



## ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE METALİK Na ELDESİ



**Okan ALPER - Halil ÇELİK**  
Ankara Fen Lisesi

**AMAÇ :** Bu çalışmada sodyumun laboratuvar koşullarında eldesi için kullanışlı ve deneysel değişkenlerin incelenebileceği yüksek sıcaklık elektroliz düzeneği tasarımına temel olacak deneysel çalışmaların yapılması amaçlanmıştır.

**GİRİŞ :** Hammadde bolluğu nedeniyle ucuz olması ve güvenli kullanımı, metalik sodyumu diğer alkali metallere göre daha üstün kılar. Yüksek ısı kapasitesi ve düşük erime sıcaklığı (98°C), nükleer santrallerde ısı taşıyıcı olarak tercih edilmesinin en önemli sebebidir. Kolay yükseltgenme özelliği nedeni ile iyi bir indirgen olması, Ti, Zr, Hf gibi değerli metallerin, ilaç ve parfüm sanayiinde kullanılan çok sayıda organik malzemenin eldesinde ve katalizör olarak polimerizasyon reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılması sağlar. Bunun yanı sıra yüksek safliktaki sodyum bileşiklerinin eldesinde de metalik sodyum hammadde olarak kullanılır. Yapılan çalışma, NaCl'in hammadde olarak kullanıldığı yüksek sıcaklık elektroliz düzeneğinde sodyum metalinin oluşumu ve reaksiyon ortamının incelenmesidir.

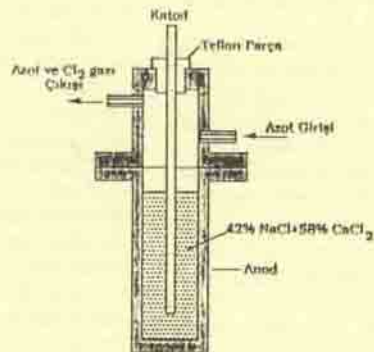
**MALZEME VE YÖNTEM :** Yüksek sıcaklık elektroliz reaksiyonlarında temel problem olan korozyon ve kimyasal çözünürlük, oksidasyonun olmadığı reaktör tasarımı, öncelikle reaktör malzemesinin seçimini önemli kılar. Reaksiyon koşullarında metalik sodyumda çözünürlüğü %  $5 \times 10^{-7}$  ile minimum olan grafit, reaktör malzemesi olarak seçilmiştir. Si-

lindirik geometride tasarımı yapılan reaktörde, anot, reaktörün kendisi seçilirken, katot, reaktörün tam ortasında yer alan uzun bir grafit çubuktan yapılmıştır.

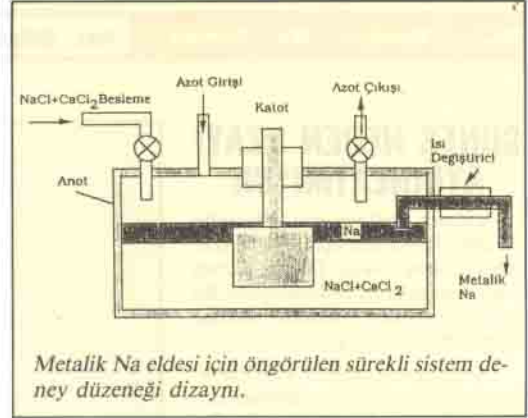
% 58 CaCl<sub>2</sub> ve % 42 NaCl karışımı 200°C'de kurutularak nemden arındırıldıktan sonra, reaktör içerisine yaklaşık 60 gr karışım konularak fırına yerleştirilmiştir. Isıtma işlemi yaklaşık 10°C/dk hızla yapılarak, reaktör 600°C sıcaklığa ısıtılmıştır. Sistemin sıcaklığı, dijital termometre ile chromel-alumel termocouple kullanılarak,  $600 \pm 10^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Sisteme 53°C'den sonra voltaj beslenmiş ve sistemin akım çekmeye başladığı sıcaklık, erimenin başlangıç sıcaklığı olarak alınmıştır. Erimenin başladığı sıcaklığın yapılan deneyde seçilen CaCl<sub>2</sub> + NaCl karışımı için 540°C olduğu saptanmıştır. 540°C'de başlayan erime 610°C'de tamamlanarak sistemden çekilen akım değeri 4,5 voltta maksimum olan 10,5 A değerinde sabit kalmıştır. Bu nedenle çalışma sıcaklığı 600°C olarak belirlenmiştir. Yarım saat süren elektroliz süresince 4,5 V ve 10 A'de çalışılmıştır. Reaksiyonun sona ermesiyle ısıtma işlemi kesilerek sistemin 450°C'ye kadar soğuması beklenilmiştir. Tüm bu işlemler sırasında sodyumun yüksek sıcaklıkta oksidasyonunu engellemek amacıyla reaktör içerisine inert ortam yaratmak amacıyla azot gazı gönderilmiştir. 450°C'ye soğuyan reaktörün üst kısmı ana kısmından ayrılarak oluşan ve sıvı fazda olan metalik sodyum, alevlenme sıcaklığı 250°C olan madeni yağ içerisine boşaltılarak reaktörden alınmıştır.

