

168535

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALÜMİNYUM ÜRETİMİNDE ANOT ETKİSİ SAYISININ
AZALTILMASI**

Metallurji Müh. İlge ERKİŞİ

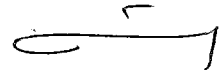
**F.B.E. Metallurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof.Dr.Ahmet EKERİM



Prof.Dr.Müzeyyen KARSOĞLU



Prof.Dr.Aysegül AKDOĞAN



İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iii
KISALTMA LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. ALUMİNYUMUN ELEKTROLİZİNDE ANOT ETKİSİ	4
2.2. ANOT ETKİSİNİN OLUŞUM MEKANİZMASI	10
2.3. ANOT ETKİSİ SIRASINDA HÜCREDE MEYDANA GELEN DEĞİŞİKLİKLER	18
2.4. ANOT ETKİSİNİN ÖNCEDEN TAHMİNİ,ÖNLENMESİ VE SÖNDÜRÜLMESİ	19
3. ANOT ETKİSİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ VE MODELLENMESİ	26
4. ANOT ETKİSİNİN GENEL SONUÇLARI	53
4.1 Anot Etkisinin Olumlu Etkileri	53
4.2 Anot Etkisinin Olumsuz Sonuçları	54
4.2.1 Anot Etkisinin Enerji Maliyeti	54
4.2.2 Anot Etkisinin Çevresel Etkisi ve Maliyeti	55
5. SONUÇLAR	58
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	61

SİMGE LİSTESİ

CE	Akım verimi
d	İz düşüm alanın çapı(m)
d_0	Temas eden alanın çapı (m)
E^0	Potansiyel (V)
h	Kabarcığın yüksekliği (m)
n_r	Kabarcık sayısı
R	Kabarcığın yarıçapı (m)
t	Zaman (s)
U_0	Anot etkisi fazla voltajı (mV/gün)
V	Kabarcık hacmi (m ³)
V_G	Gaz hacminin akış hızı (m ³ s ⁻¹)
θ	Temas açısı (°)

KISALTMA LİSTESİ

ACD	Anot-katot mesafesi
AE	Anot Etkisi
Al	Alüminyum
GWP	Küresel Isınma Potansiyeli
PFC	Perflorokarbon
PTFE	Politetrafloretillen
US EPA	Amerikan Çevre Koruma Ajansı



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Prebaked (önpişirilmiş anotlu) hücre	4
Şekil 2.2 Söderberg hücre	5
Şekil 2.3 Kriyolit-alümina faz diagramı	6
Şekil 2.4 Gaz kabarcıklarının anotun alt yüzeyi boyunca akışı	12
Şekil 2.5 Anotun hemen altındaki gaz kabarcığının geometrisi.....	13
Şekil 2.6 Su içerisindeki hava kabarcıkları	14
Şekil 2.7 Temas açısına göre bağlı kabarcık hacmi	15
Şekil 2.8 Kritik akım yoğunluğu ve ıslatma kenar açısını 1000° C’de NaF-AlF ₃ sisteminde AlF ₃ miktarı ile bağlantısı	19
Şekil 2.9 Kritik akım yoğunluğu ve ıslatma kenar açısını 1000° C’de Na ₃ AlF-Al ₂ O ₃ sisteminde Al ₂ O ₃ miktarı ile bağlantısı	20
Şekil 2.10 Anot etkisinden önce endüstriyel hücrede gerçekleşen voltaj düşüşü	21
Şekil 3.1 MATLAB dilinin yapısı.....	26
Şekil 3.2 Basite indirgenmiş sistem modeli	27
Şekil 3.3	31
Şekil 3.4	32
Şekil 3.5	33
Şekil 3.6	34
Şekil 3.7 Denklem 3.1,3.2,3.4 ve 3.5’in sistem modelleri	35
Şekil 3.8 Denklem 3.1,3.2,3.4 ve 3.5’in grafikleri	36
Şekil 3.9 Denklem 3.1’in grafiği.....	37
Şekil 3.10 Denklem 3.2’in grafiği.....	37
Şekil 3.11 Denklem 3.4’ün grafiği.....	37
Şekil 3.12 Denklem 3.5’in grafiği.....	38
Şekil 3.13 Denklem 3.1,3.2,3.4 ve 3.5’in grafiği	38
Şekil 3.14	40
Şekil 3.15	41
Şekil 3.16	42
Şekil 3.17	43
Şekil 3.18	43
Şekil 3.19	44
Şekil 3.20	44
Şekil 3.21	46
Şekil 3.22	47
Şekil 3.23	48
Şekil 3.24	49
Şekil 3.25	50
Şekil 3.26	51
Şekil 3.27	51
Şekil 3.28	52

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Kritik akım yoğunluğu ve alümina kütle oranı	28
Çizelge 3.2 Kritik akım yoğunluğu ve alümina kütle oranı	29
Çizelge 3.3 Kritik akım yoğunluğu ve alümina kütle oranı	29
Çizelge 3.4 Kritik akım yoğunluğu ve alümina kütle oranı	30
Çizelge 3.5 Kritik akım yoğunluğu ve alümina kütle oranı	39
Çizelge 3.6 Kritik akım yoğunluğu ve alümina kütle oranı	39
Çizelge 3.7 Kritik akım yoğunluğu ve alümina kütle oranı	39
Çizelge 3.8 Kritik akım yoğunluğu ve alümina kütle oranı	45



ÖNSÖZ

Tez çalışmamda bana yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof.Dr.Ahmet EKERİM'e, değerli hocam Sayın Prof.Dr.Müzeyyen MARŞOĞLU'na, modelleme konusunda bana yardımcı olan Sinan AKKAYA'ya, her konuda bana destek olan Kıvanç CUCUR'a,hoşgörülerinden ve yardımlarından dolayı arkadaşlarım Sezin TÜRKKAN YILDIRIM'a,Bilge YAMAN'a,Didem KAŞLILAR'a,Tuba KARAHAN'a,her zaman yanımda olan ve beni destekleyen annem İncila ERKİŞİ, babam Rıdvan ERKİŞİ ve abim İlkut ERKİŞİ'ye teşekkür ederim.



ÖZET

Birincil Alüminyum üretiminde günümüz teknolojisinin hakim yöntemi, Hall-Heroult elektrolizidir. Ergimiş florür tuzu banyosunda alüminyumun redüklemesinde kullanılan bu proses, 1886 yılından bu yana sürekli geliştirilerek mükemmelleştirilmiş ve özgül enerji sarfiyatı 50kWs/kg alüminyumdan 13,5 kWs/kg alüminyuma düşürülmüştür. Elektrik enerjisi tüketimi azaltılırken, elektroliz akımı da 10.000 A'den 280.000 A'e kadar yükselmiştir. Yılda 20.000.000 ton alüminyumun redüklendiği doğru akımlı hücre-fırınlarda herşeye rağmen henüz tam olarak çözülememiş bir sorun yaşanır: Anot Etkisi. Anot Etkisinin ortaya çıkmasıyla 4,2 V olan normal hücre potansiyeli aniden 60 V seviyelerine çıkar, hücre içi sıcaklığı aşırı güç çekişi nedeniyle 200°C artar ve bu değişikliklere bağlı olarak gerek anotta, gerekse katotta olmaması gereken kimyasal reaksiyonlar gelişir. Bu çalışmada, birincil alüminyum elektrolizinde sıkça karşılaşılan bu sorunun nedenleri, oluşum mekanizmaları, önceden tahmin ve önleme olanakları ile enerji maliyeti ve çevre etkileri açıklanmış ve bir matematik modelle tartışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Alüminyum,elektroliz,anot etkisi

ABSTRACT

The dominating method of recent technologies in primary aluminium production is the Hall-Heroult electrolysis. This process which is used to reduce aluminium from a molten flouride salt bath has been permanently developed into perfection since 1886, so that the specific energy consumption has been reduced to 13,5 kWh/kg aluminium from 50 kWh/kg aluminium while the cell current has been drawn up from 10.000 A to 20.000.000. Despite all the technical improvements, in direct current cell-furnaces producing 20.000.000 tons of aluminium per year, there is an already undissolved problem: Anode Effect. By its occurrence, the cell potencial sweeps up from 4,2 V to 60 V, the bath temperature rises about 200°C due to the exposure to extremely high electrical power, related to these changes unusual chemical reactions occur either at the catode or at the anode. In this study, the reasons of the occurrence of the phenomen, its mechanisms, possibilities of its prediction and prevention, also energy costs and enviromental impacts in primer aluminium production are taken up and discussed with a mathematic model .

Keywords: Aluminium,electrolysis,anode effect



1. GİRİŞ

Yer kabuğunda 82300ppm ortalama bulunma sıklığı ile en çok bulunan metal özelliğine sahip alüminyum, oksit oluşum serbest enerjisi çok negatif olduğundan, metalik hale dönüştürülmesi 30 yıl önce mümkün olmuş ve endüstriyel boyutta üretimi ancak 20.yüzyılın teknoloji tarihine yazılabilmektedir. Alüminyum cevherlerinden metale geçişteki başlıca engeller;

- Alüminyumoksitin karbotermik redüksiyonu 2000°C'nin üzerinde gerçekleştirilebilmesi,
- Alüminyum kalsiyum ve titanyumla birlikte karbür yapıcı ender hafif metallerden olması,
- Alüminyumoksitin (karbür yapıcı refrakter metallerin üretiminde olduğu gibi) hidrojen gazıyla redüksiyonu da mümkün olmayışı, daha doğrusu ancak plazma sıcaklığında gerçekleşebilir olması,
- EMF serisindeki -1,66V oksidasyon potansiyeli ile sulu çözeltilerden redüklenmeye çalışıldığında , katottan sadece hidrojen gazı çıkması,
- Pek çok alkali ve toprak alkali metal, klorür tuzlarının ergimiş banyolarından elektroliz edilmelerine rağmen, alüminyumda bunun mümkün olmayışı,
- Ergitilmiş tuz elektroliziyle alüminyum –teorik olarak- AlF_3 elektrolitinden üretilenirse de 20 000 000 ton/yıl primer üretim için dünyanın florür cevheri (NaF, CaF_2) potansiyelinin yetersizliği,

Şeklinde özetlenebilir. Bu nedenle ergimiş tuz elektrolizinin tüketilen bileşeni olarak yine saflaştırılmış Al_2O_3 (Bayer Prosesi: boksit cevher-öğütme-otoklavda alkali liç-hidrat çöktürme-kalsinasyon-saf alümina) kullanılmaktadır. Saf alüminanın ergime sıcaklığı 2040°C olduğundan elektrolitin daha düşük sıcaklıkta ergimesini sağlamak için elektrolitin büyük kısmı kriyolitten (Na_3AlF_6) oluşturulur. % 10 alümina %90 kriyolit içeren ötektik noktanın ergime sıcaklığı 962°C'dir. Preslenmiş petrokok karbonundan yapılan katot haznesi ile Söderberg pastasından ya da prebaked (önpişirilmiş) karbondan oluşan anot arasında, 4,2V gerilim altında 100.000 A akım şiddeti ile bir elektrik arkı oluşturulur. Ortalama 410 kW güç ile hem elektrolit ve metali sıvı tutacak sıcaklık sağlanır, hem de elektrokimyasal iş yapılır (Duman,2003).

Alüminyum elektrolizinde esas ilerleme,1886'da Charles Martin-Hall ve Paul L.T Heroult'un birbirlerinden habersiz olarak alüminyum üretiminde ergimiş tuzda elektrolitik prosesi uygulamalarıdır. Her iki uygulamada da, elektrolize edilmiş alümina (alüminyumoksit) 1000°C'de ergimiş Grönland kriyolitinde (sodyum alüminyum florid) çözülmüştür [1] .

Charles Martin Hall ve Paul Louis Toussaint Heroult'un geliştirdiği ilk teknolojik uygulamalarda 10.000A akım şiddetiyle başlayan elektroliz prosesi zaman içinde mkelleşmiş ve günümüzde 280.000A akım şiddetine ulaşırken, özgül enerji sarfiyatı 50 kWs/kg Al'dan 13,5 kWs/kg Al'a düşmüştür. Katot karbonundan oluşmuş hücrenin dibinde, redüklenen sıvı alüminyum birikirken, oksiflorr kompleksleri ile anota taşınan oksijen aniyonları burada önce oksijen gazına ve ardından CO/CO₂ karışımına dönüşerek anot gazını (baca gazını) oluşturup hücreyi terk eder.

Alüminyum üretiminin teknik sorunları ilk bakışta tam olarak zlmş gibi görünse de, elektroliz prosesinin de tıpkı bir migren gibi kolay kolay tedavi edilemeyen bir hastalığı, başağrısı Anot¹ Etkisi (AE) vardır (Duman,2003). Bu çalışmada birincil alüminyum üretiminde sıkça karşılaşılan bu sorunun nedenleri mevcut kaynaklara dayanılarak açıklanacak ve bir modelle çözümü ortaya konulacaktır.

B.Lillebuen ve çalışma arkadaşları fiziksel verileri kullanarak, akım verimini ölçmüş, akım veriminin, oksit miktarının ve sıcaklığın , hücrenin AE de dahil olmak üzere, çeşitli çalışma koşullarında nasıl değişiklik gösterdiklerini açıklamışlardır (Lillebuen vd,1980).

Q.Zhuxian ve Z.Mingjie, potansiyel voltamogram ve katodik oskilogramlarla (titreşim resimleri) ergimiş tuzlardaki AE'yi incelemiş ve AE'nin başlama mekanizasını tartışmışlardır (Zhuxian ve Mingjie,1987).

H.Vogt, kritik akım yoğunluğunu kontrol eden parametreleri bulmak amacıyla matematiksel bir model kullanmıştır. Teorik sonuçları, kontak açısının, bununla birlikte elektrot geometrisinin, ktle transferi ve kabarcık katmanının, akış şartlarının etkilerini doğrulayan deneysel verilerle karşılaştırmıştır. Kritik akım yoğunluğunu kontrol eden parametreleri anlamak için, matematik modelle çalışmıştır (Vogt,1997). Matematik modelle, elektrotla temas eden izole büyük kabarcıklar olduğunu varsayarak, AE'nin, akışkan dinamiği ve ıslanabilirliğin beraber hareketinin sonucu olduğunu göstermiştir (Vogt,1999). Anot etkisinin başlama nedenine ilişkin yapılan en makul yorumları gaz fazının azalan ıslanabilirlikle birlikte yeterli derecede serbest kalamaması ve anot yüzeyinde oksijen içeren iyonların azalmasıdır. H.Vogt, bu etkenlerin her birinin aktif olabileceğini matematik bir modelle göstermiştir (Vogt,1999). Matematik model sonuçlarıyla, deneysel sonuçları karşılaştırarak, alümina konsantrasyonunun değişken etkisi, serbest kalan gazın akışkan dinamiği, ktle transferi ve ıslanabilirliğin birlikte basit bir ilişkisinin AE oluşumu için yeterli olduğunu göstermiştir (Vogt,2000).

J.Zoric ve A.Solheim, önpişirilmiş anotlu endüstriyel hücrelerde, gaz kabarcıklarını hesaba katarak, ikincil akım dağılımını ölçmüş,büyük kabarcıkların anodik akım yoğunluğu üzerindeki belirgin bir gölgeleme etkisi olduğunu göstermişlerdir (Zoric ve Solheim,2000).

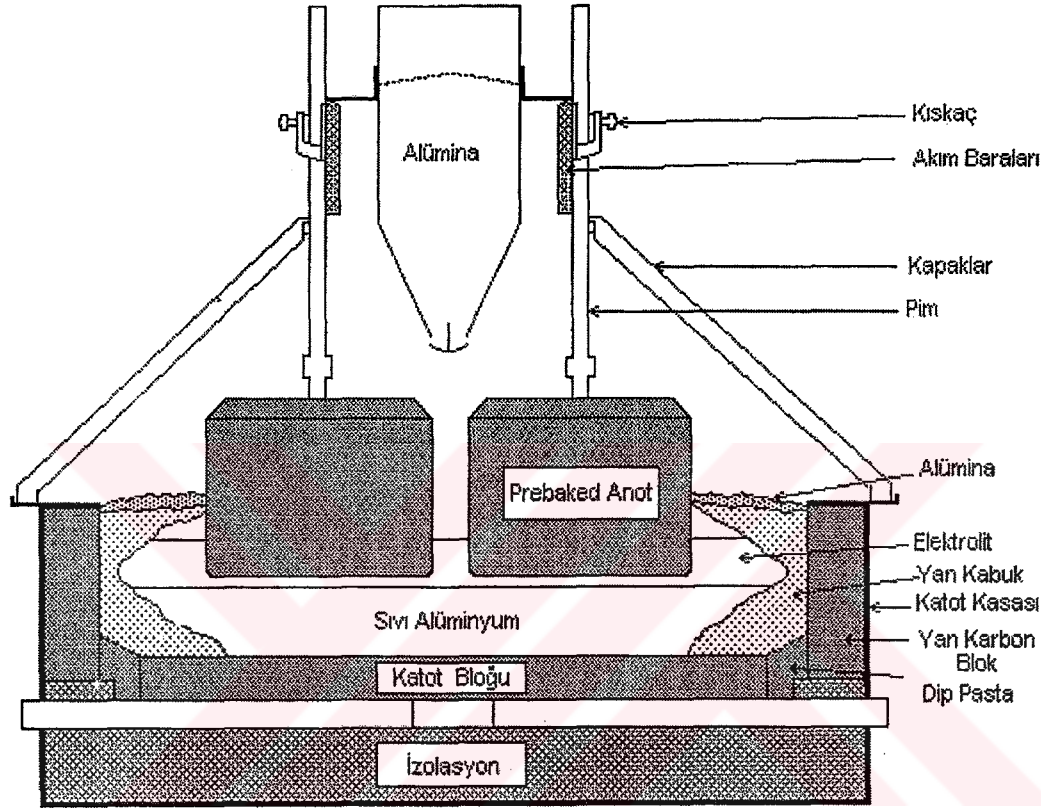
J.Eigeldinger ve H.Vogt, akışkan ivmesinin kabarcıkla kaplanma üzerindeki etkisinin teorik analizini ve nikel ve grafit malzemeyle, farklı akım yoğunluklarında deneysel çalışma yapmışlar,ivme arttıkça, kabarcıkla kaplanma oranının azaldığını göstermişlerdir (Eigeldinger ve Vogt,2000).

R.G.Haverkamp ve çalışma arkadaşları elektrolit kompozisyonunun anodik reaksiyonlar üzerindeki etkisini incelemiş, tarama voltametri (sweep voltammetry) kullanarak, farklı elektrolitler içerisindeki alümina çözünme hızını ölçmüşler ve AE'nin oksijen içeren türlerin tükenmesine bağlı olduğunu ileri sürmüşlerdir (Haverkamp,2001).

