özdemir, F., Erdoğan, M., Elmadağlı, M., & Karakaya, İ.** (2016). Production of Tungsten by Pulse Current Reduction of CaWO<sub>4</sub>. *Rare Metal Technology 2016*, (1), 151–158.
- [68] **Chen, G. Z., Gordo, E., & Fray, D. J.** (2004). Direct electrolytic preparation of chromium powder. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 35(2), 223–233.
- [69] **Mohandas, K. S., & Fray, D. J.** (2009). Electrochemical deoxidation of solid zirconium dioxide in molten calcium chloride. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 40(5), 685–699.
- [70] **Meng, F., & Lu, H.** (2009). Direct electrochemical preparation of NbSi alloys from mixed oxide preform precursors. *Advanced Engineering Materials*, 11(3), 198–201.

- [71] **Yan, X. Y., & Fray, D. J.** (2009). Synthesis of niobium aluminides by electro-deoxidation of oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 486(1–2), 154–161.
- [72] **Bhagat, R., Jackson, M., Inman, D., & Dashwood, R.** (2009). Production of Ti–W Alloys from Mixed Oxide Precursors via the FFC Cambridge Process. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(1), E1–E7.
- [73] **Ma, M., Wang, D., Hu, X., Jin, X., & Chen, G. Z.** (2006). A direct electrochemical route from ilmenite to hydrogen-storage ferrotitanium alloys. *Chemistry - A European Journal*, 12(19), 5075–5081.
- [74] **Tan, S., Örs, T., Aydinol, M. K., Öztürk, T., & Karakaya, I.** (2009). Synthesis of FeTi from mixed oxide precursors. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1–2), 368–372.
- [75] **Chen, G. Z., & Fray, D.** (2005). Cost Effective Production of Porous Titanium and its Alloys by The FFC-Cambridge Process. *Chiang Mai J. Sci.*, 32(3), 2005.
- [76] **Zou, X., Lu, X., Li, C., & Zhou, Z.** (2010). A direct electrochemical route from oxides to Ti-Si intermetallics. *Electrochimica Acta*, 55(18), 5173–5179.
- [77] **Osaki, S., Sakai, H., & Suzuki, R. O.** (2010). Direct Production of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Biomedical Alloy from Oxide Mixture in Molten CaCl<sub>2</sub>. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(8), E117–E121.
- [78] **Peng, J., Chen, H., Jin, X., Wang, T., Wang, D., & Chen, G. Z.** (2009). Phase-tunable fabrication of consolidated ( $\alpha+\beta$ )-TiZr alloys for biomedical applications through molten salt electrolysis of solid oxides. *Chemistry of Materials*, 21(21), 5187–5195.
- [79] **Wang, Dihua, Qiu Guohong, Jin Xianbo, C. G.** (2006). Electrochemical Metallization of Solid Terbium Oxide. *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 2384–2388.
- [80] **Qiu, G., Wang, D., Ma, M., Jin, X., & Chen, G. Z.** (2006). Electrolytic synthesis of TbFe<sub>2</sub> from Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders in molten CaCl<sub>2</sub>. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 589(1), 139–147.
- [81] **Qiu, G., Wang, D., Jin, X., & Chen, G. Z.** (2006). A direct electrochemical route from oxide precursors to the terbium-nickel intermetallic compound TbNi<sub>5</sub>. *Electrochimica Acta*, 51(26), 5785–5793.
- [82] **Zhao, B., Wang, L., Dai, L., Cui, G., Zhou, H., & Kumar, R. V.** (2009). Direct electrolytic preparation of cerium/nickel hydrogen storage alloy powder in molten salt. *Journal of Alloys and Compounds*, 468(1–2), 379–385.
- [83] **Wood, A. J. M., Copcutt, R. C., Chen, G. Z., & Fray, D. J.** (2003). Electrochemical Fabrication of Nickel Manganese Gallium Alloy Powder. *Advanced Engineering Materials*, 5(9), 650–653.
- [84] **Zhu, Y., Ma, M., Wang, D., Jiang, K., Hu, X., Jin, X., & Chen, G. Z.** (2006). Electrolytic reduction of mixed solid oxides in molten salts for energy efficient production of the TiNi alloy. *Chinese Science Bulletin*, 51(20), 2535–2540.