### DENEY KOŞULLARI :

|                                  |                              |
|----------------------------------|------------------------------|
| Elektrot Alanı                   | : 10 cm <sup>2</sup>         |
| Elektroliz Hücresi Hacmi         | : 70 cm <sup>3</sup>         |
| NaCl + CaCl <sub>2</sub> Miktarı | : 60 g                       |
| Voltaj                           | : 4,5 Volt                   |
| Akım                             | : 10,5 Amper                 |
| Elektroliz Süresi                | : 12 dk                      |
| Sıcaklık                         | : $600 \pm 10^\circ\text{C}$ |



*Kullanılan deney Düzeneğinin şematik gösterimi.*



**SONUÇLAR VE TARTIŞMA :** Reaksiyon sırasında, reaktör içindeki katının erimeye başladığı sıcaklık, erime başlamadan önce elektroliz hücresine voltaj beslenerek sistemden geçen akım değişimi sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. 540°C'ye kadar sistemden akım geçmez iken, 540°C'de sistemden geçen akım artmaya başlamıştır. Deney süresince voltaj 4,5 V olarak sabit tutulmuştur. Sıcaklığın 600°C'ye gelmesiyle katı tamamen eridiği için sistemden geçen akım sabit kalmaktadır. % 42 NaCl + % 58 CaCl<sub>2</sub> karışımı sıcaklık 600°C'ye çıkarıldığında eriyerek sıvı faza geçmektedir. İyonik sıvı faz elektrolit ortamı oluşturduğu anda, sodyum aşağıdaki kimyasal reaksiyon sonucunda Na<sup>+</sup> e<sup>-</sup> Na Δ = -2.7109 V indirgenerek katotta toplanır. 2Cl<sup>-</sup> - Cl<sub>2</sub> + 2 e<sup>-</sup> Δ = -1.3383 V reaksiyonu ise anotta oluşur. Bu iki reaksiyon için gerekli potansiyel, elektrot yüzeylerinde oluşan direnç nedeniyle teorik elektrokimyasal reaksiyon potansiyelinden her zaman fazladır. Çalışma voltajı elektrot yüzeyi koşullarına ve yüzeydeki korozyona bağlı olarak değişiklik gösterecektir. Hazırlanan bu düzenek için bu değer 4,5 voltur. Reaksiyon sırasında I-V ilişkisi zamana karşı incelenmiştir. Çalışma voltajı deney süresince 4,5 voltta sabit tutulduğu için, elektroliz hücresi direncindeki değişim, akımın artışı ya da azalması şeklinde gözlenmiştir.

Reaksiyon sonucunda deney düzeneği açıldığında, ortada katot olarak yer alan grafit çubuğun etrafında CaCl<sub>2</sub> ve NaCl karışımından oluşan süngerimsi bir yapı gözlenmiştir. Bu süngerimsi yapı, 2 NaCl - 2Na + Cl<sub>2</sub> reaksiyonu sonucunda 600°C'de eriyen CaCl<sub>2</sub> + NaCl karışımında % 42'nin altına düşen NaCl miktarı nedeniyle katılaştıran CaCl<sub>2</sub> + NaCl karışımıdır. Hücrenin dibinde NaCl + CaCl<sub>2</sub> sıvı fazı bulunmasına karşın, oluşan metalik sodyum düşük yoğunluğu nedeniyle NaCl + CaCl<sub>2</sub> sıvı fazının üst kısmında iki elektrot arasında düşük direnç oluştur-

maktadır. Bu nedenle 12 dakikadan sonra akım 50 A'e çıkmaktadır. İletkenliği daha yüksek olan sodyum metali 50 A'lik akımın yaklaşık % 80'ini üzerinden geçirerek, elektrokimyasal reaksiyon verimini düşürmektedir. Sodyum metalinden geçen akım, sodyum metalinin gösterdiği direnç nedeniyle ısıya dönüşebilir. Sistemde azot akımı ile taşınan klor gazı çıkışı tüm deney süresince pH kâğıdı ile gözlenmiştir. Ancak akım değerinin artışı ile klor gazı çıkışının durduğu gözlenir ve deney sona erdirilir.

12 dakikalık süre içinde elde edilen ürün 1,5 gramdır. Faraday yasasına göre (m = txFEA/96500) hesaplanan miktar ise 1,8 g Na metalidir. Anot reaksiyonu nedeni ile ortamda Ca da oluşmaktadır. Elde edilen ürün içinde kalsiyum miktarı, Na + Ca karışımı suda çözülüp, okzalik asit ile CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> şeklinde çöktürülerek belirlenmiştir. Toplam elde edilen malzeme içinde sodyum oranının % 73, kalsiyum oranının ise % 27 olduğu hesaplanmıştır. Böylelikle elektrolizin sodyum için seçici olduğu gözlenmiştir. Akım verimi % 100 değildir. Hesaplanan teorik miktarın, deneysel olarak elde edilen miktara oranı akım verimleri olarak kabul edilmiştir. Bu oran sodyum için % 60'dır.

Bu çalışma sonucunda, kesikli deney düzeneğinde çalışmanın sodyum eldesinde verimli bir deneysel yöntem olmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle yukarıda görülen sürekli deney düzeneği dizaynı önerilmiştir. Sürekli sistemde, reaksiyon sırasında tüketilen CaCl<sub>2</sub> + NaCl miktarı sürekli olarak beslenmelidir. Oluşan Na + Ca karışımının miktarı reaktör içinde sabit kalacak şekilde fazla Na + Ca reaktörden sürekli olarak alınmalıdır. Bir metal boru ile dışarı alınacak Na + Ca karışımında kalsiyum, boru çepelerinde katılaştıran sodyumdan ayrılacaktır. Na + Ca karışımını dışarı almak için, kapalı olarak dizayn edilen reaktöre basınçla azot gazı verilecektir. Sodyum ve kalsiyum üretimi için harcanan NaCl ve CaCl<sub>2</sub> miktarları ise, reaktöre beslenmelidir. □