H.Zhu ve J.Thonstad siklik voltametri ve gaz kromatografisi (renkli fotoğraf) kullanarak farklı AlF_3 , CaF_2 ve Al_2O_3 miktarlarıyla yaptıkları deneylerde, AE'den hemen önce ve AE sırasında gerçekleşen anot reaksiyonlarını incelemişlerdir (Zhu ve Thonstad,2003).

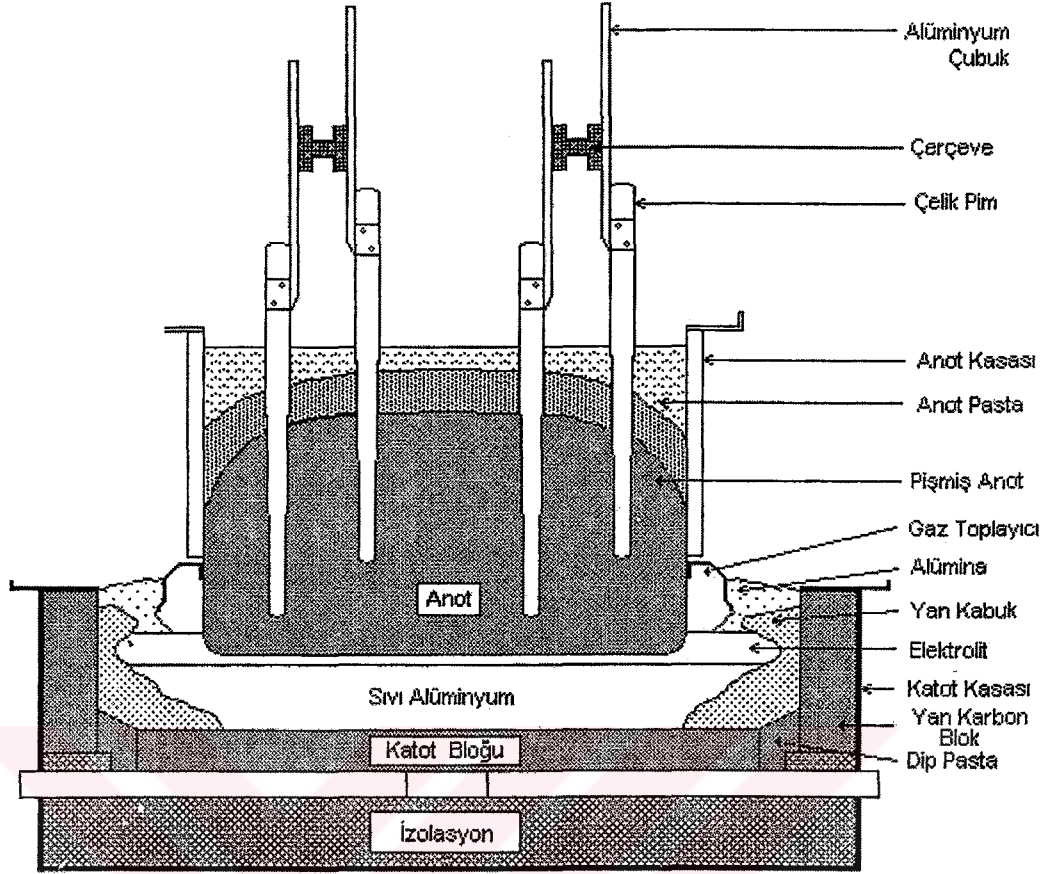
2. ALÜMİNYUMUN ELEKTROLİZİNDE ANOT ETKİSİ

AE'nin elektroliz uygulamalarındaki yeri ve önemini tanımlamak için, günümüzde kullanılan Hall-Heroult hücrelerini bir kez daha gözden geçirmekte yarar vardır. İmalat biçimlerine göre iki ayrı tip anot vardır: Prebaked (önpışırılmış) ve Söderberg (hücre üstünde pışen) (Grjotheim ve Kvande,1993).



Şekil 2.1 Prebaked (önpışırılmış anotlu) hücre

Ön pışırılmış anotlar, elektrolizhanelerden ayrı bir tesiste, zift ve kok karışımının blok halde şekillendirilmelerinin ardından bir fırında pışırılmeleriyle elde edilir. Hücre boyutlarına bağlı olarak değişen sayılarda anot bloğu bir araya getirilerek bir mekanizmalar grubu yardımıyla hücrelerin üzerine bağlanır. Bir blok tükenince özel araçlarla yerinden sökülür ve yerine yenisi bağlanır. Şekil 2.1'de önpışırılmış anotlu bir hücre görülmektedir. Akım yoğunluğu 0,8-1,0 A/cm²'dir (ETİ Alüminyum,2001). Önpışırılmış anotlar,Söderberg anotlara göre daha iyi ürün kalitesi sağlarlar ve anot karbonu tüketimini önemli ölçüde azaltırlar (Grjotheim ve Kvande,1993).



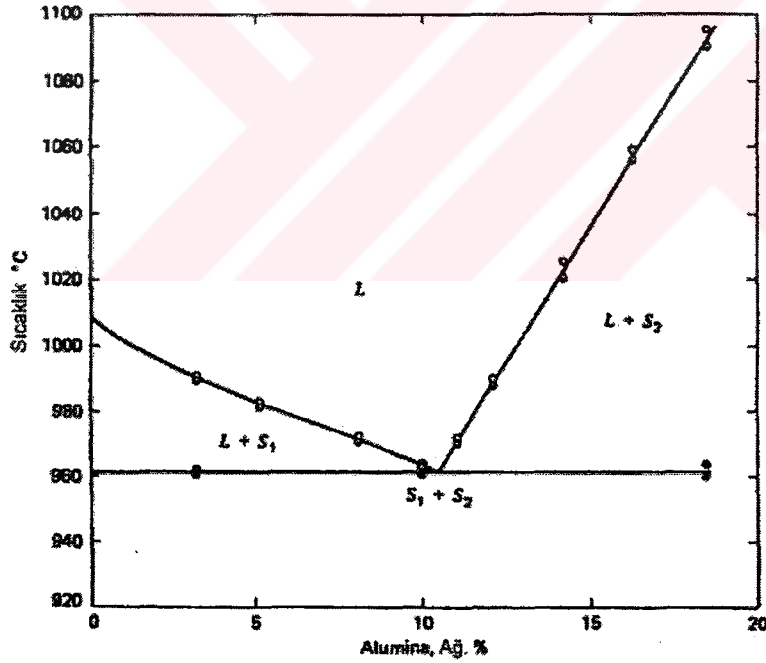
Şekil 2.2 Söderberg hücre

Söderberg anotlar ise daha farklıdır. Elektrolizhanelerden ayrı bir tesiste, belirli oranlarda zift ve kok içeren bir karışım hazırlanır. Peletler halinde üretilen bu karışıma “anot pasta” denir. Elektroliz işlemi süresince anot alttan tükendikçe üstten taze anot beslemesi yapılır (ETİ Alüminyum,2001). Söderberg anotlar sürekli ve kendi kendine pişerler (Grjotheim ve Kvande,1993). Hücrenin ürettiği sıcaklık yardımıyla pasta içindeki zift önce ergimeye, daha sonra belli bir sıcaklığa erişince kok taneciklerini birbirlerine bağlayarak koklaşmaya başlar. Sonuçta tek parça bütün bir anot karbonu haline gelir. Anotun elektrolite bakan yüzünün alanı 100.000A hücrelerinde ortalama 15m²’dir; böylece akım yoğunluğu 0,66A/cm² olur. Şekil 2.2’de Söderberg hücre görülmektedir.

Her iki hücre tipinde de katot yüzey alanı anot yüzey alanından yaklaşık 4/3 oranında daha büyüktür. Ancak, katotun (sıvı metal) etkisi yüzey alanı anotunkine eşit olacak şekilde ayarlanır. Bu ayarlama hücrenin üstünde ve yan yüzeylerinde bir miktar katı elektrolit barındırılarak sağlanır.

Hem önpişirilmiş, hem de Söderberg tipi anotların temel hammaddesi olarak zift (genellikle taşkömürü zifti) ve petrol koku kullanılır. Bunlardan zift bağlayıcı, petrol koku ise dolgu malzemesi olarak görev yapmaktadır (ETİ Alüminyum,2001).

Elektrolit olarak kullanılan kriyolit bilinen en iyi alümina çözücü maddedir (Grjotheim ve Kvande,1993). Hücrelerin performansını artırmak ve elektrolitin ergime sıcaklığını düşürmek için alüminyumflorür ve kalsiyumflorür gibi diğer bazı maddeler de elektrolite ilave edilir (ETİ Alüminyum,2001). Şekil 2.3'te kriyolit-alümina faz diagramı görülmektedir (Kirk-Otmer,2001). Genel bir "optimum" banyo bileşmi yoktur, fakat pekçok katkı malzemesini karıştırarak halen bazı değişiklikler yapılabilmekte ve gelişme kaydedilebilmektedir (Grjotheim ve Kvande,1993). Elektrolit aynı zamanda, katot haznesindeki elementsel alüminyum ile anottan oluşan CO_2 ve CO 'in arasında yeralarak bu maddeleri birbirinden ayırmaktadır. Elektrolitin içeriği: %3-4 CaF_2 , % 0,6-5 LiF , %0,1-10 AlF_3 , %2,5-4 Al_2O_3 , kalan Na_3AlF_6 dır (ETİ Alüminyum,2001).



Şekil 2.3 Kriyolit-alümina faz diagramı

Her ne kadar Hall-Heroult hücrelerinde elektrolitik katot bilimsel olarak sıvı alüminyum olsa da, endüstride içinde bulunduğu hazneyle beraber ergimiş alüminyum ve elektrolit "katot" olarak adlandırılır (Grjotheim ve Kvande,1993). Dikdörtgen kesitli çelik bir kasanın içine önce çeşitli refrakter ve izolasyon malzemeleri döşenir. Bunların üzerine özel olarak

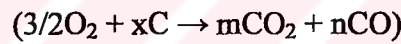
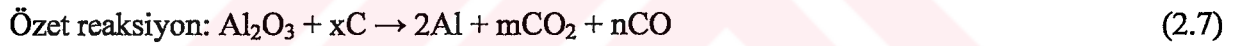
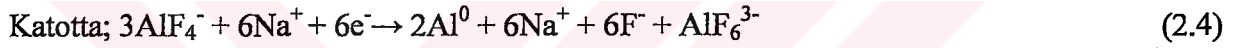
şekillendirilip pişirilmiş karbon refrakterler yerleştirilir. Bu karbonlar birbirleriyle ya yapıştırma pastalar ya da aralarına, yine asıl olarak zift ve kok karışımından hazırlanmış olan oldukça viskoz bir dolgu pastası dövülerek doldurulur. Elektrik akımını diğer hücrelere iletme üzere, taban karbon blokların içlerine bir uçları katot kasasının dışında kalacak şekilde çelik kütükler gömülüdür (ETİ Alüminyum,2001). Elektoliz işlemi sırasında üretilerek banyo-metal arayüzeyinde oluşan sıvı alüminyumun kendisi katot işlevini görür (Grjotheim ve Kvande,1993).

Hücre içindeki elektrokimyasal reaksiyonlar şöyle özetlenebilir;

- Elektrolitin disosiasyon reaksiyonları



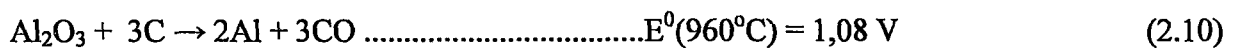
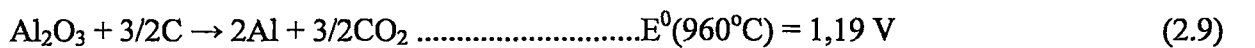
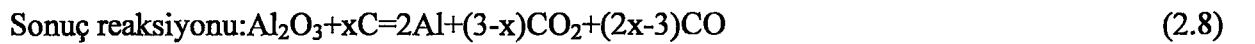
- Birincil elektrot reaksiyonları



$$x=1,5 + y$$

$$m=1,5 - y$$

$$n=2y$$

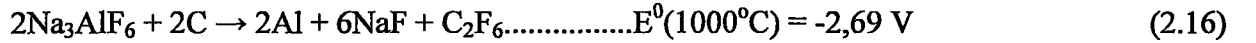
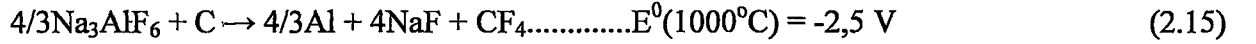
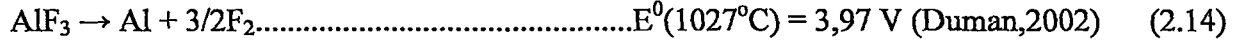
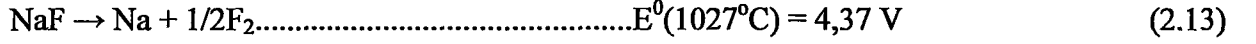


Alüminyum üretiminde:

%100 CO oluşumu durumunda anot 2 kat hızlı harcanır.

%100 CO₂ oluşumu durumunda ısı dengesi olumsuz etkilenir.

- İkincil elektrot reaksiyonları



(Thonstad vd,2000).

Yukarıdaki ikincil reaksiyonlar hücre çalışma koşullarının dengeden sapması durumunda ortaya çıkarlar. Katotta Na deşarjı hücre sıcaklığı 1100°C ' yi aştığı zaman gerçekleşebilir. Normalde 962°C ' de çalışan bir hücrenin Na deşarj sıcaklığına çıkması ancak AE sırasında mümkündür. Yine benzer şekilde dengeli çalışan bir hücrenin anotunda sadece oksijen iyonlarının deşarjı ve buna bağlı olarak CO/CO₂ karışımının oluşması beklenirken, anot potansiyelinin aşırı yükselmesi sonucu daha pozitif olan flor iyonlarının yerine deşarj olur. Bu ise anot gazında bol miktarda PFC (perflorokarbon) bulunması demektir. PFC oluşumu AE' nin hem sebebi, hem de sonucudur.

Hall-Heroult prosesinde AE, elektrolizin dışarıdan hiçbir müdahale olmaksızın aniden kesilmesi olayı olarak açıklanabilir. AE'nin gerçekleştiği süre boyunca, anot eriyik tarafından hiçbir şekilde ısıtılmaz. Hücre voltajında çok büyük bir artış olur, elektrot ve temas halindeki elektrolit katmanı kısmen aşırı ısınır. Endüstriyel hücrelerde sabit akım altında ani voltaj artışı olarak ortaya çıkan bu olay potansiyostatik çalışma koşulları altında akım yoğunluğundaki ani düşüş (limit akım yoğunluğu platosunun çöküşü) olarak görülür.

Normal çalışma koşullarında, akım yoğunluğundaki artış sonucu buna bağlı olarak (Ohm yasasına uygun lineer ilişki içinde) hücre voltajı da artar (Duman,2002). Buna rağmen, eğer akım yoğunluğu belli bir değeri aşarsa hücre voltajı ani olarak ve beklenmeyen derecede çok artar. Bu kritik değere "kritik akım yoğunluğu" denir.

"Anot Etkisi" ilk olarak 1909'da Kay Thompson tarafından "anotun, ergimiş kriyolit yüzeyinde oluşan ve anotun kriyolit ile temasını kesen gaz filminin içine dalmış olması" şeklinde tanımlanmıştır. AE boyunca anot kriyolit tarafından ısıtılmaz çünkü ondan bir gaz

filmiyle ayrılır. AE alümina konsantrasyonunun belli bir değerin altına düşmesiyle ortaya çıkar (Vogt,1997). Ancak Al_2O_3 konsantrasyonu tek parametre değildir (Thonstad vd., 2000).

AE ayrıca, elektrolitin geniş sınırlar içinde değişebilen bileşimine bağlıdır. AE eğer akım yoğunluğu yeteri kadar artarsa her elektrolit içinde gerçekleşebilir. Anotun üzerinde kalıcı olmayan ve zayıf yapışma özelliği gösteren gaz katmanı bulunduğu sürece ortaya çıkmaz. (Vogt,1997).



2.2.ANOT ETKİSİNİN OLUŞUM MEKANİZMASI

Hall-Heroult yöntemiyle alüminyum üretiminde, alümina -genellikle CaF_2 içeren NaF-AlF_3 karışımında elektrolize edilir. Birçok alüminyum üreticisi NaF-AlF_3 molar oranı (kriyolit oranı olarak adlandırılır) 2,4 olan, ağırlık olarak da % 5 CaF_2 (%3,5 mol) içeren elektrolit tipini kullanmaktadır. Alüminyum florid miktarını arttırarak elektrolitin likidus (sıvılaşma eğrisi) sıcaklığı düşürülür (ötektik kompozisyonda 990°C 'den yaklaşık 710°C 'ye) ve akım verimi iyileştirilebilir. Bu asit elektrolitleri güçlü asit elektrolitleri olarak adlandırılabilirler. Akımda bir düşüş şeklinde gözükten AE, düşük NaF/AlF_3 oranlı elektrolitlerde, 5V'un üzerindeki potansiyellerde, AE'in çok stabil olduğu standart elektrolitlerden farklı olarak, daha fazla devam etmez (Haverkamp vd.,2001).

AE sırasında hücre voltajı 20-30 V'a çıkar, anotla kıvılcımlar oluşur, tıslama sesi duyulur, ve anot baraları titrer. Ardından normal elektroliz prosesi devreye girer ve enerji tüketimi belirgin bir şekilde artar.

Kritik akım yoğunluğunun AE'nin oluşumunda önemli bir parametre olduğu bilinmektedir (Vogt,2000). Alüminyum-banyo arayüzeyinin stabilitesi, Hall-Heroult hücresinde akım yoğunluğunu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Stabil arayüzey, aynı zamanda anot-katot mesafesini (ACD) azaltarak daha küçük bir hücre voltajına neden olur (Norgate ve Rankin,2001). Ancak zamanla akım yoğunluğundan başka parametrelerin de aynı derece de önemli olduğu anlaşılmıştır. Bunlar ıslanabilirlik, sıcaklık, basınç, viskozite, anot boyutu ve akışkan dinamiğidir. AE'nin oluşmasında etkili bir diğer parametre ise ıslanabilirlik üzerindeki etkisi nedeniyle alümina miktarıdır. Islanabilirlik sadece akışkan dinamiğini değil, aynı zamanda toplam elektrot alanının gaz kabarcıklarıyla kaplanan alanı boyunca elektroaktif alanda etkiler (Vogt,2000).