- [85] **Tan, S., Aydinol, K., Öztürk, T., & Karakaya, S.** (2010). Direct synthesis of Mg-Ni compounds from their oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 504(1), 134–140.
- [86] **Xiao, W., & Wang, D.** (2014). The electrochemical reduction processes of solid compounds in high temperature molten salts. *Chemical Society Reviews*, 43(10), 3215–3228.
- [87] **Vignes, A.** (2011). Metallurgical Reaction Processes Sulfide Extraction Processes 6.1. In A. Vignes (Ed.), *Extractive Metallurgy 2*. LONDON: Wiley-ISTE.
- [88] **Tan, M., He, R., Yuan, Y., Wang, Z., & Jin, X.** (2016). Electrochemical sulfur removal from chalcopyrite in molten NaCl-KCl. *Electrochimica Acta*, 213, 148–154.
- [89] **Xiao, Y., van der Plas, D. W., Bohte, J., Lans, S. C., van Sandwijk, A., & Reuter, M. A.** (2007). Electrowinning Al from Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in Molten Salt. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(6), D334.
- [90] **Suzuki N., Tanaka M., Noguchi H., Natsui S., Kikuchi T.,** (2013). Reduction of TiS<sub>2</sub> by OS Process in CaCl<sub>2</sub> Melt. *ECS Transactions*, 75(15), 507–515.
- [91] **Takahiro Matsuzaki, Shungo Natsui, T. K. and R. O. S.** (2017). Electrolytic reduction of V<sub>3</sub>S<sub>4</sub> in molten CaCl<sub>2</sub>. *Materials Transactions*, (Special Issue on New Proposals on Titanium Production and Molten Salts), 4–9.
- [92] **Division, C. E.** (1982). The electrolysis of Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in AlCl<sub>3</sub>-MgCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl melts. *Journal of Applied Electrochemistry*, 12, 653–658.
- [93] **Anderson, C.** (2019). Antimony Production and Commodities. In A. Jacobsen (Ed.), *SME Mineral Processing and Extractive Metallurgy Handbook*. Englewood: Society for Mining, Metallurgy and Exploration.
- [94] **Pettit, F. S.** (1964). Thermodynamic and electrical investigations on molten antimony sulfide. *Journal of Physical Chemistry*, 68(1), 9–13.
- [95] **Yin, H., Chung, B., & Sadoway, D. R.** (2016). Electrolysis of a molten semiconductor. *Nature Communications*, 7, 1–5.
- [96] **Jha, M. C.** (2013). Extractive Metallurgy of Molybdenum. In Brajendra Mishra (Ed.), *Review of Extraction, Processing, Properties & Applications of Reactive Metals* (pp. 73–82).
- [97] **Mukherjee, T. K., & Gupta, C. K.** (1974). Molybdenum Extraction From Molybdenum Sulfide. *Metall Trans*, 5(3), 707–713.
- [98] **Li, G., Wang, D., Jin, X., & Chen, G. Z.** (2007). Electrolysis of solid MoS<sub>2</sub> in molten CaCl<sub>2</sub> for Mo extraction without CO<sub>2</sub> emission. *Electrochemistry Communications*, 9(8), 1951–1957.
- [99] **Gao, H., Tan, M., Rong, L., Wang, Z., Peng, J., Jin, X., & Chen, G. Z.** (2014). Preparation of Mo nanopowders through electroreduction of solid MoS<sub>2</sub> in molten KCl–NaCl. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(36), 19514.

- [100] 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.
- [101] Enderby, J. E., & Barnes, A. C. (1987). A Theory for the Electrical Conductivity of Molten Mixtures of Sulfides and Halides. *Journal of The Electrochemical Society*, 134(10), 2483–2485.
- [102] Ge, X., Wang, X., & Seetharaman, S. (2009). Copper extraction from copper ore by electro-reduction in molten CaCl<sub>2</sub>-NaCl. *Electrochimica Acta*, 54(18), 4397–4402.
- [103] Sokhanvaran, S., Lee, S.-K., Lambotte, G., & Allanore, A. (2016). Electrochemistry of Molten Sulfides: Copper Extraction from BaS-Cu<sub>2</sub>S. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(3), D115–D120.
- [104] Sahu, S. K., Chmielowiec, B., & Allanore, A. (2017). Electrolytic Extraction of Copper, Molybdenum and Rhenium from Molten Sulfide Electrolyte. *Electrochimica Acta*, 243, 382–389.
- [105] Suzuki, R. O. (2005). Calciothermic reduction of TiO<sub>2</sub> and in situ electrolysis of CaO in the molten CaCl<sub>2</sub>. In *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (Vol. 66, pp. 461–465).
- [106] Suzuki, R. O. (2007). Direct reduction processes for titanium oxide in molten salt. *JOM*, 59(1), 68–71.
- [107] Sokhanvaran, S., Lee, S.-K., Lambotte, G., & Allanore, A. (2016). Electrochemistry of Molten Sulfides: Copper Extraction from BaS-Cu<sub>2</sub>S. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(3), D115–D120.
- [108] Liang, Z. (2008). *Electrochemical Behaviour of Cuprous Sulphide(Cu<sub>2</sub>S) in Alkaline Electrolytes* (PhD Thesis). Imperial College University LONDON.
- [109] Aromaa, J. (2011). Electrochemical dissolution of synthetic heazlewoodite (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>). *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 46, 51–64.
- [110] Tao, H. C., Yang, X. L., Zhang, L. L., & Ni, S. B. (2015). One-step synthesis of nickel sulfide/N-doped graphene composite as anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 739, 36–42.
- [111] Cheng, X., Tang, D., Tang, D., Zhu, H., & Wang, D. (2015). Cobalt Powder Production by Electro-Reduction of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Granules in Molten Carbonates Using an Inert Anode. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(6), E68–E72.
- [112] Sokhanvaran, S., & Barati, M. (2013). Cyclic Voltammetry Study of Anodic and Cathodic Reactions on Graphite in Cryolite- Silica Melt. *ECS Transactions*, 53(19), 33–45.
- [113] Islam, M. M., Abdellaoui, I., Moslah, C., Sakurai, T., Ksibi, M., Hamzaoui, S., & Akimoto, K. (2018). Electrodeposition and characterization of silicon films obtained through electrochemical reduction of SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Thin Solid Films*, 654(August 2017), 1–10.