Ergimiş banyodaki alümina miktarı ağırlık olarak %1-2' nin altına düştüğünde karbon anotun ergimiş banyo tarafından ıslanması azalır ve gaz kabarcıklarının anotta birikmesine neden olur, ardından AE ortaya çıkar. Alüminyumun elektrolizinde AE'nin oluşumu, anottaki bazı ara bileşiklerin oluşumuna bağlı olduğu fikri benimsenmektedir. Normal elektrolizde C_xO ara bileşikler karbon anotta oluşur. Bu bileşiklerin yavaş parçalanmasına bağlı olarak 0,5V'luk bir anodik fazla voltaj oluşabilir. Ergimiş banyodaki alümina miktarı % 1-2'ye düşünce C_xF_y ve COF_x gibi bazı ara bileşikler, F^- iyonlarının birlikte deşarjına bağlı olarak, karbon anotta oluşabilirler. Bu ara yüzey bileşiklerinin yüzey enerjisi daha azdır ve yavaş parçalanır. Bu nedenle, karbon anotun banyo tarafından ıslanabilirliği azaldıkça anotta daha çok gaz birikip,

buna bağı olarak anodik potansiyel yükselmiş, bu da C_xF_y ve COF_x oluşumunu kolaylaştırmıştır. Sonuçta anot yüzeyi kalın bir gaz tabakası ile kaplanır ve bunun sonucu olarak da akım ve hücre voltajı artarak enerji tüketimi yükselir.

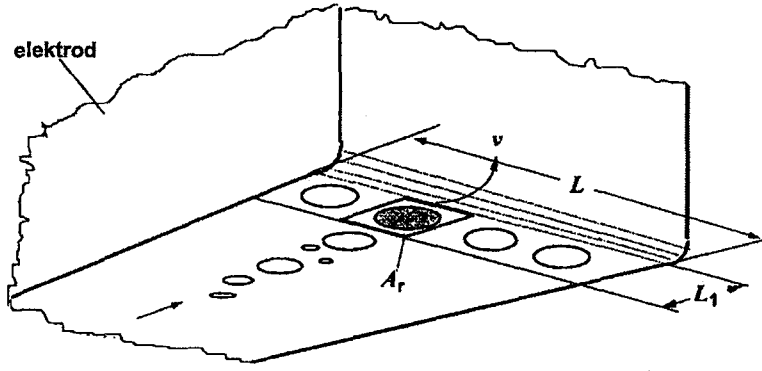
Bir başka deyişle elektrolitteki bölgesel değişikliklerle yüzey kimyası değişir ve sonuçta ayırıcı bir katman meydana getiren gazların oluşumuna izin verirken, ıslanabilirlik de azalır. Bu nedenle AE'ne neden olan gaz hacmi değil, elektrolitin anotla artık temas edememesidir. Ne sebeple olursa olsun, anot yüzeyinin ıslanabilirliği azaldığında gaz yayılabilir ve ayırıcı bir katman oluşur. Elektrolit sıcaklığı ve elektrotun yerleşimi de önemli faktörlerdir (Haverkamp,1999). Elektrot yüzeyinden geçen sıvının akış hızı kabarcığın kaplama oranını kuvvetli bir şekilde etkiler. Artan hız, kabarcığın kaplama miktarını azaltır. Akış hızından daha düşük olan normal hızlarda bile kabarcık tarafından kaplanma oldukça azdır. Yaklaşık $0,3 \text{ ms}^{-1}$ hızında, durgun olana kıyasla kabarcık kaplanması, yüzde olarak çok küçük bir değerdedir (Eigeldiner ve Vogt,2000).

Thonstad ve çalışma arkadaşları çok düşük alümina konsantrasyonlarında, çok küçük bir elektrik yükünün AE'ni başlatmak için yeterli olduğunu bulmuşlardır. Gaz kabarcıkları önceden gerekli olmamakla birlikte, meydana geldiklerinde, gerçek akım yoğunluğunu ve bu nedenle de AE' nin başlamasını kontrol ederler.

AE, ıslanabilirlik ve akışkan dinamiğinin beraber hareket etmesiyle başlar.

Kabarcıklar tarafından kaplanan alanın oranı, serbest kalan gazın akışkan dinamiğinden güçlü bir şekilde etkilenir. Bozucu ıslanabilirlik sadece elektroaktif alanı küçültmez, gerçek akım yoğunluğunu artırırken, kütle transferini geciktir ve gaz fazının serbest kalmasına engel olur. Bu prosesler birbirini etkilerler. Gerçek akım yoğunluğu, limit akım yoğunluğuna eşit olduğunda AE ortaya çıkar (Vogt,2000).

Anotun alt yüzeyinde, aktif çekirdeklenme bölgesinde büyüyen gaz kabarcığı kaldırma kuvvetiyle yukarıya itilir ve akan eriyiğin hızının ara yüz kuvvetini aşması nedeniyle oluşan sürüklenme kuvvetine kadar aynı yerde kalır (Vogt,1997). Denklem 2.2.1'de, V kabarcık hacmini, V_G gaz hacminin akış hızını, n_r kabarcık sayısı ve t de zamanı ifade etmekte olup, gaz kabarcıklarının anotun alt yüzeyi boyunca hareketi Şekil 2.1.1'de görülmektedir (Vogt,1999).



Şekil 2.4 Gaz kabarcıklarının anotun alt yüzeyi boyunca akışı

$$V_G = n_r V / t \quad (\text{Vogt, 1999})$$

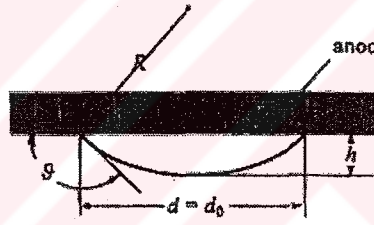
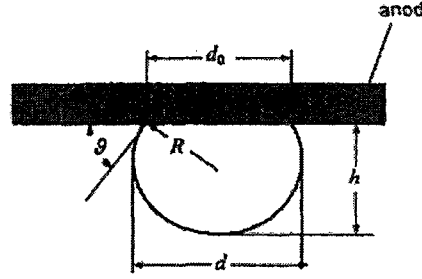
(2.2.1)

Sürüklenme kuvveti, yüzey gerilim kuvvetinden daha hızlı artar. Belli bir kabarcık hacmine ulaşıldığında, kabarcık çekirdeklenme bölgesinden ayrılır ve elektrot boyunca kayar veya önceden oluşmuş bir kabarcık katmanının içine girmeye zorlanır. Kabarcık katmanının hareket hızı ne kadar düşerse, ıslanabilirlik ne kadar azalırsa ve kabarcık popülasyon yoğunluğu ne kadar artarsa, elektrot gaz ile o kadar kolay kaplanır. (Vogt, 1997)

0,7 A/cm² akım yoğunluğuna sahip tipik bir endüstriyel hücrede, gaz oluşumu 0,2 cm/s'lik (0,2 cm³/cm²s) hıza sahiptir. Yüzey gerilim kuvvetlerine bağlı olarak, içinde kabarcık barındıran anot/elektrolit ara yüzey katmanının derinliği ortalama 0,5cm'dir. Elektrolizi herhangi bir anında anot alt yüzeyinin %20'si kabarcıkla kaplandığında, gazın anottaki ortalama yerleşim zamanı 2 saniyeden çok olmamalıdır. Soderberg hücrelerde bu olay, gazın yanlardan kaçmadan önce anotun alt yüzeyi boyunca yüksek hızla (0,5-2m/s) akıyor olması gerektiği anlamına gelir (Thonstad vd., 2000).

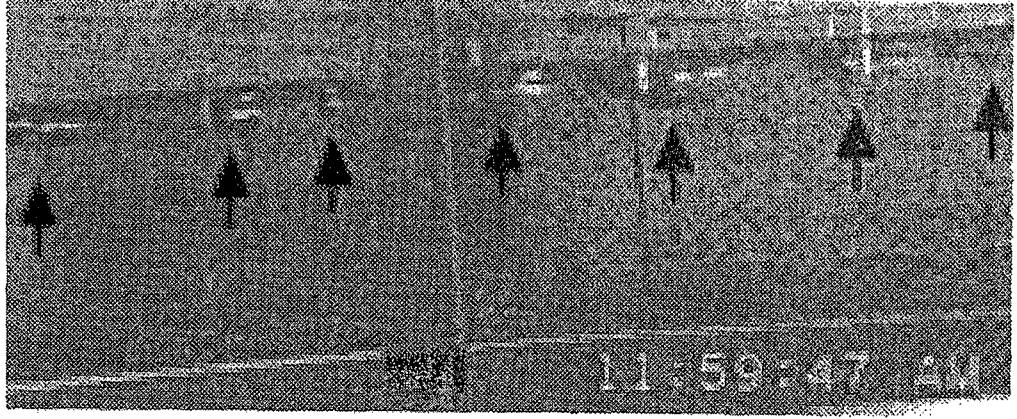
Gaz kabarcığının boyutu ve akışı, hücre akımıyla, banyo ile anot arasındaki temas açısıyla, hareket eden sıvının sürüklenme kuvvetiyle, banyonun yüzey gerilimiyle, anot boyutuyla ve eğimiyle kontrol edilir. Gaz hareket ettikçe kabarcıklar birbirine değerek ve birleşerek anotun yüzeyinde geniş alanları kaplayacak büyük ve yassı gaz kabarcıkları oluştururlar. Alümina içeriği düştükçe anotun ıslanabilirliği azalır ve gaz kabarcıkları yayvanlaşma eğilimi gösterirler (Thonstad vd., 2000). Temas açısı büyüdükçe elektrotun ıslanabilirliği azalır ve kritik akım yoğunluğu (anot polarizasyonunun aniden artacağı akım yoğunluğu) düşer. AE'ni etkileyen parametreler sıcaklık ve basınç olduğu gibi ayrıca kabarcık geometrisi ve anotun hemen altındaki kabarcık katmanının sıvı dinamiğidir (Vogt, 1997). Şekil 2.2.2'de gaz

kabarcığının geometrisi görülmektedir. Şekilde θ temas açısını, R kabarcığın yarıçapını, h kabarcığın yüksekliğini, d iz düşüm alanının çapını, d_0 temas eden alanın çapı ifade etmektedir (Vogt,1997). Azalan ıslanabilirlik anot tarafından adeta geri itilen elektrolitin gaz taşıyan ara yüz katmanını daraltır. Böylece anot-elektrolit boşluğuna gaz birikmesi kabarcıklar şeklinde değil, kitlesel bir bant şeklinde gerçekleşir (Thonstad vd.,2000)



Şekil 2.5 Anotun hemen altındaki gaz kabarcığının geometrisi

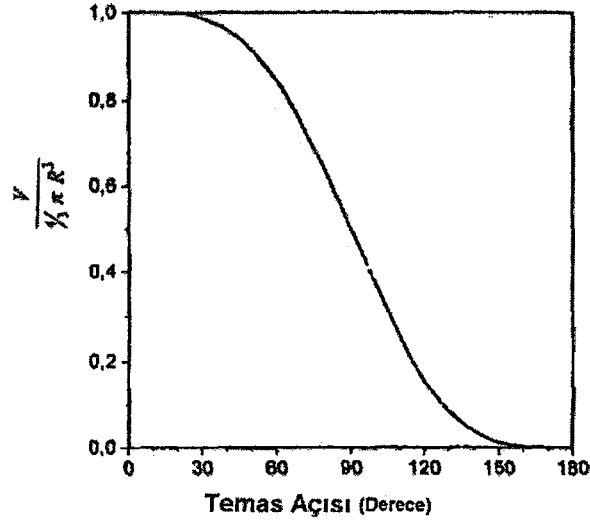
Bu faktörlerin hepsi birlikte, anot yüzeyinin gaz tabakasıyla kaplanmasını artırır ve elektroliz için aktif yüzey alanı daraltır. Aktif yüzey alanının azalması ile kısmi akım yoğunluğu artar. Alümina eklenmediği sürece difüzyon fazla voltajı artar, hücre kaçınılmaz bir şekilde AE'ne doğru gider. Endüstriyel koşullar altında, AE anotun %99'u gazla kaplandığında başlamaktadır (Thonstad vd.,2000). Şekil 2.2.3'te laboratuvar ortamında, suyun içerisindeki hava kabarcıkları,elektrolit içerisinde anodun alt yüzeyine yapışan gaz kabarcıklarını ve şekillerini modellemek amacıyla kullanılmıştır. (Zoric ve Solheim,2000). Hücre voltajı AE'ne doğru artar ve anotun düşey yüzeylerinden gittikçe daha fazla akım geçer. Bununla beraber, anotta genellikle kritik akım yoğunluğu aşılır ve AE başlar.



Şekil 2.6 Su içerisindeki hava kabarcıkları

Islatma özelliği olmayan ya da kritik akım yoğunluğu üzerinde oluşan izolasyon tabakalarının tam olarak yapısı bilinmemektedir, ancak, birçok kanıt, yüzeye tutunan CF_x türlerinin oluştuğunu göstermektedir. $2F^-$ atomunun karbon atomuna deşarj olmasından sonra CF_4 oluşumu yavaşlar ve yüzey bloke olur (Thonstad vd.,2000).

Alüminyum elektrolizinde kütle transferi yavaş olan elektrolit hareketi nedeniyle genellikle düşük hızlarda gelişir. Ancak, kabarcık oluşumunun hızlanması sırasında kütle transfer hızı da yükselir. Ara yüzey gaz konsantrasyonu genellikle akım yoğunluğu arttıkça artar. Bu davranış bütün elektrokimyasal prosesler için tipiktir. Her çekirdek eğer çözünmüş gazın aşırı doymuşluğu belli bir karakteristik eşiği geçerse aktif hale gelir. Bu nedenle akım yoğunluğu arttıkça aktive olan kabarcık çekirdeği sayısı da artar. Elektrot yüzeyindeki kabarcık popülasyon yoğunluğu büyür ve gerek akım geçişi, gerekse kütle transferi için enine kesit alanını daraltır. Bu sadece ohmik direncin artmasıyla ilgili değildir. Eğer elektrotun altında durağan gaz filmi oluşmasını önleyecek kadar gaz akış hızı varsa, AE oluşmaz. En yüksek hız, elektrotun köşelerindedir (Vogt,1997).



Şekil 2.7 Temas açısına göre bağıl kabarcık hacmi

Artan sıcaklık temas açısını da güçlü bir şekilde azaltır ve anotun ıslanabilirliğini sağlar (Prasad,2000). Şekil 2.2.4'teki grafikte,temas açısının büyümesiyle, bağıl kabarcık hacminin de arttığı görülmektedir (Vogt,1997). AE sırasında anottan elektrolite gelen akım, ne şekilde gelirse gelsin, ilk reaksiyon ürününün Faraday Kanunu'na göre gaz olması beklenir. Kimyasal açıdan karbon anotta bir çok farklı gaz oluşabilir (Prasad,2000).

Normal elektroliz sırasında anot gazında sadece CO₂ ve CO bulunur ve CO₂ ilk anot ürünü olarak ortaya çıkar. CO daha çok katotik akım veriminde düşmeye neden olan reoksidasyon reaksiyonundan gelir (Vogt,1997).



Alümina hücreye periyodik olarak eklenir, çünkü elektroliz sırasında alümina konsantrasyonu azalır ve eğer %2' nin altına düşerse, elektroliz hücresi AE'ye doğru gider. Hücre voltajı 4-5V' tan aniden 40-60V' a çıkar (Prasad,2000).

AE sırasında anotun altında meydana gelen gaz filmi elektrik yalıtkanlığına ve 4-5V olan normal pota voltajının 10-15 kat kadar artmasına neden olur [2].

Hücre voltajında görülen bu ani artışın temel nedeni (anotu çevreleyen gaz filminin direnç artırıcı etkisinin yanı sıra) anot polarizasyonunun yükselmesidir. Örneğin sulu çözeltilerde hidroksil anionları içindeki oksijenin deşarj potansiyeli 1,23V'tur. Susuz ortamda gerçekleşen alüminyum elektrolizinde ise oksiflorür kompleksleri (AlOF²⁻) içindeki oksijenin karbona deşarj potansiyeli 1,19 V değerindedir. Buradan anlaşılması gereken şudur; Anot

polarizasyonu 2,85V sınırın aşmadıkça, flor iyonlarının flor gazına dönüşme şansı yoktur. Ancak, AE ortaya çıktığında bu değerin çok çok üstüne çıkar; yani anodik flor gazını oluşturacak koşullar fazlasıyla sağlanır. Flor iyonu anotta flor gazına oksitlendiğinde gaz olarak barınması zordur. Yüksek reaktivitesinden dolayı bu gaz florokarbonlara dönüşerek hızla tükenir:



Yukarıdaki ikinci denklem, karbondiflorür moleküllerinin birbirine kolaylıkla bağlanarak $(CF_2)_n$ şeklinde zincirleme reaksiyon vereceğini ifade eder. Karbon tetraflorür molekülleri de bünyelerinde flor gazı atarak benzer bir polimerleşme ortaya koyabilmekteler ise de, bu reaksiyon genellikle daha yavaş gelişir. Buna karşılık, hızlı gelişen karbondiflorür polimerleşmesi kısaca PTFE (politetrafloretillen) olarak ifade edilen ve jele benzer bir yapıyla anot yüzeyini sarıp izole eden bir bileşik oluşturur. Kimya endüstrisinde saf olarak üretildiğinde politetrafloretillen'in adı teflon'dur. Günlük yaşamdan tanınan Teflon ile anotu saran yoğunlaşmış gaz örtüsünün bu akrabalığı, ileri düzeylere taşınmış AE'nde hücre potansiyelinin 60V'a dayanmasını da açıklayabilir. Dağılması ciddi mekanik ve pnömatik müdahaleler gerektiren bu inatçı örtü nedeniyle ortaya çıkan AE'ne "Sönmeyen Anot Etkisi" denir (Duman,2002).

Normal elektrolizde anot gazı CO ve CO₂'den oluşurken, AE sırasında bunlarla beraber %3-25 oranında CF₄ de çıkar. Saf kriyolitte, gazın %80'ini CF₄ oluşturur. Böyle bir sisteme az da olsa oksijen iyonları girdiği zaman (Örneğin Al₂O₃ ilavesi) CF₄ miktarı, belirgin bir şekilde azalır (Nordmo ve Thonstad,1985).

Sonuçlar AE' nin düşük alümina değerlerinde kütle transferi tarafından kontrol edildiğini ve akışkan dinamiği ve ıslatma özelliklerinin etkisi olmadığını göstermiştir. Yüksek alümina miktarında ise durum tamamen farklıdır. Bu durumda akışkan dinamiği ve ıslanabilirlik, aktif elektrot alanını azaltarak AE başlamasını ihtimalini artırır (Vogt,1999).

AE'nin başlaması için gerekli olan koşullar,anotun alt yüzeyi boyunca kayan gaz kabarcıklarının kayma hızı, kritik değerin altına düştüğünde, komşu kabarcıkların arasındaki mesafe, sürekli bir gaz filmi oluşturacak kadar azaldığında sağlanmış olur. Yükçe tepkenin taşındığı kesit alan ve ürün azaldığında; hücre voltajı azalır ve/veya akım yoğunluğu hızla düşer.

Kritik kabarcık hızı birçok parametreye bağlıdır. Elektrot alanının şeklinden, boyutlarından ve eğiminden, ayrıca eriyiğin akış hızından etkilenir. Eriyik, elektrotlararası boşluğun şeklinden, operasyon şartları ve sıcaklık tarafından kontrol edilir. Kritik kabarcık hızı, gaz oluşum hızına bağlıdır. Bu nedenle, kritik akım yoğunluğu kesin bir parametre değildir. Anot gazının (CO_2 ve CO) kompozisyonuna, sıcaklığa, basınca, bundan başka çözünmüş gazın üretiminin akım verimine bağlıdır.

Elektrotun ıslanabilirliği, hemen atında bulunan gazların şeklini etkiler (Vogt,1999)



2.3.ANOT ETKİSİ SIRASINDAKİ HÜCREDE MEYDANA GELEN DEĞİŞİKLİKLER

Anot etkisi sırasında oluşan filmin kalınlığı voltaj, zaman ve konuma göre değişiklik gösterir. Gaz kabarcıkları AE süresince anota yapışmaya çalışır. Elektrolitin izotermal buhar basıncı, AlF_3 miktarı arttıkça yükselir. CF_4 oluşumu yüksek voltajda önlenemez ve elektrolizi desteklemek için alümina beslemenin anlamı kalmaz, bu nedenle akım yoğunluğu alümina konsantrasyonuna bağlı olmaz.

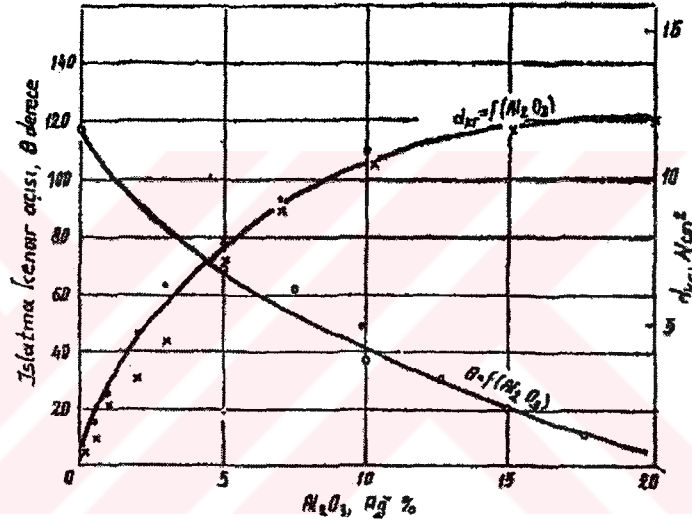
≈ 47 V sınırı anotta kıvılcımların çıkmaya başladığı alt voltaj değeridir. Buna rağmen hemen bu sınırdan veya daha düşük voltajlarda anotun parladığı ve bölgesel olarak yer yer kıvılcım fışkırdığı görülür. Bunun nedeni, anot yüzeyindeki pürüzlerdir. Gaz filmi tarafından örtülemeyen bu bölgesel çıkıntı uçları elektriksel alan çizgilerinin düğümlendiği noktalar ve çok yüksek akım yoğunluğuna sahip olup tek tek ve anot düzleminden çok daha hızlı tükenirler (Nordmo ve Thonstad,1984).

Normal elektrolizde gaz kompozisyonu %90-95 CO_2 , %5-10 CO'dur. AE'den hemen önce %71 CO_2 , %29 CO, AE sırasında %20 CO_2 %65 CO'tir. CF_4 gazı AE'nin başlangıcında çıkar ve tüm gazın %10-20'sini oluşturarak maksimuma ulaşır. AE bitene kadar (daha fazla CF_4 çıkamadığı için) %16'da sabitlenir. C_2F_6 AE'nin başlangıcında ortaya çıkar ve daha fazla C_2F_6 'nın çıkmadığı 1.dk sonunda %1-2'lik maksimum seviyeye ulaşır. C_2F_6 çıkışı, CF_4 'ten farklı olarak AE süresinden bağımsızdır (Milonopoulos).

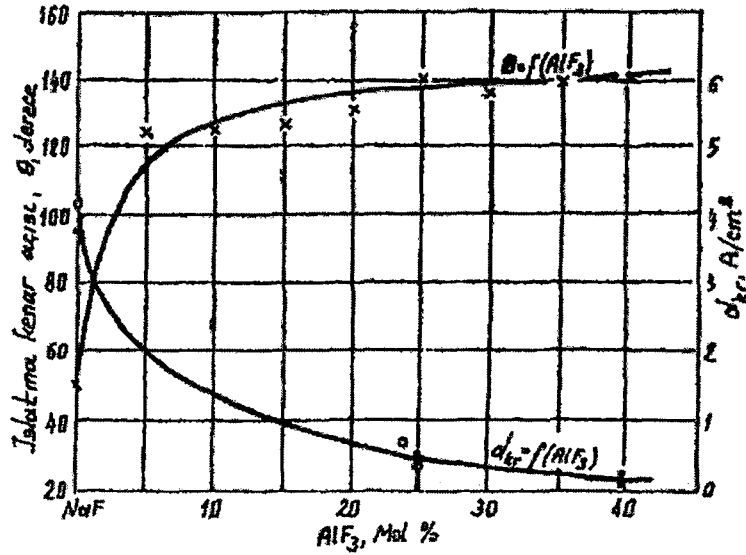
AE sırasında anottan kıvılcımlar çıkar ve tıslama sesi duyulur ve anot ile elektrik bağlama çubuğu (bara) titreşir. Hücre voltajı normalde 4 V iken 1 saniye gibi kısa bir sürede 25 V'a, 2 dk içinde 40 V'a çıkar. Bu olaya hücre içinde şiddetli bir türbülans eşlik ederken anot yüzeyinde voltaj salınımları nedeniyle salınımlı ark (ark üfleme) meydana gelir. AE sırasında hücreden gelen çırtırtı ve ısı seslerinin kaynağı budur. Hücre voltajında meydana gelen 3 ila 10 kat arasındaki artış tüm hücrenin aşırı enerji yüklenmesi nedeniyle sistem tarafından artık absorblanmasına olanak kalmayan sıcaklık yükselmesini beraberinde getirir. Sıcaklık artışı ise akım veriminin düşmesine ve yan duvarlarda oluşturulmuş elektrolit kabuğunun erimesine neden olur. Bu erime anot katot yüzeylerinin eşitliğini (elektrotların birbirlerine aynı büyüklükteki yüzey alanlarıyla bakışını) engeller. Böylece anotun düşey yüzeyleri katot haznenin yan duvarlarıyla elektriksel alan çizgileri oluşturarak kesitten blok halinde kopacak şekilde enine aşınma gösterir (Zhuxian ve Mingjie,1987).

2.4.ANOT ETKİSİNİN ÖNCEDEN TAHMİNİ,ÖNLENMESİ ve SÖNDÜRÜLMESİ

Oksit açısından zengin eriyiklerde, anottan küçük gaz kabarcıkları çıkar; buna karşılık AE bir önceki adımı gittikçe büyüyen kabarcıklardır. Bu kabarcıkların yüzey gerilimi yeterince yüksek ise, yani temas açıları küçükse AE riski yoktur. Ancak gaz kabarcıkları birleşip aynı zamanda temas açısını büyütüyorlarsa “anot etkisi geliyor” demektir. Bu durumda anotun elektrolit tarafından ıslatılma şansı kalmaz. Beklenmedik bir hızla hücre içi direnç büyür (Vogt,1997). Şekil 2.4.1’de kritik akım yoğunluğu ve ıslatma açısının 1000°C ’de NaF-AlF₃ sisteminde AlF₃ miktarı ile, Şekil 2.4.2’de ise aynı şartlarda Al₂O₃ miktarı ile bağlantısı görülmektedir (Beljaev vd).



Şekil 2.8 Kritik akım yoğunluğu ve ıslatma kenar açısını 1000°C ’de NaF-AlF₃ sisteminde AlF₃ miktarı ile bağlantısı



Şekil 2.9 Kritik akım yoğunluğu ve ıslatma kenar açısını 1000° C’de Na₃AlF-Al₂O₃ sisteminde Al₂O₃ miktarı ile bağlantısı

AE’ den önceki 5 dakikaya kadar olan sürede COF₂ oluşumu meydana gelir. Termodinamik analizler de, COF₂ oluşumunu ve bunu takiben parçalanmasının AE başlangıcını kolaylaştırdığını göstermiştir. AE anoda Pb(NO₃)₂ veya CrCl₃ katılmasıyla engellenebilir ve bu bileşikler CF_x oluşumunu önlemiş olur (Haverkamp,1999).

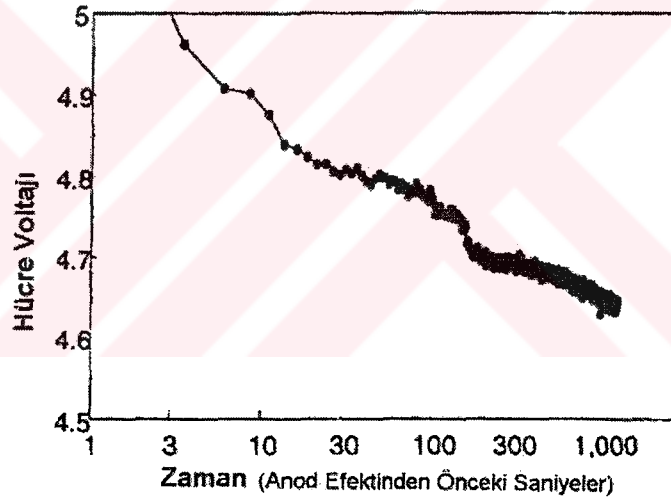
AE’ni başlamadan tesbit etmek için, Söderberg anotlarının kabuğuna veya anot kasasına ultrasonik titreşim ve/veya vibrasyon sensörleri yerleştirilir. Bu sensörler, gaz kabarcığı çıkarma gibi değişiklikleri ve AE’nin yaklaştığını belirleyebilirler. Çelik endüstrisinde bu amaçla geniş uygulama alanı bulmuş olan bu sensörler, Söderberg hücrelerdeki AE’nin sıklığını düşürme konusunda çok yardımcı olabilirler (Thonstad vd.,2000).

İyi durumdaki hücrelerde AE %0,5-1 Al₂O₃ gibi düşük değerlerde oluşurken problemli hücrelerde bu değer %2’nin üzerindedir (Duman,2002). Kachanovskaya, AE’nin bu denli farklı Al₂O₃ oranlarında oluşabilmesini, anot-elektrolit arayüzeyindeki Al₂O₃ konsantrasyonu ile elektrolit matriksi içindeki Al₂O₃ konsantrasyonları arasında ciddi gradyentler oluşmasına ve gazın anot yüzeyini farklı yapısal özelliklerle (tanecik iç basıncı, ıslatma açısı, viskozite) kaplamasına bağlamaktadır (Kachanovskaya vd.,1973).

Hücre voltajı ilk 0,2-0,4V’luk artış değerine birkaç yüz saniyede ulaşır, ardından voltaj yükselmesi, Şekil2.4.3’te de görüldüğü gibi AE başlamadan önceki son 5 saniye gibi kısa bir sürede gerçekleşir. Voltaj artışı bu kadar uzun bir süreyi kapsadığından, daha iyi bir kontrol

için çözünmüş alümina miktarını izeleyebilecek zaman vardır. Çözünmüş alüminayı kontrol edebilme kabiliyetine sahip bazı cihazlar geliştirilmektedir ve yakında AE'nin oluşumu tümüyle engellenebilecektir. Daha da iyi bir kontrol ise alümina çözülme hızını ve çözünmüş alümina seviyesini denetlemekle olur. Günümüzde bunu mümkün kılan cihazlar vardır (Haverkamp,1999).

Devam eden projelerden biri bir prototip yapmaktır. Alümina besleme silosu iki hücrenin arasına yerleştirilebilir. Günlük alümina eldesinin pota başına 1800 kg. olması beklenir fakat besleyici silosuna ve kullanılan araç-gerece bağlı olarak bu miktar değişebilir. Altı saatte bir yapılan beslemeyle AE sayısı günde pota başına 0,8'e düşecektir (Scholemann ve Wilkwning,2001).



Şekil 2.10 Anot etkisinden önce endüstriyel hücrede gerçekleşen voltaj düşüşü

AE'nin gerek sıklığının, gerekse söndürülme süresinin kısaltılması çalışmaları özellikle 90'lı yılların sonuna doğru büyük yoğunluk kazanmıştır. AE'ni önleme konusunda sıçrama niteliğindeki bu gelişmeler, aslında çevre kontrol yönetmeliklerinin sıkıştırılması sayesinde sağlanmaktadır. Çünkü anılan yıllara kadar, AE'nin yol açtığı fazladan enerji sarfiyatına katlanılmış; ancak, AE sırasında oluşan PFC emisyonları uzun süre göz ardı edilmiştir. Çevre yönetmeliklerinin baskısı ile çok çeşitli sistemler pilot çapta denenerek endüstriye önerilmiştir (Thonstad vd.,2000).

Potansiyel artışının süresi ve büyüklüğü AE'nin meydana geldiği sıradaki alümina içeriğine

bağlıdır. AE'nin sabit bir alümina içeriğinde meydana gelmemesi, hücre voltajının AE tahmininde kullanılmasını zorlaştırmıştır. Thonstad ve arkadaşları AE'den 15 dk önce anotların yüzeylerindeki akım dağılımının normal olduğunu ancak AE'ne 100 sn kala durumun öyle olmadığını bulmuşlardır. Gerek alümina içeriğinin değişkenliği, gerekse alümina içeriğine bağlı olmayan voltaj salınımları, zaten güç olan AE tahminlerini daha da zorlaştırır. Bu zorluklara rağmen alüminyum endüstrisi, ön pişirilmiş anotlu hücrelerde mükemmel alümina kontrol stratejileri geliştirmiştir. Bu stratejiler, hücre direncinin yaklaşık %3-4 alümina içeriğinde bir minimumdan geçmesi gerçeğini ve alümina oranının azalmasıyla voltajın sürekli bir artış göstermesi olgusuna dayanmaktadır.

Bir AE'ni sona erdirmek için iki şart gereklidir; anotun hemen altındaki gaz katmanını gidermek ve banyodaki çözölmüş alümina konsantrasyonunu artırmak için alümina beslemek

AE'ni söndürmenin çeşitli yolları vardır. Modern hücrelerin çoğu otomatik AE söndürme sistemine sahiptir (Grjotheim ve Kvande,1993).

Bazı durumlarda AE başladığında alümina çözünürlüğünü arttırmak amacıyla sıcaklığı yükseltmek için kısa bir bekleme süresinden sonra alümina ilave edilir. Ayrıca elektroliti karıştırmak gerekir (Thonstad vd.,2000). Söderberg hücrelerde,alümina kabuğunun çelik bir çubuk yardımıyla 1,5-2 m kadar kırılarak hücreye bir miktar alümina beslenmesi ve ardından hücre içine ince-uzun bir şekilde kesilmiş odun (genellikle kavak odunu) sokularak veya ince-uzun bir boru yardımıyla hücre içine basınçlı kuru hava verilmesi AE'ni söndürölür (ETİ Alüminyum). Ön pişirilmiş anotlu hücrelerde ise AE, ya anotun aşağı yukarı hareket ettirilmesiyle, ya da anot tablasına eğim verilmesiyle (tilting) sona erdirilir. Ayrıca hücre içinde kısa devre yapma veya hücrenin bir kısmını şöntleyerek devre dışına çıkarma gibi uygulamalar da AE'nin söndürölmesinde etkili yöntemlerdir. AE'nin gerçekleşme sıklığı, hücre dizaynı, hücre kontrolü ve alümina besleme pratiğine bağlı olarak değişir (Thonstad vd.,2000). AE alümina seviyesi kontrol edilerek tolere edilebilir. Altan besleme AE ihtimalini azaltırken, AE'nin hemen ardından, yukarıdan besleme daha fazla çamur (elektrolitle karışmamış, çözölmemiş alümina; alüminyum ve karbon katot arasında gezen aşındırıcı topraklar) oluşmasına neden olur (Haverkamp,1999).

Alusuisse Alüminyum'da pota hatlarında, potanın elektromanyetik stabilitesini artırmak amacıyla asimetrik bara dizaynı kullanılmıştır (böylece akım veriminde hiçbir kayıp olmadan akım yoğunluğunu artırmak mümkün olur) (Tabereaux,2000).

Söderberg hücrelerinde hem alümina oranını kontrol etmek hem de AE sıklığını düşürmek

için Hydro Alüminyum ve Elkem Soderberg hücrelerinde uzun kenarlardan nokta besleme sistemini başarıyla endüstriyel ölçekte uygulamışlardır (Thonstad vd.,2000)

Kaiser Alüminyum'da birçok tesiste merkezden çalışılan potalar, nokta beslemeliye dönüştürülmüştür. Bu hücreler aynı pota odasında bitişik sıradaki potaların yakınlığına bağlı olarak oluşan manyetik alanlarını azaltmak için manyetik dengeleyiciye sahiptirler.

Reynolds Metals'de hücreye manyetik dengeleyici kurulmuştur (Tabereaux,2000).

Anotun yüzey alanının artması, banyo yastığındaki elektriksel yalıtkanlığı azaltır, bu da potanın ısıl dengesini belirlemek için amperin artmasına imkan sağlar.

Büyütülmüş anot yüzeyinin sınırlandırılması, sıvı banyonun hacmine bağlıdır; daha büyük anot, alümina çözülmesi için daha az sıvı banyo ve anot kütüğünün çıkarılmasıyla banyoda oluşacak pompalama etkisinde artış anlamına gelir.

Amper artışı, potanın üst kısmı boyunca ısıl dağılım hızını artırmak amacıyla anot pin boyutlarını arttırarak de elde edilmektedir.

AP35'deki (Pechiney 350kA Hücresi) en büyük gelişme, daha büyük anotlara bağlı olarak sıvı banyo hacminin küçük olmasıdır.

Amaç, pota besleme parametrelerini yüksek alümina tüketimine düşük sıvı banyo hacmine uyarlamaktır (Vanvoren vd,2001). Birçok işletmede haftada 1 ila 20 AE ile çalışılmaktadır. Endüstriyel hücrelerde çoğu kontrol prosedürü kısa süreli üstten beslemeyi takiben yapılan alttan besleme ile gerçekleştirilir (Haverkamp,1999). Söderberg hücreler günde birden çok AE eğilimi gösterir, fakat nokta besleme ile bu değer 0,4-0,5'e düşürülebilir. Nokta beslemeli ön pişirilmiş hücrelerde AE sıklığı günde 0,03 olacak şekilde (33 günde 1 AE'ne kadar) düşürülmüştür.AE'nin söndürülme süresi de aynı şekilde önemlidir. Manuel söndürme dakikalarca sürerken, otomatik kontrollü sistemlerde bu işlemin süresi 40-80 sn.'ye indirilebilmiştir.

Utigard, Söderberg hücrede kontrollü ve devamlı alümina beslemeyi sağlamak için alümina tozunu lanslar (meme) yardımıyla doğrudan anot reaksiyon bölgesine üfleme esasına dayalı bir proses geliştirmiştir. Ancak bu yöntem henüz endüstriyel yaygınlık kazanmamıştır.