- [114] **Abbasalizadeh, A., Seetharaman, S., Teng, L., Sridhar, S., Grinder, O., Izumi, Y., & Barati, M.** (2013). Highlights of the salt extraction process. *JOM*, 65(11), 1552–1558.





## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Levent KARTAL

**E-Posta:** kartall@itu.edu.tr

### ÖĞRENİM DURUMU:

**Lisans:** 2009, İstanbul Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Müh.

**Yüksek lisans:** 2013, İstanbul Teknik Üniversitesi, Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

### DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR:

- **Kartal L.,** Timur S., (2018). Electrolytic Production of Cu–Ni Alloys in CaCl<sub>2</sub>–Cu<sub>2</sub>S–NiS Molten Salt, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 28,2143–2150.
- **Kartal L.,** Kartal Şireli G., Timur S.(2015). Copper Extraction from Copper Sulfide By Electro Reduction in Molten Borax. *2015 - Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition*, 7,( pp. 135-147). Turkey: Antalya, Oct., 4-9

### DİĞER YAYINLAR:

- **Kartal L.,** Kılıç Y., Kartal Şireli G., Timur S. (2016). Investigation of nano metal and metal oxide particles synthesis by using medium frequency induction method. *SAU Fen Bilimleri Dergisi*, 20(2), 371-381.
- **Kartal L.,** Daryal B., Kılıç Y., Kartal Şireli G., Timur S., (2016). Investigation of Nano Silver Particles Synthesis by Medium Frequency Induction Method. *18th International Metallurgy & Materials Congress*, (pp. 283-287), Turkey: Istanbul, September 29-October 01.
- Daryal B., **Kartal L.,** Kılıç Y., Kartal Şireli G., Timur S., (2016). Synthesis of Nanoparticles by Using Plasma System. *18th International Metallurgy & Materials Congress*, (pp. 279-283), Turkey: Istanbul, Sept., 29-Oct., 01.
- **Kartal L.,** Daryal B., Kılıç Y., Kartal Şireli G., Timur S., (2016). Synthesis of Submicron Metal Metal Oxide Particles Production by Medium Frequency Induction System. *18th International Metallurgy & Materials Congress*, (pp. 254-258), Turkey: Istanbul, Sept., 29-Oct., 01.
- Esenboga A., Kılıç Y., **Kartal L.,** Timur S., (2016). Recovery of Copper Nickel and Zinc from Wastewater via Solvent Extraction. *18th International Metallurgy & Materials Congress*, (pp. 371-375), Turkey: Istanbul, Sept., 29-Oct., 01.
- Şen A., **Kartal L.,** Kartal Şireli G., Timur S., (2016). Selective Sulphide Precipitation of Copper Nickel and Zinc from Industrial Wastewater. *18th*

*International Metallurgy & Materials Congress*, (pp.363-367), Turkey: Istanbul, Sept., 29-Oct., 01.

- **Kartal L.**, Kılıç Y., Kartal Şireli G., Timur S. (2014). Synthesis of Nano Manganese Oxide  $Mn_2O_3$  Particles by Using High Frequency Induction System. *17. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, (pp. 18-25), Turkey: Istanbul, Sept., 11-13.
- Ağırca H., **Kartal L.**, Kılıç Y., Timur S. (2014). Pretreatment of Jewelry Wastes by Pyrolysis Technology. *17th International Metallurgy & Materials Congress (IMMC 2014)*, (pp. 711-721), Turkey: Istanbul, Sept., 11-13.
- **Kartal L.**, Daryal B., Kılıç Y., Kartal G., Timur S. (2012). Synthesis of Nano Iron Oxide Particles by Using Medium Frequency Induction System. *16. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, (pp. 1111-1117), Turkey: Istanbul, Sept., 13-15.

#### **ÇALIŞILAN PROJELER:**

- TÜBİTAK, 1001 Proje No:110M687,Farklı Frekanslı İndüktif Sistemler Kullanarak Sulu Çözeltilerden Yüksek Hızda Nano Metal Tozları Ve Nano Metal Bileşikleri Üretimi Ve Koşulların Optimizasyonu, **Bursiyer**, 2011-2015
- TÜBİTAK, 1002 Proje No:215M154, Metal Sülfür Bileşiklerinden Ergimiş Tuz Elektroliz Yöntemi ile Metal Kazanımı, **Yürütücü**, 2015-2016