COF₂, CF₄ ve C₂F₆ gazları su buharının bulunduğu ortamda kararlı olmadıklarından, AE sırasında anot tabanına su buharınca zengin hava üfleme yoluyla bu gazlar henüz hücreyi terk etmeden, onları HF ve CO₂'ye dönüştürmek mümkündür. Su buharı anot yüzeyindeki

herhangi CF_x gazıyla reaksiyona girerek, AE'ni hızlı bir şekilde söndürebilir.



Anotun alt yüzeyine hava ile verilen su buharı anot yüzeyini çok hızlı kaplayarak her tür CF_x ile reaksiyona girip AE'ni süratle söndürür. Hücreyi terk etmiş CF_x gazları ise ayrı bir reaktör içinde, örneğin metan gazının yanmasından oluşacak $CO_2 + H_2O$ buharı karışımı kullanılarak ve metan gazının yanma ısısı ile $700^\circ C$ 'ye ısıtılmış Al_2O_3 katalizörü yardımıyla HF (dolayısıyla AlF_3) ve CO_2 'e dönüştürülebilir (Thonstad vd.,2000).

Bilgisayarla yapılan kontroller veya manuel işlemler sonucunda banyonun alümina miktarı arttırılır. Alcoa'da emisyon verimi kontrolleri düzenli olarak teknik personel tarafından laboratuvar esaslı ve taşınabilir ekipmanlar kullanılarak yapılır [2].

Periyodik kısa devreler AE'ni söndürür. Diğer yandan, otomatik AE söndürmenin florid emisyonlarını giderme, daha az ve tehlikeli çalışma, daha düşük iş gücü gibi avantajları vardır (Grjotheim ve Kvande,1993).

Bazı durumlarda AE'ye doğru giden hücrelerde Al_2O_3 eklemek, AE'yi söndürmek için yetersiz kalmaktadır. Her ne kadar çözünmüş Al_2O_3 'nın anot yüzeyinde tükenmesi AE'yi tetiklese de, oluşan pasif tabaka çok stabil olabilir ve varlığını sürdürmek için F^- 'ye ihtiyacı vardır. Bu katmanı gidermek için, F^- ile beslenmesini engellemek gerekir. Bunu gerçekleştirmenin bir yolu, F^- iyonlarının $Al_2F_6^{3-}$ ve AlF_5^{2-} komplekslerini oluşturmaya neden olması için AlF_3 katkısı olabilir ancak henüz denenmemiştir.

CaF_2 varlığı, F^- iyonlarının elde edilebilmesini sağlayarak AE gerçekleşme olasılığını arttırabilir. Laboratuvar ölçekli akım-potansiyel ölçüm deneyleri, AE'nin içerisinde CaF_2 olan yüksek AlF_3 elektrolitlerinde daha iyi oluştuğunu göstermiştir. Bu laboratuvar ölçümü bize bu etkinin önemli olabileceğini ve AE oluşumunda F^- iyonlarının gerekli olduğunu göstermiştir.

Elektrolit bileşenlerinin F^- iyonlarının elde edilebilirliği üzerindeki etkisi nedeniyle yeni elektrolit formülasyonlarına ihtiyaç duyulabilir. Örneğin NaF ve CaF_2 , F^- iyonlarının elde edilebilirliğini arttırırken, AlF_3 kompleksler oluşturur ve böylece F^- elde edilebilirliğini azaltır. MgF_2 ise zaman zaman kullanılan bir başka katkı maddesidir ve kompleksler oluşturarak F^- elde edilebilirliğini azalttığına inanılmaktadır (Haverkamp vd.,2001).

Her pota teknolojisi, metal- banyo arayüzeyinde bir dalga oluştaracak karakteristik anot-katot mesafesine sahiptir. Bu durum da, interpolar boşluğun alümina dolmasına ve izolasyon katmanının hızlı bir şekilde ortadan kalkmasına izin verir bu da anotta bölgesel kısa devreler oluşturmakta kullanılır. Bu yöntemde anot barasının, aşağı ve yukarı hareketleri ile, en altta ve üstte bir süre bekleyerek kademeli olarak anot-katot mesafesi azaltılarak AE söndürülür.

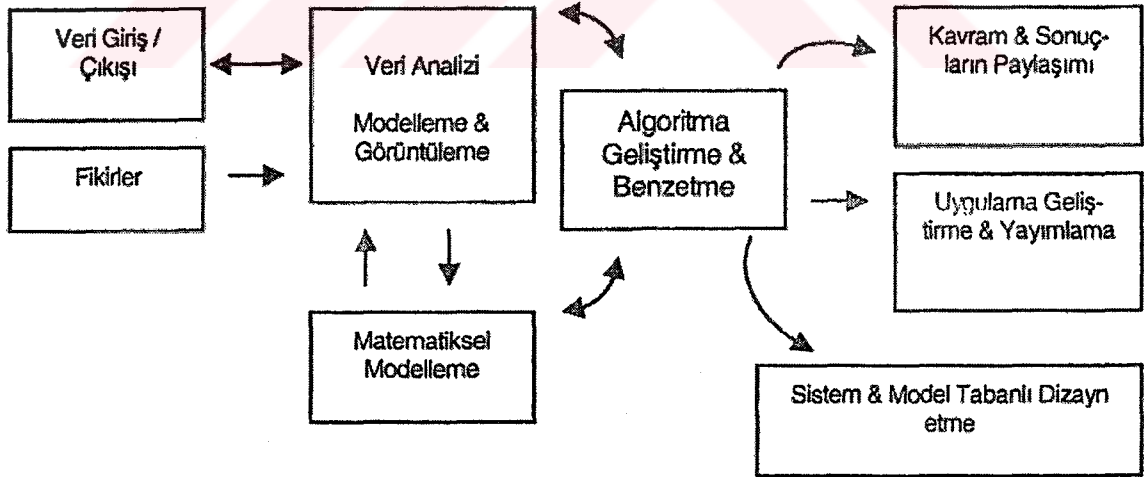
Metal yastık ve anotların birbiri ile teması ile de AE söndürülür. Anot-katot mesafesini 2-2,5 cm arasına indirmek iyi bir kısa devre oluşturmak için yeterlidir. Bu yöntem ayrıca anot kabuğunun ve anot kaplamasının üzerinden banyonun dökülmesine bağlı olarak sıvı kaybını belirlemek açısından önemlidir (Navarro vd.,2003).

Yüksek amperli hücrelerde, manyetik alana karşı hassiyet metal yastığın ölçülerine göre arttığından durum kötüleşir (Vanvoren,2002).



3. ANOT ETKİSİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ VE MODELLENMESİ

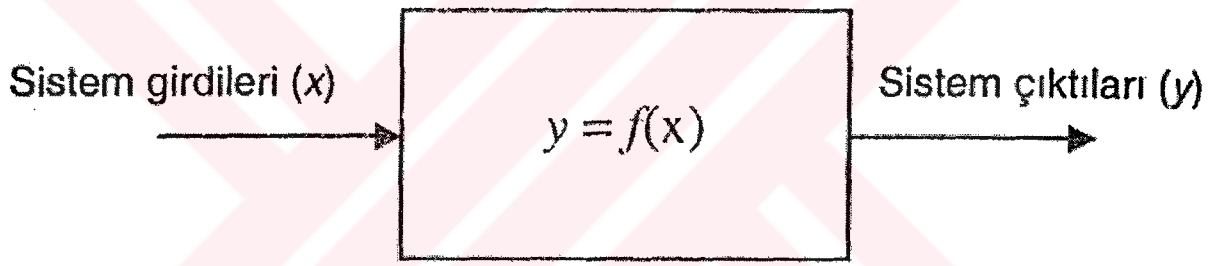
Bu çalışmada matematik modelleme amacıyla kullanılan MATLAB programı, teknik hesaplamalar ve matematiksel problemlerin çözümü ve analizi için tasarlanmış bir yazılım geliştirme aracıdır [3]. Yüksek performanslı bir teknik programlama dilidir. Yapılan tüm girdiler ve çıktılar diğer programlama dillerindeki belirteçleri gerektirmeksizin bir matris tanımlar. Sayısal analiz matris ve dizi işlemleri sinyal işleme, algoritma geliştirme, kullanımı kolay bir grafik arayüzü üzerinden diğer programlama dillerindeki geleneksel kodlamaya karşın matematiksel denklem yazma kolaylığını sağlamaktadır (Uzunoğlu, 2003). Ayrıca MATLAB “Araç Kutusu” (toolbox) olarak nitelendirilen özellikler içerir. Program yazmaya gerek kalmadan içerdiği hazır fonksiyon dosyalarıyla dış aygıtlarla gerçek zamanlı çalışma, M-Dosya işleme ve derleme, iletişim kurma ve işleme, veri tabanı oluşturma, denetleme ve besleme, ölçme, dijital sinyal işleme, Excel bağlantısı kurma, finansal zaman serileri kullanma, görüntü işleme, aygıt denetleme, rapor oluşturma, güç sistemleri modelleme, lineer olan ve olmayan kontrol sistemleri dizaynı, robot kontrolü, dinamik sistem simülasyonu, sistem tanımlama, yapay sinir ağları modelleme gibi durumları inceler ve çözüm üretimi sağlar [4].



Şekil 3.1 MATLAB dilinin yapısı

Bir başka önemli noktada son derece kapsamlı ve geliştirilebilir bir programlama dili oluşudur. MATLAB dilin yapısı Şekil 3.1’deki şema ile daha kolay anlaşılabilir (Uzunoğlu, 2003).

Simulink, dinamik sistem modellerinin kurulması, benzetimi ve çözümlenmesinde kullanılan bir MATLAB eklentisidir. Kullanıcılara blok diyagramlar halinde sistemi modelleme, sistem davranışını simüle etme, sistem performansını değerlendirme ve tasarımını iyileştirme imkanı tanır. Blok diagramları sayesinde bir sistem kurulabilir, kurulan sistemler bir laboratuvar ortamında gibi incelenebilir Sanal bir laboratuvar seti gibi çalışarak kurulan sistemlere ait analiz, tasarım ve geliştirme işlemlerinin yapılabilmesine imkan tanır. Simulink birçok matematiksel ifadelerden başlayarak; elektrik, elektronik, sinyal, ses, kontrol sistemleri gibi özel alanlara kadar yayılmış blok diyagramlara sahiptir [4]. Ayrıca MATLAB'ın geliştirilebilme özelliği ile kullanıcıların kendi bloklarının yaratabilme imkanı da vardır. Modellerin ayrıntılarını değiştirmek, bir çift tıklama işlemi ile yapılabilmektedir. Her türlü oluşum ve değişimin yapılabildiği modeller üzerinde çalışılabilir ve hemen analizsel veriler elde edilebilir. Simulink içerdği araç kutuları ile en kısa sürede çözüm sunabilmektedir.



Şekil 3.2 Basite indirgenmiş sistem modeli

Simulink ile dinamik sistemler; Şekil 3.2'deki gibi sistem girdilerinin ,sistem çıktılarının ve gerekli işlemlerin tayiniyle kolayca modellenir. Bu nedenle de, MATLAB kadar programlama ve bilgisayar tecrübesi gerektirmeksizin, blokların kullanımıyla çözüm üretimi sağlar.

Simulink blok kütüphaneleri sunar ve bu bloklar sayesinde her türlü alana ait gerçek sistemler modellenir. Çalışma penceresinde bulunan bloklar arasında bağlantılar kurularak sistemler meydana getirilir.

Bloklar birleştirilerek blok diyagramları oluşturulur. Simulink blokları arasında bağlantı yapılmadan sistemler anlamsızdır. Sırayla birbirini takip eden bloklarda değer aktarımı olurken blok; kendisine gelen değeri özelliğine göre işler ve bir çıkış değeri üretir. (Uzunoğlu, 2003).

Bu çalışmada, AE'nin başlaması için önemli bir parametre olduğu bilinen kritik akım yoğunluğu (j_c) ve alümina miktarının (w), birbirleriyle olan ilişkisi üzerine yapılan çalışmalardan elde edilmiş farklı teorileri incelemek amacıyla Simulink programı kullanılarak matematik modelleme yapılmıştır.

Kullanılan denklemler ilk önce Şekil 3.2'deki gibi bir sistem modeline aktarılmış, fonksiyon tanıtıldıktan sonra, Çizelge 3.1,3.2,3.3 ve 3.4'te görülen veriler girilerek elde edilen sayısal değerler grafiğe aktarılmıştır. Çizelgelerde literatür çalışmalarındaki değerlerle beraber, farklı alümina miktarlar için Denklem 3.1,3.2,3.3 ve 3.4 kullanılarak elde edilen sonuçlar bulunmaktadır. Literatür çalışmalarındaki grafiklerle, modelleme sonucunda elde edilen grafikler karşılaştırılmıştır.

$$j_c = Cw^{2/3} \text{ (Vogt,2000)} \quad (3.1)$$

Çizelge 3.1 Kritik akım yoğunluğu ve alümina kütle oranı

Kritik akım yoğunluğu j_c kAm^{-2}	Alümina kütle oranı w	Kritik akım yoğunluğu j_c kAm^{-2} (Deneysel)
18	0,01	1,77
25	0,02	2,87
40	0,04	4,54
43	0,05	5,16

$$j_c = Cw^{0,5} \text{ (Vogt,2000)}. \quad (3.2)$$

Çizelge 3.2 Kritik akım yoğunluğu ve alümina kütle oranı

Kritik akım yoğunluğu j_c kAm^{-2}	Alümina kütle oranı w	Kritik akım yoğunluğu j_c kAm^{-2} (Deneysel)
25	0,01	3,3
45	0,02	4,66
60	0,03	5,71
78	0,05	7,38
90	0,07	8,73

$$j_c = 2500 + 4,6 \times 10^6 w \quad (3.3)$$

$w < 0,01$ (Vogt,2000).

Çizelge 3.3 Kritik akım yoğunluğu ve alümina kütle oranı

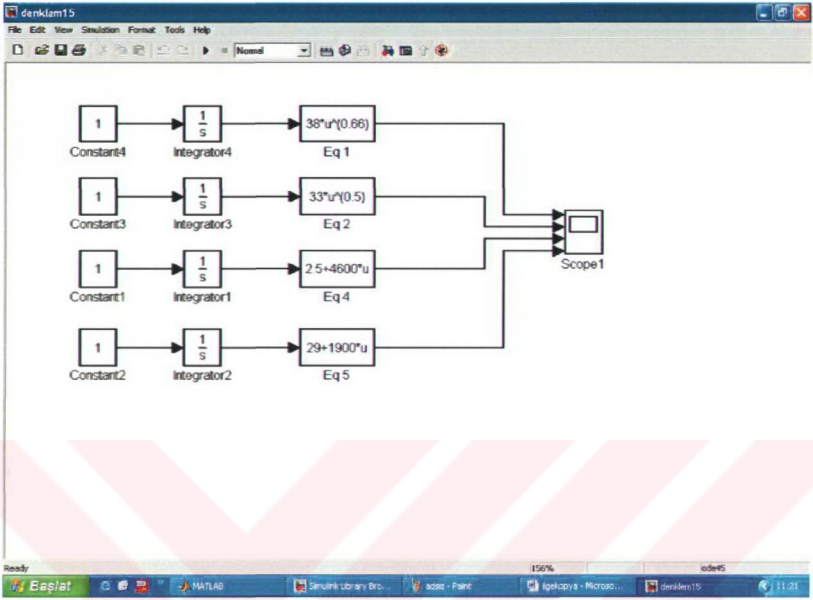
Kritik akım yoğunluğu j_c kAm^{-2}	Alümina kütle oranı w	Kritik akım yoğunluğu j_c kAm^{-2} (Deneysel)
18	0,0025	14
25	0,0005	25,5
38	0,0085	41,6
49	0,012	51,8

$$j_c = 29000 + 1,9 \times 10^6 w \quad (3.4)$$

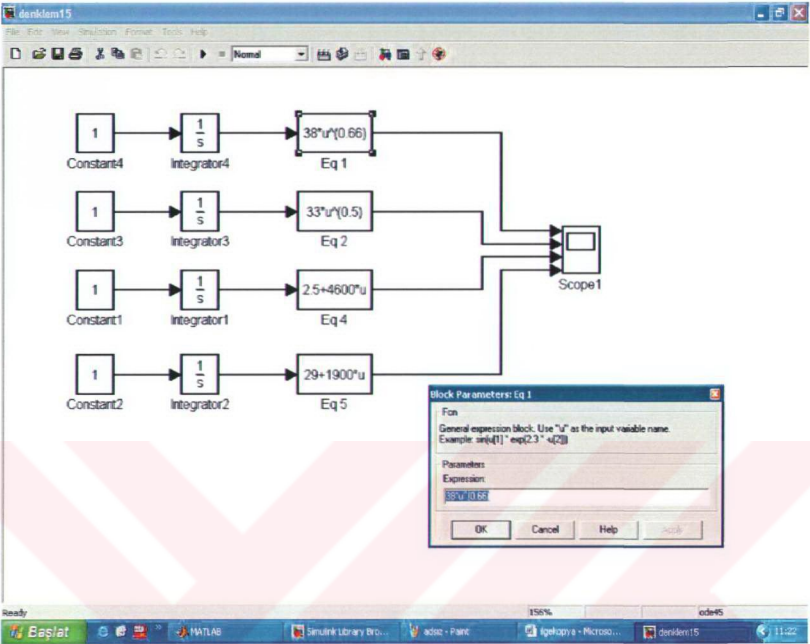
$w > 0,01$ (Vogt, 2000).

Çizelge 3.4 Kritik akım yoğunluğu ve alümina kütle oranı

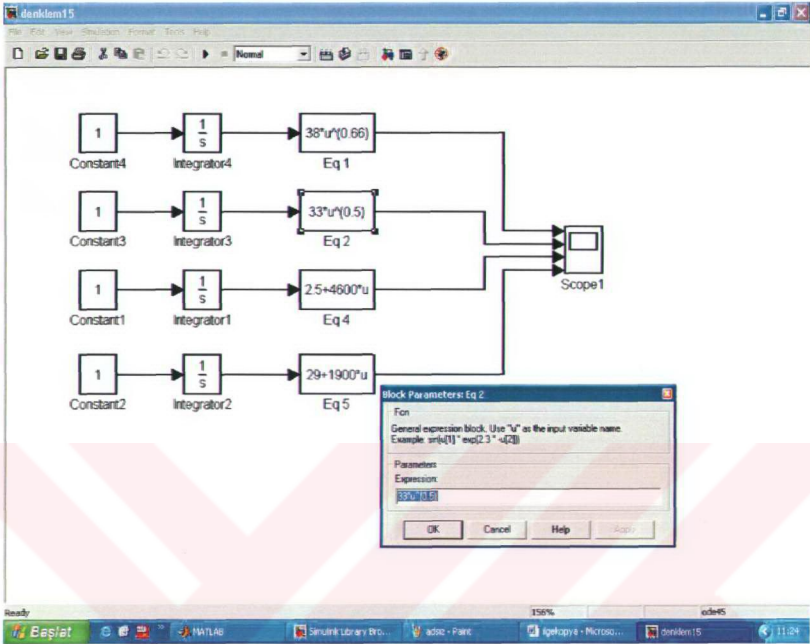
Kritik akım yoğunluğu j_c kAm^{-2}	Alümina kütle oranı w	Kritik akım yoğunluğu j_c kAm^{-2} (Deneysel)
58,1	0,015	57,5
65	0,02	67
88	0,031	87,9
105	0,041	106,9
122	0,05	124
150	0,06	143
185	0,081	182,9



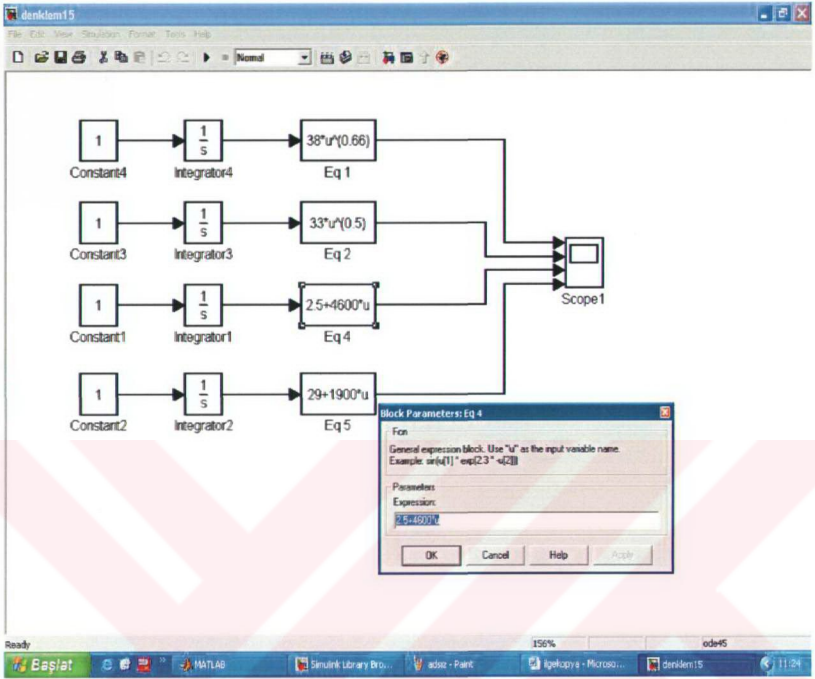
Şekil 3.3 Denklemler 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4'ün sistem modelleri



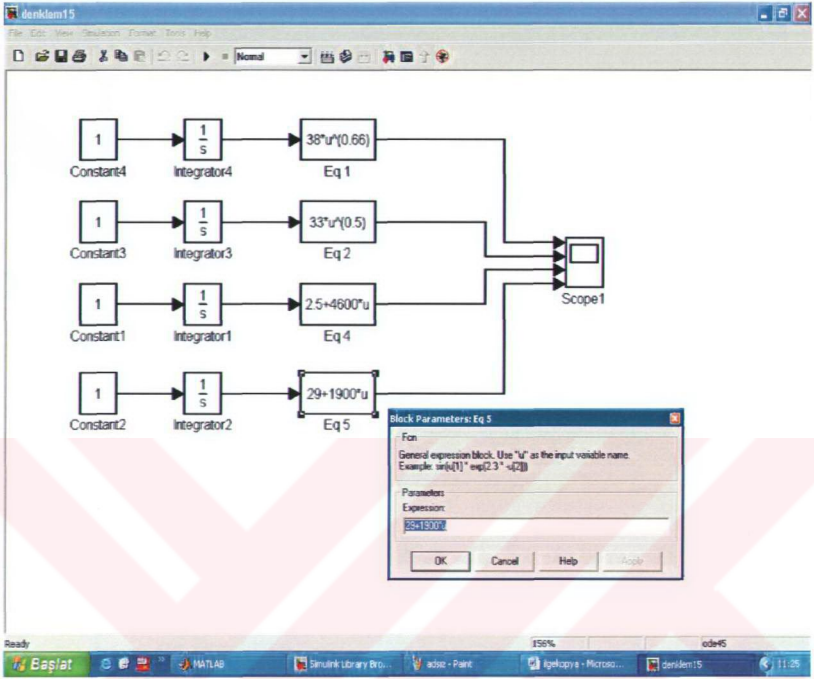
Şekil 3.4



Şekil 3.5



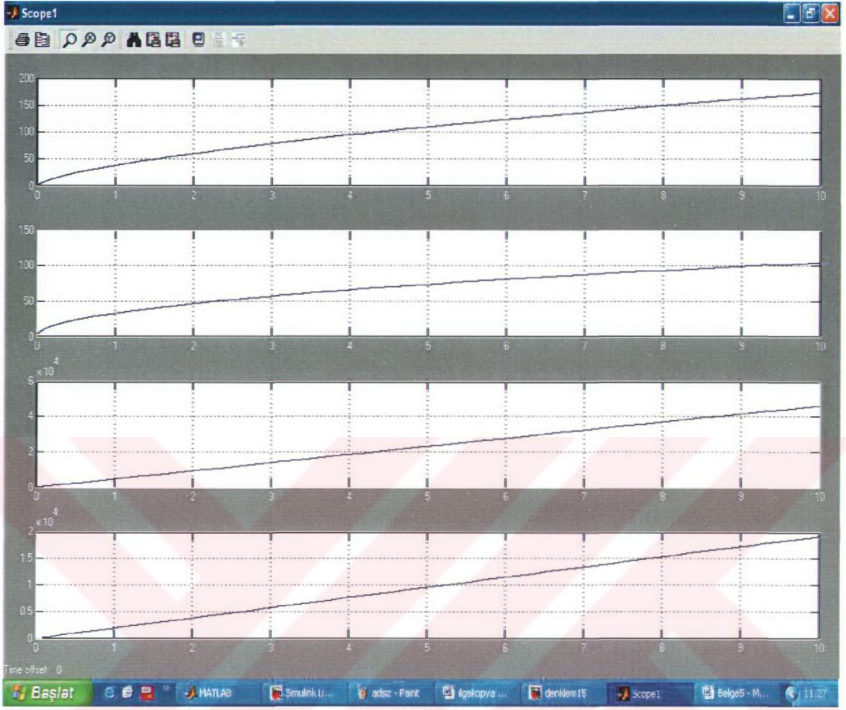
Şekil 3.6



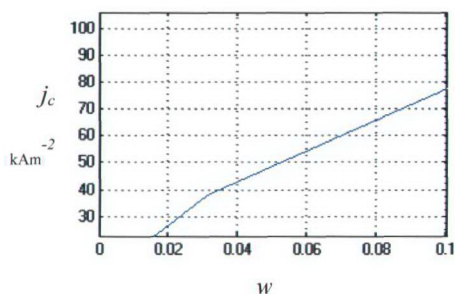
Şekil3.7

Sistem modelleri yapıldıktan sonra, blok parametreleri her fonksiyon için doğrulanır.

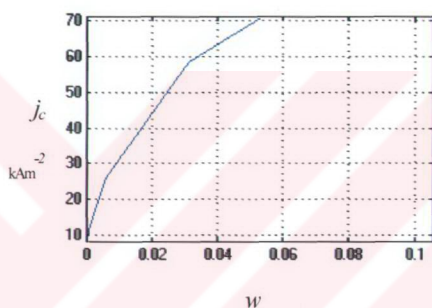
Ardından  butonuna basılarak, "Scope" üzerine çift tıklanır ve grafikler elde edilir. Grafikler "zoom out" yapılarak istenen aralıktaki değerlere ulaşılabilir.



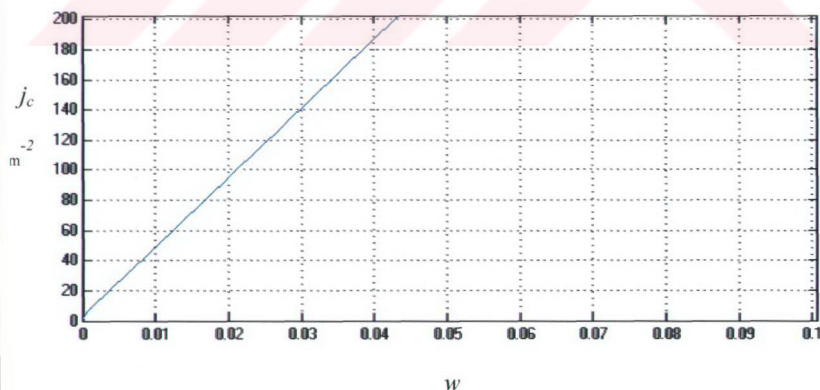
Şekil 3.8 Denklem 3.1,3.2,3.3 ve 3.4'e ait grafikler



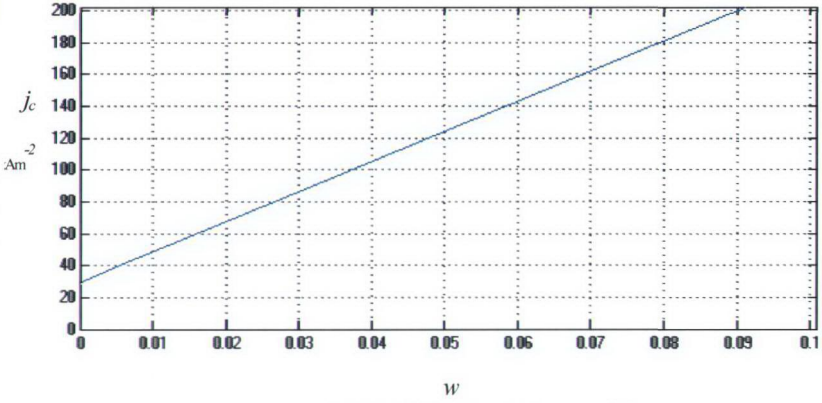
Şekil 3.9 Denklem 3.1'in grafiği



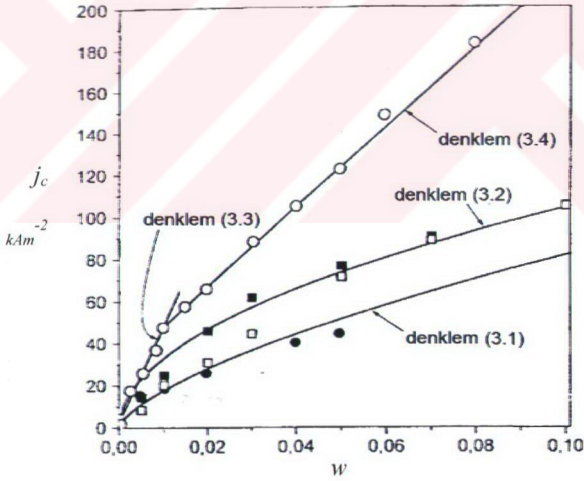
Şekil 3.10 Denklem 3.2'in grafiği



Şekil 3.11 Denklem 3.3'ün grafiği



Şekil 3.12 Denklem 3.4'ün grafiği



Şekil3.13 Denklem 3.1,3.2,3.4 ve 3.4'e ait grafik (Vogt,2000).

$$j_c = 2500 + 2,75 \times 10^6 w \quad (3.5)$$

$$w < 0,02 \text{ (Vogt, 2000).}$$

Çizelge 3.5 Kritik akım yoğunluğu ve alümina kütle oranı

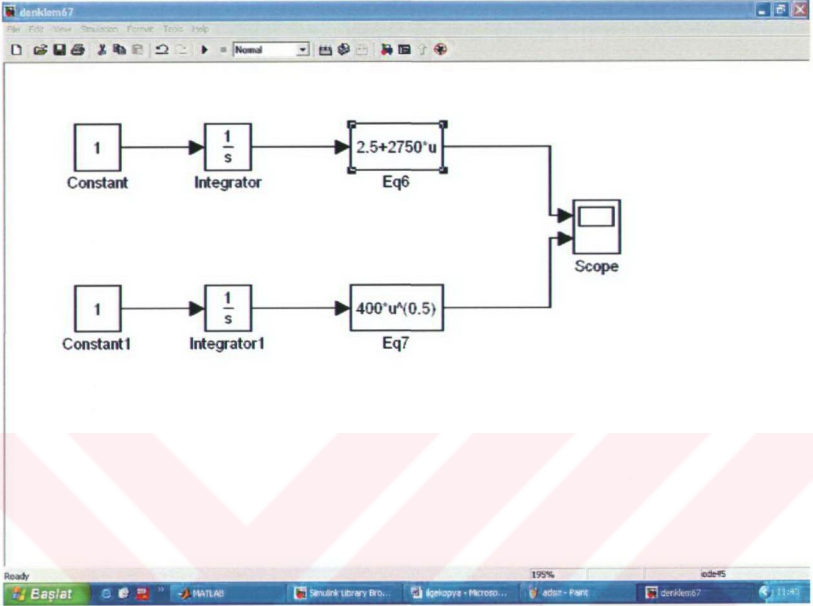
Kritik akım yoğunluğu j_c kAm^{-2}	Alümina kütle oranı w	Kritik akım yoğunluğu j_c kAm^{-2} (Deneyssel)
19 ₁	0,006	19
29	0,01	30
46	0,016	46,5
55	0,02	57,5

$$j_c = 0,4 \times 10^6 w^{0,5} \quad (3.6)$$

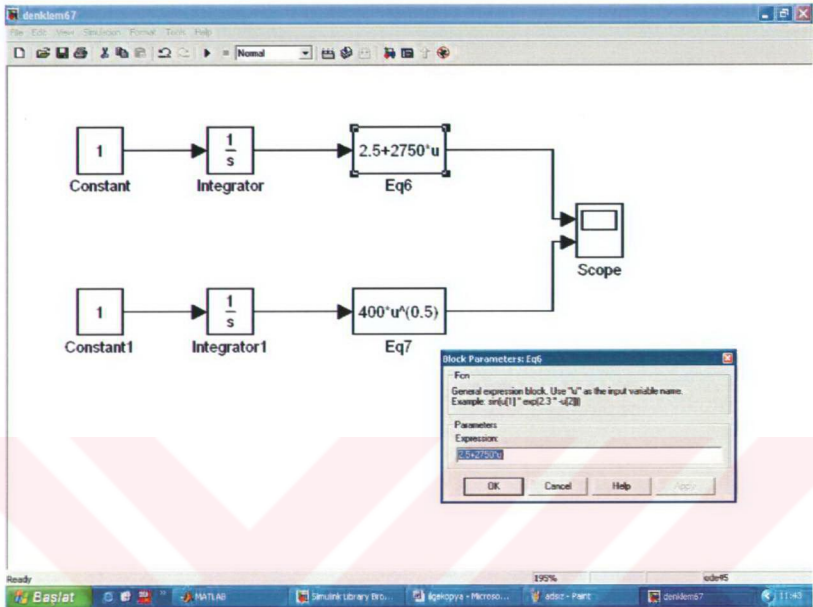
$$0,02 < w < 0,01$$

Çizelge 3.6 Kritik akım yoğunluğu ve alümina kütle oranı

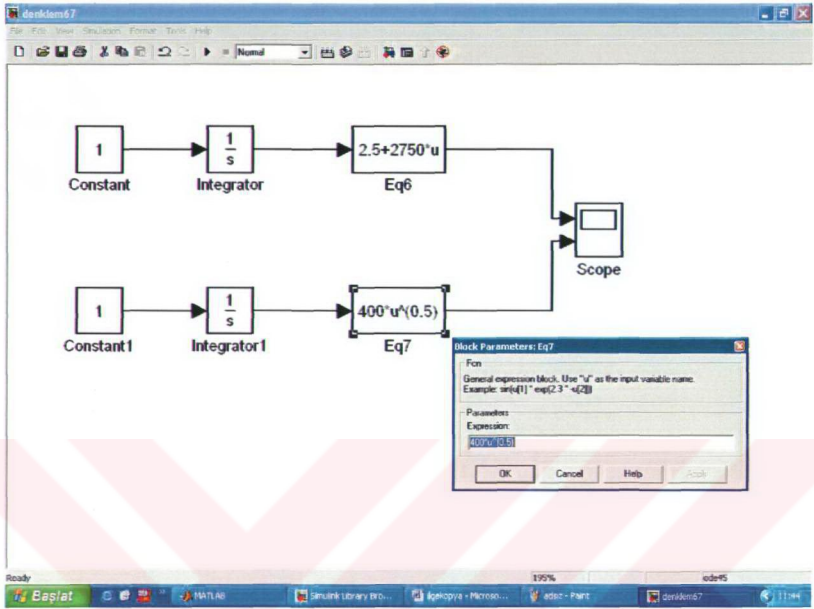
Kritik akım yoğunluğu $j_c \text{ kAm}^{-2}$	Alümina kütle oranı w	Kritik akım yoğunluğu j_c kAm^{-2} (Deneyssel)
25	0,004	13,5
31	0,006	19
39	0,01	30
57	0,02	56,5
69	0,03	69,2
80	0,04	80



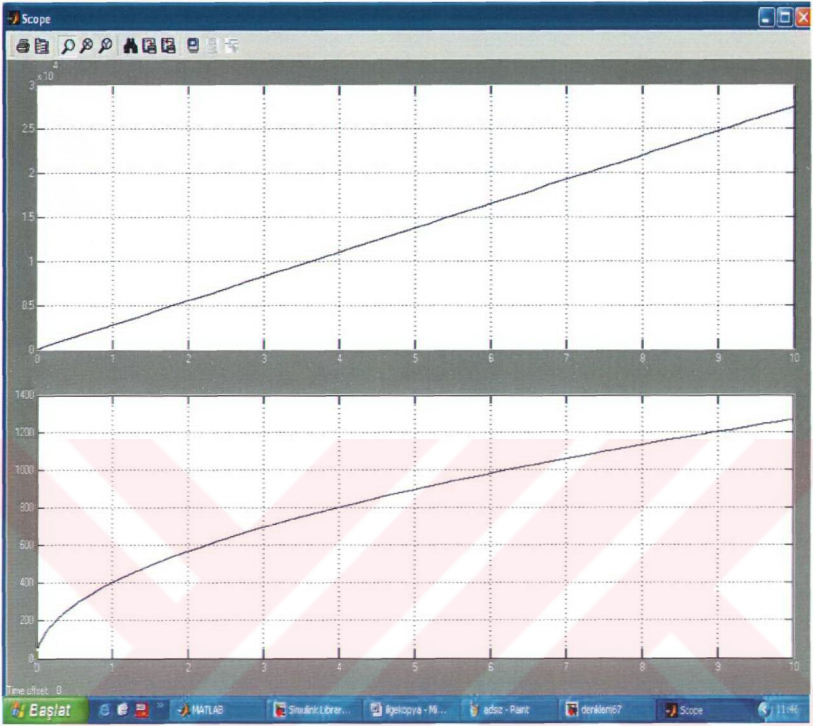
Şekil 3.14 Denklem 3.5 ve 3.6'nın sistem modelleri



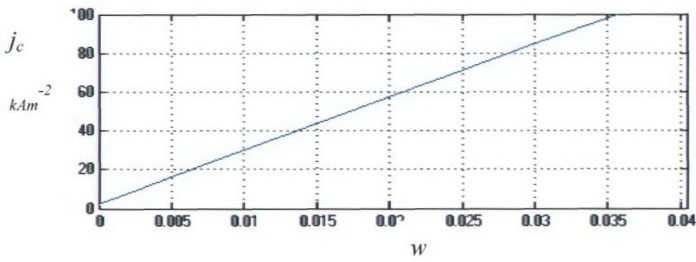
Şekil 3.15



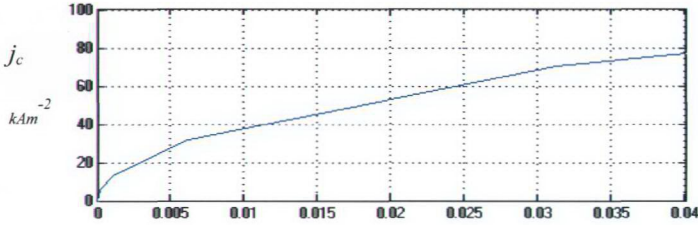
Şekil 3.16



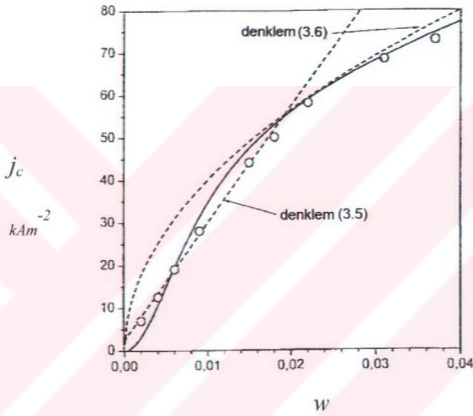
Şekil 3.17



Şekil 3.18 Denklem 3.5'in grafiği



Şekil 3.19 Denklem 3.6'nın grafiği



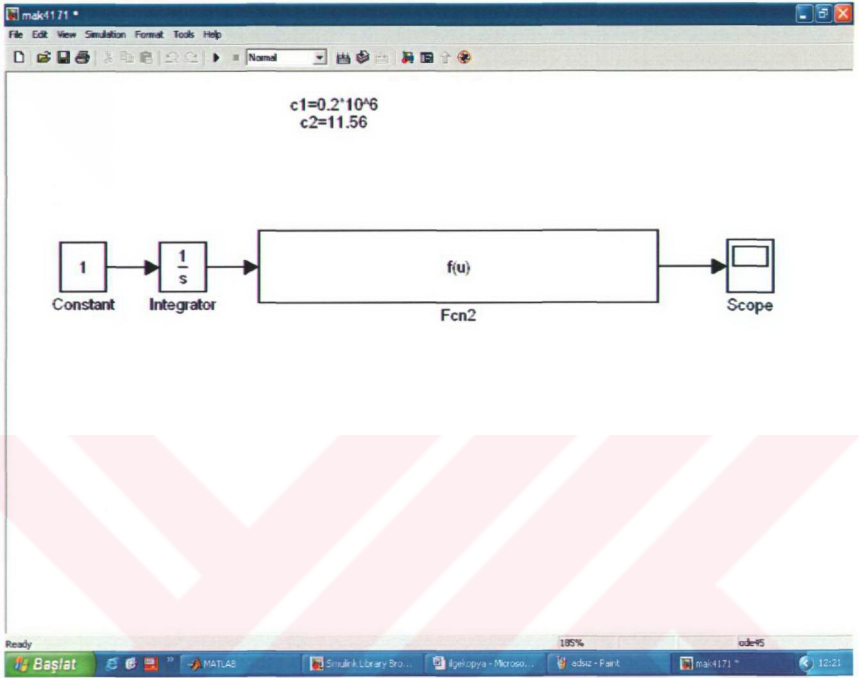
Şekil 3.20 Denklem 3.5 ve 3.6'ya ait grafik (Vogt,2000)

Denklem 3.7'de C_1 kütle transfer parametresini, C_2 sıvı dinamiği parametresini ifade etmektedir (Vogt,1999). $C_1=0,2 \times 10^6$ 'da sabit olduğunun varsayıldığı durumda C_2 ve j_c hesaplanmış, ve j_c - w grafikleri çizilmiştir. Kütle transfer parametresinin sıvı dinamiği parametresinden daha az etkisi olması nedeniyle sabit bir değer alınmış ve farklı C_2 değerlerinin etkisi görülebilmektedir. Her değer için tek tek grafik çizmek yerine, grafikler arasındaki farkın daha iyi anlaşılması için $w=0,02$ ve $w=0,1$ olduğu alt ve üst değerler kullanılmıştır.

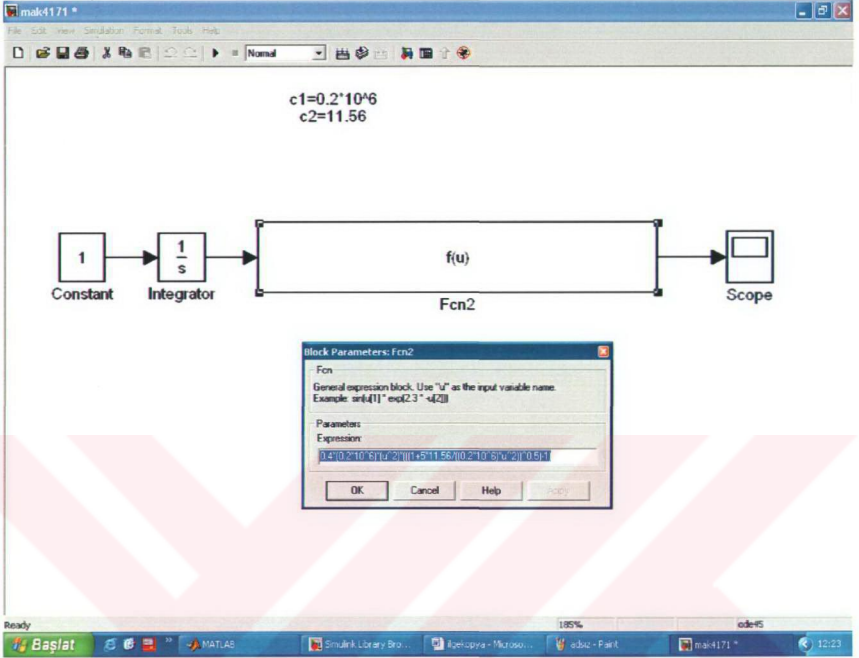
$$j_c = 0,4 C_1 w^2 [(1 + (5 C_2 / C_1 w^2))^{0,5} - 1] \quad (\text{Vogt,1999}). \quad (3.7)$$

Çizelge 3.7 Kritik akım yoğunluğu ve alümina kütle oranı

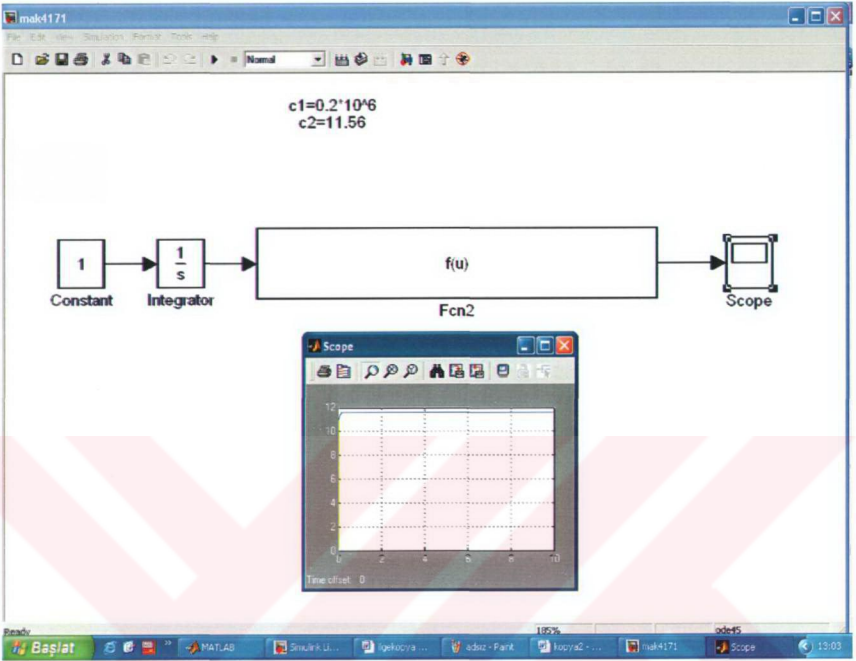
Kritik akım yoğunluğu $j_c \text{ kAm}^{-2}$	Alümina kütle oranı w	Sıvı dinamiği parametresi $C_2(\text{deneysel})$	Kritik akım yoğunluğu j_c $\text{kAm}^{-2} (\text{Deneysel})$
<u>10,5</u>	<u>0,02</u>	<u>11,56</u>	<u>9,58</u>
12,1	0,03	12,99	11,95
15	0,04	15,87	14,87
16,5 ^t	0,05	17,18	16,3
18	0,06	18,56	17,75
20	0,07	21,65	19,69
22	0,08	22,47	21,65
24	0,09	24,44	23,63
<u>25</u>	<u>0,1</u>	<u>25,3</u>	<u>24,65</u>



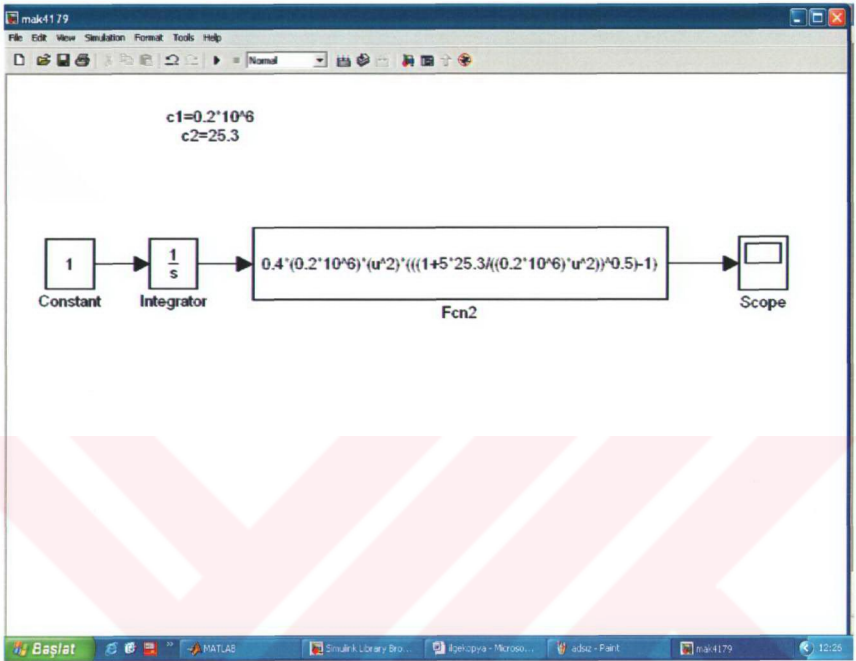
Şekil 3.21 Denklem 3.7'nin sistem modeli, $C_2=11,56$



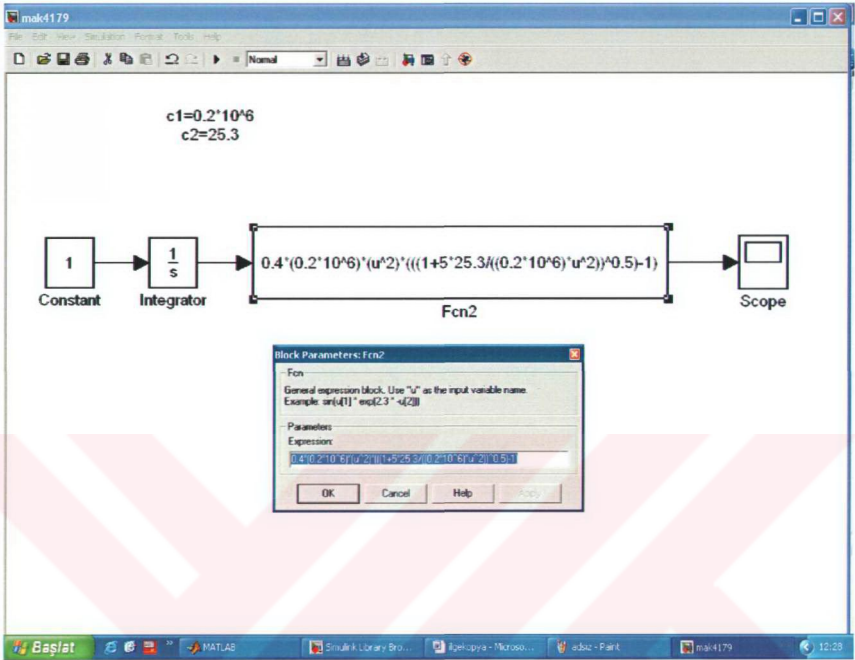
Şekil 3.22



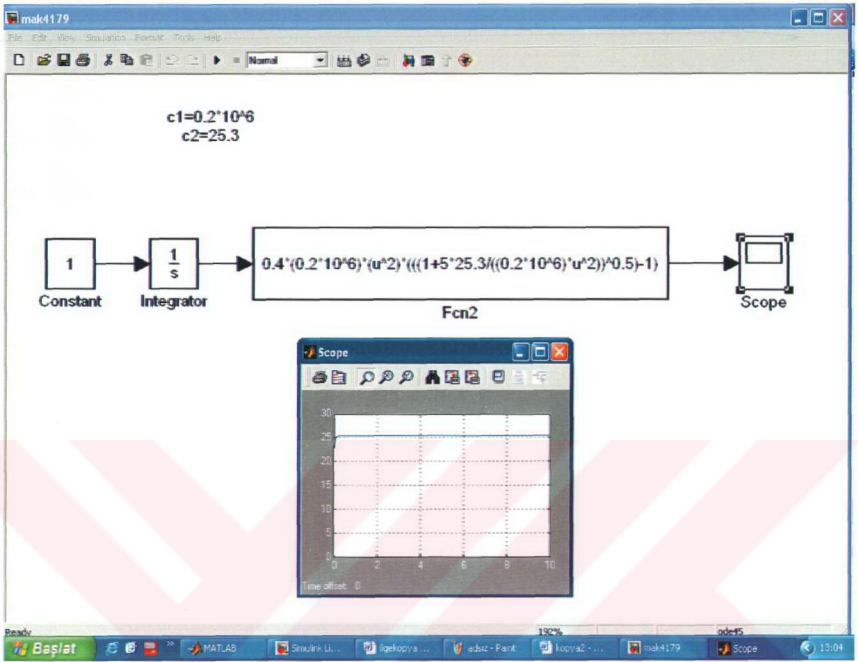
Şekil 3.23



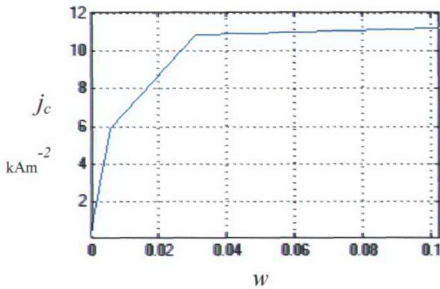
Şekil 3.24 Denklem 3.7'nin sistem modeli, $C_2=25,3$

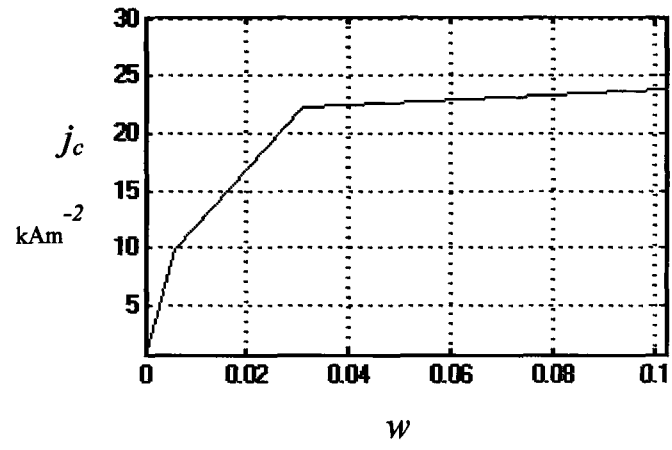


Şekil 3.25



Şekil 3.26

Şekil 3.27 Denklem 3.7'nin grafiği $C_2=11,56$



Şekil 3.28 Denklem 3.7'nin grafiği $C_2=25,3$

4. ANOT ETKİSİNİN GENEL SONUÇLARI

AE'nin endüstri tarihi boyunca hem yararlı hem de zararlı etkileri görülmüştür. Olumsuz etkiler uzun süre enerji, iş gücü ve hammadde sarfiyatı çerçevesinde irdelenmiş olmakla birlikte, son zamanlarda çevre yasalarının getirdiği tazminat yükü neredeyse enerji kaybı maliyetini aşar duruma geldiğinden özellikle AE sırasında oluşan sera gazları emisyonu, araştırmaların ve önlem yatırımlarının odak noktası olmuştur.

4.1 Anot Etkisinin Olumlu Etkileri

Her ne kadar AE istenmese de, bazı yararları da vardır (Grjotheim vd.,1995). Elektrolitteki alümina miktarını kontrol etmek zordur ve AE, elektrolitteki alümina konsantrasyonunu periyodik olarak düzenlemenin en basit yoludur.

Seyrek olarak oluşan AE'nin, faydalı olduğuna dair iki tez vardır. Devamlı yukardan besleme yapılamaz. Fakat bu tez daha iyi alümina besleme stratejileri nedeniyle pek geçerli değildir. İkinci teze göre ise, AE banyoda ve metalde oluşan aşırı tirbülans nedeniyle temizleme etkisine sahiptir ve böylece karbon tozu interpolar boşluktan uzaklaşır.

Karbon tozunu yanabileceği elektrolit yüzeyine çıkaran aşırı tirbülans temizlenmeyi sağlar. Ayrıca aşırı ısı ve tirbülans, anottaki çıkıntıların da yanmasını sağlayabilir. Termal hareket atında anot yüzeyi daha homojen hale gelir ve hücre normal elektrolize döndüğünde daha kararlı bir şekilde çalışır (Haverkamp,1999).

Geleneksel olarak kenardan beslenen uç uca hücrelerde her vardiyada 1 AE'nin olması istenir. Bunun temel nedeni, hücrenin akım yoğunluğunu çok fazla etkileyen çamur oluşumunu engellemektedir.

Birçok eski hücre hala günde 1-3 AE ile çalışır. Bu nedenle alüminyum elektroliz hücrelerinde AE hem deneysel hem de teorik alışımlara konu olmaya devam etmektedir.

AE'nin yararlı sonuçları olduğuna ilişkin bu tezler aslında teknolojinin henüz gelişmemiş olduğu dönem içindir. Banyodaki alümina oranının analitik olarak denetlenebildiği günümüzde alümina beslemek için AE'ni beklemek anlamsızdır. AE'nin manuel söndürülme yöntemleri yakından incelendiğinde, örneğin anot yüzeyinin çapalarla kazınması ya da basınçlı havayla maruz bırakılması gibi önlemlerin gerçekte hücre çalışma koşullarına ağır müdahale anlamına geldiği ve karbon tozlaşmasının başlıca nedeni olduğu görülür. Yani AE söndürülürken hücrede yaratılan zarar ancak bir sonraki AE ile ortadan kaldırılabilir.

Elektrolit içinde bulundukları sürece (iletken olduklarından) bipolar elektrot gibi çalışan karbon tozlarının yüzeyde hava oksijeni ile yanabilmeleri için hücreyi atmosfere karşı izole eden elektrolit kabuğunun erimesi gerektiğini ve bu erimeyi sağlayacak koşulun hücre sıcaklığında 1000°C 'nin üzerine çıkmak anlamına geldiğini göz ardı etmemek gerekir. Bunun yanı sıra AE oluşumuna yol açan oksijen fakirleşmesinin çamur oluşumundan kaynaklanmış olması ihtimali varken, etkisi söndürmek için hücreye ısrarla ve çok miktarda Al_2O_3 yüklenmesi yeni AE lerini teşvik etme anlamına gelir. Şiddetli termal hareketin anot yüzeyindeki pürüzleri düzelttiği bir gerçek olmakla birlikte bu pürüzlerin daha çok AE'ni söndürme amacıyla anota yapılan mekanik girişimlerden kaynaklandığı unutulmamalıdır. Yararlar konusunda söylenecek son söz, AE'nin ancak gelişmemiş ve analitik yöntemlerden mahrum teknolojilerde bir rehber olabileceği ve bu rehberliğin de çok yüksek bir maliyetle yapılabileceğidir (Duman,2002).

4.2 Anot Etkisinin Olumsuz Sonuçları

Yüksek voltaj banyodaki ve katot serisindeki yüksek sıcaklıkla beraber artan florid emisyonuna, düşük akım ve enerji verimine, hücrenin ısı dengesinde düzensizliklere, dolayısıyla da metal üretiminde kayıplara yol açmaktadır (Grjotheim vd.,1993).

AE sırasında aşırı güç çekişine bağlı aşırı ısınma nedeniyle hücre sıcaklığının artması gerek enerji bedeli olarak gerekse iş gücüyle hammadde sarfiyatı açısından ilave maliyet getirir. Yine AE nedeniyle ortaya çıkan çevresel tahribat da paraya çevrilerek ilgili işletmeye maliyet olarak geri döner (Zhu ve Thonstad, 2003).

Alüminyum elektroliz hücrelerinden AE sırasında çıkan iki PFC bileşiği, tetraflormetan ve hekzafloretandır. Bu bileşikler etkili sera gazları olup, toplam primer alüminyum üretiminden çıkan sera gazlarının neredeyse yarısını oluşturur (Bjerke vd.,2004).

4.2.1 Anot Etkisinin Enerji Maliyeti

Aşırı güç çekişine bağlı olarak ortaya çıkan fazladan enerji sarfiyatı pratik açıdan en kolay hesaplanabilen maliyettir. Şöyle ki;

Günde hücre başına 1-3 AE yaşanan ve her AE'nin ortalama 5 dakikada söndürüldüğü bir elektroliz işletmesinde (Soderberg anotlarla çalışan böyle bir işletmeye örnek olarak Konya-Seydişehir'deki ETİ Alüminyum tesiserini ele alırsak) hücre voltajları AE süresi boyunca 56 V değerinde kalıyorsa, o hücrenin fazladan enerji çekişi

$$(AE/gün) \times (AE \text{ süresi}) \times (Akım) \times (\text{hücre voltajı}) = 2 \times (5 \text{ dk}) \times (100000A) \times (56V) = 933,3 \text{ kWh} \quad (4.2.1.1)$$

olarak bulunur. Böyle bir hücre günde 680kg Al ürettiğine göre 1 ton Al başına harcanan fazladan enerji,

$$933,3 \text{ kWh}/0,680t = 1372,5 \text{ kWh} \quad (4.2.1.2)$$

olacaktır. Bu işletme yılda 60 bin ton Al ürettiğine göre

$$1372,5 \times 60.000 = 82352911,8 \text{ kWh} \quad (4.2.1.3)$$

değerine ulaşılır. 1kWh elektriğin 7,5 cent olduğu kabul edilirse fazladan ödenmesi gereken yıllık fatura 6.176.468,4 USD tutar. Literatür verilerine göre AE'nin her 1 dakikalık süresi enerji sarfiyatını %1-1,6 arasında arttırmaktadır. Seydişehir Alüminyum tesisi için yukarıda hesaplanan fazladan enerji gideri ise AE'nin 1 dakikası için %0,91 olup biraz iyimser bir değerdir (Duman,2002).

4.2.2 Anot Etkisinin Çevresel Etkisi ve Maliyeti

AE süresince perflorokarbon (PFC) gazları yayılır. Alümina üreticileri üzerinde bu gazların yayılımını önlemeleri konusunda büyük baskı vardır. 1 kg CF₄ 100 yıllık bir zaman içinde 1 kg CO₂ gazından 6900 kat daha fazla kızılotesi enerji tutar. CF₄'ün atmosferde kalma süresi (US EPA-Amerikan Çevre Koruma Ajansı verilerine göre) 50.000 yıldır (Haverkamp,1999). Benzer şekilde C₂F₆ gazının da küresel ısınma potansiyeli (GWP) CO₂ gazının 9200 katıdır. Yüksek anodik potansiyel etkisi altında anot yüzeyinde oluşan PFC gazlarının tümü CO₂'den çok daha tehlikeli sera gazlarıdır ve bunların atmosferde barınma ömürleri 10⁴-10⁶ yıl arasında değişir (Thonstad vd.,2000). Her yıl dünya primer alüminyum sektörünün yaklaşık 20 milyon ton alüminyum üretirken atmosfere gönderdiği CF₄ miktarı 30.000 ton ve C₂F₆ miktarı 3000 ton civarındadır. Sanayileşmiş ülkelerde, CO₂ emisyonunun tonu başına ödenen çevre tazminatı 7-40 USD'dir. 1999 Kanada Ozon Konvansiyonu'ndan bu yana, PFC emisyonları etki derecelerine göre (GWP değerleri esas alınarak) CO₂ emisyonu olarak hesaplanmakta ve cezalandırılmaktadır. Yukarıda anılan CF₄ ve C₂F₆ miktarları CO₂ olarak hesaplandığında 223.000.000 ton emisyon bulunur. Bunun dünya alüminyum sektörüne yıllık faturası (15 USD/ton CO₂ baz alındığında) 3,3 milyar dolar tutmaktadır ki, AE'nin azaltılması ve hatta tümüyle ortadan kaldırılması çabaları bu yoğun ceza baskısı nedeniyle giderek artmaktadır.

Homsî ve Revery tarafından ortaya konana bir yaklaşıma göre AE sırasında görülen yüksek

hücre voltajları, hücrenin 24 saatlik çalışma rejiminde anormal voltajın ortalama 5-150 mV kadar yükselmesi anlamına gelmektedir. AE fazla voltajı (U_0) olarak tanımlanmış bu değer ile AE süresince çıkan CF_4 gazının miktarı arasında aşağıdaki ilişki kurulmuştur (Kvande ve Haupin,2000)

$$CF_4(kg/t Al) = 1,9 U_0/CE \text{ (Duman,2002)} \quad (4.2.2.1)$$

Bu ilişkiden hareketle Bölüm 4.2.1’de Seydişehir Alüminyum Tesisleri için öngörülen AE verilerinden yola çıkarak, yıllık sera gazı miktarı şöyle hesaplanabilir:

$$\text{Bir hücrede 24 saatte 5'er dakika süren 2 AE= 10 dakika} \quad (4.2.2.2)$$

$$\text{Bir hücrede 24 saatte üretilen Al miktarı}=680 \text{ kg} \quad (4.2.2.6.3)$$

$$1 \text{ ton Al'a karşılık gelen AE süresi (10 dakika/0,68 ton)}=14,7 \text{ dakika}=0,01 \text{ gün} \quad (4.2.2.4)$$

$$U_0 = 70mV \quad (4.2.2.5)$$

$$CF_4(kg/t Al)=1,9 \times 70/0,85 \times 0,02=1,56 \text{ k/t Al} \quad (4.2.2.6)$$

Bu değerde başka bir veriden yaklaşmak da mümkündür:

$$\text{Dünya Primer Al üretimi}=20\ 000\ 000 \text{ ton/yıl} \quad (4.2.2.7)$$

$$CF_x \text{ emisyonu} = 30\ 000 \text{ ton/yıl} \quad (4.2.2.8)$$

$$1 \text{ ton başına emisyon} = 30\ 000/20\ 000\ 000 = 0,0015 \text{ ton}= 1,5 \text{ kg/ton} \quad (4.2.2.9)$$

$$1,5 \text{ kg } CF_4/\text{ton Al emisyon değeri baz alındığında Seydişehir Alüminyum Tesisleri'nin atmosfere attığı yıllık } CF_4 \text{ miktarı} = 60\ 000 \text{ ton Al} \times 1,5 \text{ kg /ton Al} = 90\ 000 \text{ kg } CF_4 \quad (4.2.2.10)$$

$$\text{Bu miktarın yıllık } CO_2 \text{ emisyonu karşılığı} = 90\ 000 \text{ kg} \times 6\ 900 \text{ (GWP)} = 621\ 000\ 000 \text{ kg} CO_2 = 621\ 000 \text{ ton } CO_2 \quad (4.2.2.11)$$

$$\text{Anot yanmasından gelen } CO_2=(0,45 \text{ ton C/ton Al ve } =60\ 000 \times 0,45=270\ 000 \text{ ton C baz alınarak})=27\ 000 \times 44/12=99\ 000 \text{ ton } CO_2 \quad (4.2.2.12)$$

$$\text{Toplam } CO_2 \text{ emisyonu} = 621\ 000 + 99\ 000 \text{ ton}=72\ 000 \text{ ton } CO_2 \quad (4.2.2.13)$$

$$\text{İşletmenin 15 USD/ton } CO_2 \text{ üzerinden ödemesi gereken yıllık ceza} = 10,8 \text{ milyon USD} \quad (4.2.2.14)$$

$$\text{Günde her biri 5 dakika süren 2 AE'nin işletmeye yıllık maliyeti}=$$

$$6\ 176\ 468,4 \text{ USD} + 10\ 800\ 000 \text{ USD} = 16\ 976\ 468,4 \text{ USD} \quad (4.2.2.15)$$

Dünyanın neresinde ve hangi işletme sözkonusu olursa olsun, çağın teknik düzeyine uygun olarak (State Of Art) AE sıklığını günde 0,03'e (33 günde 1'e) düşürmek için önpişirilmiş anotlu hücrelere ve nokta besleme sistemine geçme zorunluluğu vardır ve bu amaçla yapılacak her türlü yatırım 7-12 yıl süre içinde maliyetini amorti edecek gibi görünmektedir. AE'nin her dakika için enerji maliyetini %1,2 oranında arttırdığı unutulmamalıdır. (Duman,2002).



5. SONUÇLAR

Matematik modellerle elde edilen grafikler, literatür verileriyle örtüşmektedir. Alümina miktarının 0,02 olduğu değerin, kritik akım yoğunluğunun 60V'un üzerine çıktığı bir sınır değeri olduğu Şekil 3.18'de de görülmüştür. Şekil 3.11'de olduğu gibi alümina miktarının 0,01'in altında olduğu durumlarda, CF_x ve COF_x arabileşiklerinin oluşması nedeniyle ıslanabilirlik azalır, anod yüzeyi gazla kaplanarak akım yoğunluğunun artmasına ve AE'nin ortaya çıkmasına neden olur.

Sıvı dinamiği parametresinin büyümesiyle, kritik akım yoğunluğunun arttığı Şekil 3.27 ve Şekil 3.28'de görülmüştür.

Her ne kadar AE uzun süredir pek çok araştırmacı tarafından inceleniyorsa da, anot reaksiyon kinetikleri ve AE mekanizması hala tam olarak anlaşılamamıştır.



KAYNAKLAR

- Addemir, O.ve Bor, F.Y., (1985), Etibank Seydişehir Alüminyum Tesisleri, 30
- Beljajev, A.I., Fırsanova, L.A. ve Rapoport M.B., “Alüminyum Metalurjisi”, T.M.M.O.B. Makina Mühendisleri Odası Yayın No:99, 123-135
- Duman, İ., (2002),Elektrot Prosesleri Ders Notları
- Duman, İ., (2002),Metalurjik Proseslerin Ekolojik Dizaynı Ders Notları
- Duman, İ.,(27.12.2002), Özel Görüşme
- Duman,İ., (2002),Demirdışı Metal Üretimi Dersi Notları
- Eigeldiner, J .ve Vogt, H., (2000),”The Bubble Coverage Of Gas-Evolving Electrodes In A Flowing Electrolyte”, *Electrochimica Acta* 45, 4449-4456
- Etibank Müdürlüğü, (2001), 5-7,Seydişehir
- Grjotheim, K., Kvande, H.ve Zhuxian, Q., (1995), “Key Improvements To Hall-Heroult Since The End Of World War II”, *Journal Of Metals*, 32
- Grjotheim K. ve Kvande, H., (1993),”Introduction To Aluminum Electrolysis”, Aluminium-Verlag,Düsseldorf,
- Haverkamp, R.G., (1999), “Eliminating Anode Effect”,*Light Metals*, 285-288
- Haverkamp, R.G., Rolseth, S., Thonstad, J. ve Gudbrandsen, H., (2001), “Voltammetry And Electrode Reactions In AlF_3 -Rich Electrolyte”,*Light Metals*, 481/486
- Kachanovskaya, I.S., Sirayevn, S.,Lebedeva, I.E.,Romanov, V.P. ve Kuznetsov, E.I., (1973), “Anode Effect Control In Industrial Cells”, *Soviet Journal Of Non-Ferrous Metals*, 14(4), 28-31
- Kirk-Othmer, (2001), “Encyclopedia Of Chemical Technology”, Volume 2, 144-145
- Kvande, H. ve Haupin, W., (2000), “Cell Voltage In Aluminum Electrolysis: A Practical Approach” *Journal Of Metals*, Vol.52,Number 2, 31
- Lillebuen, B.,Ytterdahl,S.A.,Huglen,R. ve Paulsen,K.A., (1980), “Current Efficiency And Back Reaction In Aluminium Electrolysis”, *Electrochimica Acta*,Vol,25, 131-137
- Milonopoulos, C., “PFC Emissions And Anode Effects”, *Light Metals Extraction* 306-457-99B
- Navarro, P., Gregoric, G.,Cobo, O. ve Calandra, A., (2003), “A New Anode Effect Quenching Procedure”, *Light Metals*,The Minerals,Metals and Materials Society, 479-486
- Nordmo, F. ve Thonstad, J., (1984), “On The Anode Effect In Cryolite-Alumina Melts-III. Current-Voltage Behaviour During Anode Effect” *Electrochimica Acta*, Vol.29,No 9, 1257
- Nordmo, F. ve Thonstad, J.,(1985), “On The Anode Effect In Cryolite-Alumina Melts-IV.Gas Composition And Faradaic Efficiency”, *Electrochimica Acta*, Vol.30,NO 6, 741
- Norgate, T.E. ve Rankin, W.J., (2001), “Greenhouse Gas Emissions From Aluminum

Production: A Life Cycle Approach", The Metallurgical Society of CIM

Prasad S., (2000), "The Principal Problems Of Aluminum Electrowinning: An Update", Brazilian Journal Of Chemical Engineering, ISSN 0104-6632, Vol17 NO:2, Saopaulo

Scholemann, B. ve Wilkening, S., (2001), "Reduction Cell With Continuous Prebaked Anodes A New Approach", Light Metals, 167-172

Tabereaux, A., "Prebake Cell Technology: A Global Review", JOM 52 (2), (2000), 22-28

Thonstad, J., Utigard, T.A. ve Vogt, H., (2000), "On The Anode Effect Of Aluminum Electrolysis", Light Metals, 249

Uzunoğlu, M., Kızıl, A. ve Onar, Ö. Ç., (2003), "Her Yönü ile MATLAB", İstanbul

Vanvoren, C., (2002), "The Pechiney Reduction Cell Family: 25 Years Of Development In Design", CIM Bulletin, Montreal, Vol 95, ISS.1062, 96-100

Vanvoren, C., Homsı, P., Feve, B., Molnier, B. ve Giovanni, Y., (2001), "AP35: The Latest High Performance Industrially Available New Cell Technology", Light Metals, 207-212

Vogt, H., (1997), "Contribution To The Interpretation Of The Anode Effect", Electrochimica Acta, Vol.42, No.17, 2695

Vogt, H., (1999), "Effect Of Alumina Concentration On The Incipience Of The Anode Effect In Aluminum Electrolysis", Journal of Applied Electrochemistry 29: 779-788,

Vogt, H., (1999), "The Anode Effect As A Fluid Dynamic Problem, Journal Of Applied Electrochemistry 29: 137-145,

Vogt, H., (2000), "On The Mechanism Of The Anode Effect In Aluminium Electrolysis", Metallurgical And Materials Transactions B, vol.31B: 1225-1230,

Zhu, H. ve Thonstad, J., (2003), "Anode Reaction In Aluminium Electrolysis Prior To And During Anode Effect, Light Metals, 343-349

Zhuxian, Q. ve Mingjie, Z., (1987), "Studies On Anode Effect In Molten Salt Electrolysis", Electrochimica Acta, Vol.32, No 4, 607-613

Zoric, J. ve Solheim, A., (2000), "On Gas Bubbles In Industrial Aluminium Cells With Prebaked Anodes And Their Influence On The Current Distribution", Journal Of Applied Electrochemistry 30:787-794,

INTERNET KAYNAKLARI

[1] <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/>

[2] WWW.ALCOA.COM/GLOBAL/EN/ABOUT_ALCOA/PDF/Smeltingpaper.pdf

[3] www.ceturk.com

[4] www.mathworks.com

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 31.05.1978

Doğum yeri İstanbul

Lise 1989-1996 Beşiktaş Atatürk Anadolu Lisesi

Lisans 1997-2001 Yıldız Üniversitesi Kimya Metalurji Fak.
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2002-... Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı, Üretim
Programı

Çalıştığı kurum

2002-Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi

