

**ÖZET**

**(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NaScF<sub>6</sub> formundaki skandiyum bileşiğinden elde edilen ScF<sub>3</sub> bileşiğine, CaCl<sub>2</sub> ve/veya MgCl<sub>2</sub> bileşiklerinin ilavesiyle oluşturulan, skandiyum tuz karışımlarından elektroliz yöntemi vasıtasıyla skandiyum metali ve Al-Sc alaşımlarının üretim metodu**

Buluş, başlangıç olarak (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NaScF<sub>6</sub> formundaki skandiyum bileşiğinin HCl ile sulu ortamda reaksiyona sokulup, bünyesindeki (NH<sub>4</sub>) ve Na'un Cl ile birlikte uzaklaştırılmasıyla elde edilen ScF<sub>3</sub> bileşiğinin erime sıcaklığını düşürmek üzere CaCl<sub>2</sub> ve/veya MgCl<sub>2</sub> tuzu ilave edilmesiyle oluşan skandiyum tuz karışımlarından, ergimiş tuz elektrolizi ya da elektroliz yöntemi vasıtasıyla, saf olarak ya da alaşım halinde skandiyum metali üretim metodu ile ilgilidir.

**Şekil 1 ve 2**

## İSTEMLER

1. Saf skandiyum metali üretim metodu olup, özelliği;

- 5 a)  $(\text{NH}_4)_2\text{NaScF}_6$  formundaki skandiyum bileşiğinden,  $\text{ScF}_3$  bileşiği elde edilmesi,
- b) elde edilen  $\text{ScF}_3$  bileşiğine, erime sıcaklığını düşürmek üzere,  $\text{CaCl}_2$  ve/veya  $\text{MgCl}_2$  ilave edilmesi sonucu, skandiyum tuz karışımlarının elde edilmesi,
- 10 c) elde edilen skandiyum tuz karışımlarının, ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile elektroliz işlemine tabi tutulması,

işlem adımlarını içermesidir.

15 2. İstem 1'e uygun üretim metodu olup, özelliği; a işlem adımında bahsedilen  $\text{ScF}_3$  bileşiğinin,

- $(\text{NH}_4)_2\text{NaScF}_6$  formundaki skandiyum bileşiğinin, HCl ile sulu ortamda reaksiyona sokulup, bünyesindeki  $(\text{NH}_4)$  ve Na'un Cl ile birlikte uzaklaştırılması

20

işlem adımı ile elde edilmesidir.

3. İstem 1'e uygun üretim metodu olup, özelliği;  $(\text{NH}_4)_2\text{NaScF}_6$  formundaki skandiyum bileşiğinin, HCl ile, 25-95 °C sıcaklıkta, 1-6 saat aralığında reaksiyona girmesidir.

25

4. İstem 1'e uygun üretim metodu olup, özelliği; b işlem adımında bahsedilen  $\text{ScF}_3$  bileşiğine  $\text{CaCl}_2$  ilave edilmesi ile  $\text{ScF}_3\text{-CaCl}_2$  skandiyum tuz karışımının elde edilmesidir.

5. İstem 1'e uygun üretim metodu olup, özelliği; b işlem adımında bahsedilen  $\text{ScF}_3$  bileşiğine  $\text{MgCl}_2$  ilave edilmesi ile  $\text{ScF}_3\text{-MgCl}_2$  skandiyum tuz karışımının elde edilmesidir.

30

6. İstem 1'e uygun üretim metodu olup, özelliği; b işlem adımında bahsedilen  $\text{ScF}_3$  bileşiğine  $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$  karışımının ilave edilmesi ile  $\text{ScF}_3\text{-CaCl}_2\text{-MgCl}_2$  skandiyum tuz karışımının elde edilmesidir.

35

7. İstem 1'e uygun üretim metodu olup, özelliği; c işleminde bahsedilen elektroliz işleminin;

- skandiyum tuz karışımının 800-1100°C sıcaklığa ısıtılarak eriyik hale getirilmesi,

- elde edilen ergimiş tuz banyosuna, anot ve katot vasıtasıyla, 2-8 volt potansiyel fark aralığında elektrik akımı uygulanması,
- uygulanan bu elektrik akımı ile, eriyikteki  $Sc^{+3}$  iyonlarının, tuz karışımından ayrıştırılarak, elektroliz hücresi tabanında saf skandiyum metali halinde toplanarak elde edilmesi,

işlem adımlarını içermesidir.

**8.** İstem 7'ye uygun üretim metodu olup, özelliği; % 0,2-0,8 oranında skandiyum içeren alüminyum-skandiyum alaşımları ya da % 1-20 oranında skandiyum içeren alüminyum-skandiyum mastır alaşımları elde edilmek istendiğinde;

- elektroliz hücresi tabanına alüminyum metali eklenmesi,
- alüminyum metali üzerine, skandiyum tuz karışımının eklenmesi,
- alüminyum metalinin, ve, florürlü-klorürlü skandiyum tuz karışımının 800-1100 °C sıcaklığa ısıtılarak eriyik hale getirilmesi,
- elde edilen ergimiş tuz banyosuna, anot ve katot vasıtasıyla, 2-8 volt potansiyel fark aralığında elektrik akımı uygulanması,
- uygulanan bu elektrik akımı ile, sıvı halde bulunan alüminyum-skandiyum alaşımının, sıvı halde bulunan eriyik florür-klorürlü tuz karışımından ayrıştırılması sonucu alüminyum-skandiyum alaşımı elde edilmesi,

işlem adımlarını içermesidir.

**9.** İstem 8'e uygun üretim metodu olup, özelliği; bahsedilen skandiyum tuz karışımı,  $ScF_3$ - $CaCl_2$ ,  $ScF_3$ - $MgCl_2$  veya  $ScF_3$ - $CaCl_2$ - $MgCl_2$  dür.

**10.** İstem 8'e uygun bir üretim metodu üretim metodu olup, özelliği; bahsedilen anot malzemesi, grafit olduğunda; floro-karbon gazı veya karbon monoksit-karbon dioksit gazı açığa çıkmasıdır.

**11.** İstem 10'a uygun bir üretim metodu olup, özelliği; karbon monoksit-karbon dioksit gazı açığa çıkması istendiğinde;

- tuz karışımı içerisine ağırlıkça oranı toplamda %10'u geçmeyecek şekilde  $Sc_2O_3$  ya da  $Al_2O_3$  bileşikleri ilave edilerek skandiyum oksidin  $Sc^{+3}$  ve  $O^{-2}$  iyonları halinde,

alüminyum oksidin ise  $Al^{+3}$  ve  $O^{-2}$  iyonları halinde erimiş tuz fazı içerisinde çözüldürülmesi,

- devreye uygulanan potansiyel farkın 6 voltu geçmeden, sadece  $O^{-2}$  iyonlarının yükseltgenmesini sağlayacak şekilde kontrol edilmesi,

5

işlem adımlarını içermesidir.

**12.** İstem 8'e uygun bir üretim metodu üretim metodu olup, özelliği; bahsedilen anot malzemesi;  $F^{-}$  ile etkileşime girmeyen kararlı bir anot malzemesi olduğunda,  $F_2$  gazı;  $O^{-}$  ile etkileşime girmeyen kararlı bir anot malzemesi olduğunda  $O_2$  gazı açığa çıkmasıdır.

10

**13.** İstem 12'ye uygun bir üretim metodu üretim metodu olup, özelliği;  $O_2$  gazı açığa çıkması istendiğinde;

15

- tuz karışımı içerisinde ağırlıkça oranı toplamda %10'u geçmeyecek şekilde  $Sc_2O_3$  ya da  $Al_2O_3$  bileşikleri ilave edilerek skandiyum oksidin  $Sc^{+3}$  ve  $O^{-2}$  iyonları halinde, alüminyum oksidin ise  $Al^{+3}$  ve  $O^{-2}$  iyonları halinde erimiş tuz fazı içerisinde çözüldürülmesi,
- devreye uygulanan potansiyel farkın 6 voltu geçmeden, sadece  $O^{-2}$  iyonlarının yükseltgenmesini sağlayacak şekilde kontrol edilmesi,

20

işlem adımlarını içermesidir.

25

30

35

## TARİFNAME

**(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NaScF<sub>6</sub> formundaki skandiyum bileşiğinden elde edilen ScF<sub>3</sub> bileşiğine, CaCl<sub>2</sub> ve/veya MgCl<sub>2</sub> bileşiklerinin ilavesiyle oluşturulan, skandiyum tuz karışımlarından elektroliz yöntemi vasıtasıyla skandiyum metali ve Al-Sc alaşımlarının üretim metodu**

### **Teknik Alan**

Buluş, başlangıç olarak (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NaScF<sub>6</sub> formundaki skandiyum bileşiğinin HCl ile sulu ortamda reaksiyona sokulup, bünyesindeki (NH<sub>4</sub>) ve Na'un Cl ile birlikte uzaklaştırılmasıyla elde edilen ScF<sub>3</sub> bileşiğinin erime sıcaklığını düşürmek üzere CaCl<sub>2</sub> ve/veya MgCl<sub>2</sub> tuzu ilave edilmesiyle oluşan ScF<sub>3</sub>-CaCl<sub>2</sub>, ScF<sub>3</sub>-MgCl<sub>2</sub> ya da ScF<sub>3</sub>-CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub> tuz karışımlarından, ergimiş tuz elektrolizi ya da elektroliz yöntemi vasıtasıyla, saf olarak ya da alaşım halinde skandiyum metali üretim metodu ile ilgilidir.

### **Tekniğin Bilinen Durumu**

Skandiyum metali, periyodik tablonun 3B grubunda bulunan geçiş metallere ve nadir toprak elementleri olarak adlandırılıp doğada ender olarak zenginleşen elementlerden birisidir. Doğada ekonomik olarak işletilebilecek zenginlikte cevherlerin çok nadir oluşu, bu metalin üretimi ve çeşitli sektörlerde kullanımı önünde büyük engel teşkil etmiştir. Bu güne kadar uranyum, kalay, demir, tungsten, tantal, zirkonyum, titanyum ve diğer nadir toprak elementlerinin ekonomik olarak işletildiği cevherlerde 100'den fazla mineral içerisinde eser miktarlarda bulunduğu tespit edilmiş olup, bu metallere üretimi sırasında yan ürün olarak elde edilegelmiştir. Bunun dışında son zamanlarda lateritik tipteki nikel-kobalt cevherlerindeki önemli miktarda skandiyum elementinin varlığı, bu kaynakların işletilmesi sırasında skandiyumun da yan ürün olarak elde edilebilme potansiyelini gündeme getirmiş ve bu konuda son zamanlarda çok sayıda çalışma başlatılmıştır. Bu çalışmalardan biri 'Meta Nikel Kobalt Madencilik Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi' ne ait olan TR201308682 yayın numaralı 'Nikel, kobalt ve skandiyum içeren refrakter özellikli lateritik cevherlerin, yüksek basınç altında asitle liç edilmesi ve skandiyumun metallere yüklü liç çözeltisinden ve saflaştırma çökeltilerinden kazanımı' başlıklı patent başvurusudur. Bir diğeri ise; yine 'Meta Nikel Kobalt Madencilik Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi' ne ait olan 'Nikel, kobalt ve skandiyum içeren lateritik cevherlerin ve skandiyum içeren ikincil kaynakların liç edilmesi sonucu elde edilen metallere yüklü liç çözeltisinden skandiyum ve türevlerinin kazanımı' başlıklı patent başvurusudur. Söz konusu başvurular, lateritik tipteki nikel-kobalt cevherlerinde bulunan skandiyumun kazanımı ile ilgilidir.

Bunlardan bir diğeri ise; US3111467 yayın numaralı US başvurusudur. Söz konusu başvuruda, elektroliz işleminin gerçekleştirilmesi için saf NaF, ScF<sub>3</sub> ve Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tuzları gerekmektedir. Öncelikle NaF ve ScF<sub>3</sub> tuzları karıştırılarak 800 °C'de eritilmekte, ardından Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tuzu bu eriyik içerisinde çözündürülmektedir.

5

Skandiyum elementinin en önemli kullanım alanlarından birisi; yüksek mukavemet, korozyon dayanımı ve kaynaklanabilme özelliği gerektiren uygulamalarda, alüminyum içerisinde % 0,2-0,8 oranında skandiyum ilavesiyle elde edilen alüminyum-skandiyum alaşımlarıdır. Bu alaşımlar genellikle saf skandiyum metalinin ya da % 1-20 skandiyum içeren mastır alaşımlarının erimiş alüminyum metaline ilavesiyle elde edilmektedir.

10

Saf skandiyum metalinin eldesinde kullanılan yöntemlerden bir tanesi saf Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğinin gaz fazındaki kalsiyum metaline ile yüksek sıcaklıkta metalotermik olarak indirgenmesine dayanmaktadır. Ancak, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğinin indirgenme sırasında son derece kararlı bir bileşik olması nedeniyle indirgenme işlemi tam olmamakta, bu işlem sırasında bir miktar skandiyum metaline CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formunda kaybedilmektedir.

15

Saf skandiyum metaline eldesinde kullanılan yöntemlerden bir diğeri ise, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğinin yüksek sıcaklıkta HF gazı ile görece daha az kararlı ScF<sub>3</sub> formuna dönüştürülerek kalsiyum metaline ile yüksek sıcaklıkta metalotermik olarak indirgenmesi işlemidir. Ancak, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğinin ScF<sub>3</sub> formuna dönüştürülmesi sırasında kullanılan HF gazı çevresel olarak son derece zararlı ve koroziv bir bileşik olup, teknik olarak prosesi son derece zorlu kılmaktadır. Reaksiyon sonunda skandiyum metaline ile birlikte CaF<sub>2</sub> bileşiği de oluşmakta, elde edilen skandiyumun bu bileşikten ayrıştırılma problemi meydana gelmektedir. Ayrıca; uygulanan işlem sırasında indirgenme işleminin gerçekleştiği tantal potallardan ve reaksiyon sırasında kullanılan kalsiyum metalinden kaynaklı olarak safsızlık problemleri oluşmakta, bu safsızlıkların giderilmesi için kullanılan vakum distilasyon yöntemi prosese ek işletim maliyetleri getirmektedir. Bahsedilen bu problemleri gidermek amacıyla; saf Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya da ScF<sub>3</sub> bileşiğinin, kalsiyum metaline ile indirgenme işleminin alüminyum metaline eşliğinde yapılması önerilmiş, böylece saf skandiyum metaline elde etmek yerine, skandiyumun alüminyum alaşımı şeklinde kazanımı önerilmiştir. Bu işlem sırasında metalik hale indirgenen skandiyum metalinin eriyik haldeki alüminyum metaline içerisinde çözünmesiyle indirgeme işleminin daha kolay ve verimli hale geldiği savunulmuştur.

20

25

30

35

Ancak; yüksek sıcaklıklarda yapılan indirgeme işlemi sırasında tantal potallardan ve kalsiyum metalinden kaynaklanan safsızlık problemleri, başlangıç bileşiği olarak saf Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğinin kullanıldığı proseslerde Al<sub>4</sub>Ca fazının oluşumu, başlangıç bileşiği olarak saf ScF<sub>3</sub> bileşiğinin

kullanıldığı proseslerde ise HF gazının kullanılma zorunluluğu, bu işlemler sırasında hala giderilmesi gereken teknik problemler olarak karşımızda durmaktadır.

5 Kalsiyum metali ile yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen metalotermik indirgeme yöntemlerindeki problemlerden kurtulabilmek amacıyla alternatif olarak ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile skandiyum metalinin elde edilebileceği öne sürülmüştür [1]. Ergimiş tuz yöntemindeki temel prensip; eldesi istenen metalin bağlı bulunduğu bileşiğin uygun bir tuz karışımı içerisinde yüksek sıcaklıkta iyonlarına ayrıştırılarak çözünmesi sağlamaktır, bu sırada yüksek sıcaklıktaki ergimiş tuz karışımına uygulanan elektrik akımı ile de seçimli olarak istenen elementin indirgenerek katotta toplanmasını sağlamaktır. Bu işlem sırasında kullanılabilecek tuzlar florür, klorür, bromür ve iyodür tuzları olup, bunlar içerisinde en çok tercih edilenleri florür ve klorür tuzları ve bu tuzların karışımları olagelmıştır [2]. Klorür ve florür içeren ergimiş tuzlar kendi aralarında karşılaştırıldığında ise florür içeren tuzlar; yüksek sıcaklıklarda daha kararlı oluşları, klorürlerde görülen nem kapma probleminin olmayışı (higroskopik olmayışı) ve yüksek akım verimlilikleri nedeniyle daha çok tercih edilmektedir [3].

20 Sonuç olarak yukarıda anlatılan olumsuzluklardan dolayı ve mevcut çözümlerin konu hakkındaki yetersizliği nedeniyle, skandiyum metali üretim metodu ile ilgili teknik alanda bir geliştirme yapılması gerekli kılınmıştır.

### **Buluşun Amacı**

25 Mevcut buluş, yukarıda bahsedilen gereksinimleri karşılayan, tüm dezavantajları ortadan kaldıran ve ilave bazı avantajlar getiren  $(NH_4)_2NaScF_6$  formundaki skandiyum bileşiğinden elde edilen  $ScF_3$  bileşiğine,  $CaCl_2$  ve/veya  $MgCl_2$  bileşiklerinin ilavesiyle oluşturulan, skandiyum tuz karışımlarından elektroliz yöntemi vasıtasıyla skandiyum metali ve Al-Sc alaşımlarının üretim metodu ile ilgilidir.

30 Buluşun öncelikli amacı, saf skandiyum metalinin üretimi, % 0,2-0,8 oranında skandiyum içeren alüminyum-skandiyum alaşımlarının doğrudan eldesi ve % 1-20 oranında skandiyum içeren alüminyum-skandiyum mastır alaşımlarının üretimidir.

35 Buluşun bir amacı; metalotermik indirgeme yönteminin getirmiş olduğu teknik problemleri ortadan kaldırmak üzere, ergimiş tuz yöntemi ile skandiyum metalinin üretimidir. Bunu sağlamak üzere; florür-klorür içeren tuzlar elde edilmesidir.

Buluşun bir amacı, kalsinasyon işlemi yapmadan,  $(\text{NH}_4)_2\text{NaScF}_6$  başlangıç hammaddesinin HCl ile sulu ortamda reaksiyona sokulup, bünyesindeki  $(\text{NH}_4)$  ve Na'un Cl ile birlikte uzaklaştırılmasıyla elde edilen  $\text{ScF}_3$  bileşiğine,  $\text{CaCl}_2$  ve/veya  $\text{MgCl}_2$  ilavesi ile, elektroliz yönteminde kullanılmak üzere,  $\text{ScF}_3\text{-CaCl}_2$ ,  $\text{ScF}_3\text{-MgCl}_2$  veya  $\text{ScF}_3\text{-CaCl}_2\text{-MgCl}_2$  tuz karışımlarından, elde edilmesidir.

Buluşun bir diğer amacı, yüksek erime sıcaklığına sahip olan  $\text{ScF}_3$ 'ün (1552 °C) içerisine, erime sıcaklığını düşürmek üzere  $\text{CaCl}_2$  ve/veya  $\text{MgCl}_2$  ilavesi edilmesidir. Bunun nedeni; ergimiş tuz elektrolizi sırasında kullanılan tuzların, proses esnasında, eriyik fazda bulunmaları gerekliliğidir. Bundan dolayı, elde edilen tuz karışımının erime sıcaklığının görece düşük olması istenir. Böylece ağırlıkça 1 birim  $\text{ScF}_3$  ile ağırlıkça 15 birim  $\text{CaCl}_2$  ve/veya  $\text{MgCl}_2$  tuz karışımı ısıtılmış ve ~800 °C gibi görece düşük bir sıcaklıkta eriyik halde bulunduğu tespit edilmiştir.

Buluşun bir benzer amacı, birden fazla yüksek saflıktaki tuzların karıştırılmasını önlemektir.

Yukarıda anlatılan amaçların yerine getirilmesi için, saf skandiyum metali üretim metodu olup, özelliği;

a)  $(\text{NH}_4)_2\text{NaScF}_6$  formundaki skandiyum bileşiğinden,  $\text{ScF}_3$  bileşiği elde edilmesi,

b) elde edilen  $\text{ScF}_3$  bileşiğine, erime sıcaklığını düşürmek üzere,  $\text{CaCl}_2$  ve/veya  $\text{MgCl}_2$  ilave edilmesi sonucu, skandiyum tuz karışımlarının elde edilmesi,

c) elde edilen skandiyum tuz karışımlarının, ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile elektroliz işlemine tabi tutulması,

işlem adımlarını ihtiva etmektedir.

Buluşun yapısal ve karakteristik özellikleri ve tüm avantajları aşağıda verilen şekiller ve bu şekillere atıflar yapılmak suretiyle yazılan detaylı açıklama sayesinde daha net olarak anlaşılacaktır ve bu nedenle değerlendirmenin de bu şekiller ve detaylı açıklama göz önüne alınarak yapılması gerekmektedir.

### **Buluşun Anlaşılmasına Yardımcı Olacak Şekiller**

**Şekil 1:** Saf skandiyum metali elde etmek için kullanılan hücre sistemi görünümü

**Şekil 2:** Alüminyum –skandiyum alaşımı eldesi için kullanılan hücre sistemi görünümü

**Şekil 3:**  $(\text{NH}_4)_2\text{NaScF}_6$  bileşiğinin  $95\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $4\text{ M HCl}$  ile  $2$  saat reaksiyonu sonrası elde edilen  $\text{ScF}_3$ 'ün XRD grafiği

**Şekil 4:** Elektroliz sonucu elde edilen Al-Sc alaşımının XRD grafiği

**Şekil 5:** Elektroliz sonucu elde edilen Al-Sc alaşımının optik mikroskop görüntüsü ( $\times 190$  büyütme)

**Şekil 6:** Elektroliz sonucu elde edilen Al-Sc alaşımının elektron mikroskobu görüntüsü ( $\times 1300$  büyütme) ve Al ile  $\text{Al}_3\text{Sc}$  fazlarının mikro-sertlik değerleri ölçümü

Çizimlerin mutlaka ölçeklendirilmesi gerekmektedir ve mevcut buluşu anlamak için gerekli olmayan detaylar ihmal edilmiş olabilmektedir. Bundan başka, en azından büyük ölçüde özdeş olan veya en azından büyük ölçüde özdeş işlevleri olan elemanlar, aynı numara ile gösterilmektedir.

#### **Buluşun Detaylı Açıklaması**

Bu detaylı açıklamada, buluş konusu  $(\text{NH}_4)_2\text{NaScF}_6$  formundaki skandiyum bileşiğinden elde edilen  $\text{ScF}_3$  bileşiğine,  $\text{CaCl}_2$  ve/veya  $\text{MgCl}_2$  bileşiklerinin ilavesiyle oluşturulan, skandiyum tuz karışımlarından elektroliz yöntemi vasıtasıyla skandiyum metali ve Al-Sc alaşımlarının üretim metodunun tercih edilen yapılanmaları, sadece konunun daha iyi anlaşılmasına yönelik olarak ve hiçbir sınırlayıcı etki oluşturmayacak şekilde açıklanmaktadır.

20

Buluş, saf ya da alaşım halinde skandiyum metali üretim metodunu konu almaktadır. Buluş konusu skandiyum üretim metodu üç aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada; başlangıç olarak  $(\text{NH}_4)_2\text{NaScF}_6$  formundaki skandiyum bileşiğinin,  $\text{HCl}$  ile sulu ortamda reaksiyona sokulup, bünyesindeki  $(\text{NH}_4)$  ve  $\text{Na}$ 'un  $\text{Cl}$  ile birlikte uzaklaştırılmasıyla  $\text{ScF}_3$  bileşiği elde edilmesidir.

25

İkinci aşamada; yüksek erime sıcaklığına sahip olan  $\text{ScF}_3$ 'ün ( $1552\text{ }^\circ\text{C}$ ) içerisine, erime sıcaklığını düşürmek üzere  $\text{CaCl}_2$  ve/veya  $\text{MgCl}_2$  ilavesi edilmesi sonucu  $\text{ScF}_3\text{-CaCl}_2$ ,  $\text{ScF}_3\text{-MgCl}_2$  veya  $\text{ScF}_3\text{-CaCl}_2\text{-MgCl}_2$  skandiyum tuz karışımlarının elde edilmesidir.  $\text{ScF}_3$ 'ün ( $1552\text{ }^\circ\text{C}$ ) içerisine,  $\text{CaCl}_2$  ve/veya  $\text{MgCl}_2$  ilave edilme nedeni; ergimiş tuz elektrolizi sırasında kullanılan tuzların, proses esnasında, eriyik fazda bulunmaları gerekliliğidir. Bundan dolayı,

30

elde edilen tuz karışımının erime sıcaklığının görece düşük olması istenir. Böylece ağırlıkça  $1$  birim  $\text{ScF}_3$  ile ağırlıkça  $15$  birim  $\text{CaCl}_2$  ve/veya  $\text{MgCl}_2$  tuz karışımı ısıtılmış ve  $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  gibi görece düşük bir sıcaklıkta eriyik halde bulunduğu tespit edilmiştir. Üçüncü aşama ise;  $\text{ScF}_3\text{-CaCl}_2$ ,  $\text{ScF}_3\text{-MgCl}_2$  veya  $\text{ScF}_3\text{-CaCl}_2\text{-MgCl}_2$  florür-klorür tuz karışımlarının, saf skandiyum metali elde edilmesi için, ergimiş tuz elektroliz yönteminde kullanılmasıdır.

35

Buluş konusu  $(\text{NH}_4)_2\text{NaScF}_6$  formundaki skandiyum bileşiği, 2-6 M HCl çözeltisi ile (tercihen 4 M), 25-95 °C sıcaklıkta (tercihen 95 °C), 1-6 saat aralığında (tercihen 4 saat) reaksiyona sokulmaktadır.

- 5 Şekil 1'de saf skandiyum metali eldesi için kullanılan hücre sistemi bulunmaktadır. Saf skandiyum metali eldesi için, birinci aşamada elde edilen  $\text{ScF}_3$  bileşiğine  $\text{CaCl}_2$  ve/veya  $\text{MgCl}_2$  bileşikler eklenerek,  $\text{ScF}_3\text{-CaCl}_2$ ,  $\text{ScF}_3\text{-MgCl}_2$  veya  $\text{ScF}_3\text{-CaCl}_2\text{-MgCl}_2$  skandiyum tuz karışımı elektroliz hücresine beslenmektedir.
- 10 Ergimiş tuz elektrolizi sırasında kullanılan tuzların proses esnasında eriyik fazda bulunmaları istenir. Bu nedenle elde edilen tuz karışımının erime sıcaklığının görece düşük olması istenir. Florürlü-klorürlü tuz karışımının, 800 °C gibi görece düşük bir sıcaklıkta eriyik halde bulunduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, elektroliz sırasında, elektroliz sıcaklığı, tuz karışımının eriyik halde bulunacağı 800 °C'nin üzerine çıkarılmalıdır.

15

Bu sıcaklıkların üzerinde Na, Ca, Mg, Sc, F ve Cl elementleri iyonik yapıda genellikle  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Sc}^{+3}$ ,  $\text{F}^-$  ve  $\text{Cl}^-$  formlarında bulunmaktadır. Bu nedenle erimiş haldeki bu karışıma belirli bir potansiyelde anot-katot vasıtasıyla elektrik akımı verildiğinde pozitif yüklü  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Sc}^{+3}$  iyonları katot, negatif yüklü  $\text{F}^-$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonları ise anot tarafından etkilenecektir.

- 20 Uygulanan potansiyel ile bu iyonların birbirine göre kararlılıklarına bağlı olarak anot ve katot bölgelerinde elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları gözlenecektir.

Tercih edilen sıcaklık  $\text{ScF}_3\text{-CaCl}_2$ ,  $\text{ScF}_3\text{-MgCl}_2$  veya  $\text{ScF}_3\text{-CaCl}_2\text{-MgCl}_2$  tuz karışımının kompozisyonuna bağlı olarak sıvı faza geçtiği sıcaklığın 10-15 °C üzerinde seçilmelidir.

25

Devreye 2-8 volt aralığındaki potansiyel farkta çalışacak şekilde elektrik akımı verilir. Devreye uygulanacak olan akım yoğunluğu tercihen 0.5-1.0 A/cm<sup>2</sup> olacak şekilde sabit tutulmaya çalışılır. Uygulanan görece düşük potansiyel sayesinde  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının reaksiyona girmesi engellenir ve sadece  $\text{Sc}^{3+}$  iyonlarının katotta indirgenerek

30 elektroliz hücresi tabanında metalik halde toplanması sağlanır. O nedenle devreye uygulanacak potansiyel farkın 3 volt'u geçmeyecek şekilde ayarlanması Na, Ca ve Mg kirlenme problemini ortadan kaldıracaktır. Anotta ise gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonları sonucu  $\text{F}^-$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonları grafik anot ile reaksiyona girerek çeşitli floro-kloro karbon gazları halinde hücreyi terk edecektir. Anotta çıkan bu gazlar çevre açısından istenmediğinden

35

dolayı çıkan gazlar daha sonra toplanıp zararsız hale getirilebilir. Bu çalışma bu gazların bertarafını içermemektedir. Çıkan bu gazların daha kolay bertaraf edilmesini istenirse grafit anot yerine flor-klor ile etkileşime girmeyecek daha kararlı anot malzemeleri kullanılarak

anotta sadece flor ve klor gazları çıkışı sağlanabilir. Daha sonra çıkan bu gazlar, gaz toplama ünitesi vasıtasıyla daha kararlı ve zararsız florür-klorür bileşiklerine çevrilebilir. Devrede indirgenme reaksiyonları sonrası flor-klor gazının çıkışı istenmediği durumlarda ise sisteme toplam tuz banyosu içerisindeki ağırlıkça oranı %10'u geçmeyecek şekilde  $Sc_2O_3$  bileşiği ilave edilerek bu bileşiğin  $Sc^{+3}$  ve  $O^{-2}$  iyonları halinde erimiş tuz fazı içerisinde çözünmesi sağlanabilir.  $O^{-2}$  iyonlarının  $F^{-}$  ve  $Cl^{-}$  iyonlarına nazaran daha düşük potansiyellerde yükseltgenmesi nedeniyle devreye uygulanan potansiyel fark kontrol edilerek  $F^{-}$  ve  $Cl^{-}$  iyonlarının reaksiyona girmesi engellenebilir. Bu sayede grafit anottaki karbon ve oksijen reaksiyonları sonrası çevresel açıdan bertarafı daha kolay karbon monoksit ve karbondioksit gazlarının çıkışı sağlanabilir. Alternatif olarak anotta grafit yerine, oksijenle reaksiyona girmeyen daha kararlı anot malzemelerinin kullanılmasıyla, anotta çevresel açıdan soruna yol açmayan oksijen gazının eldesi sağlanabilir. Anot ve katottaki yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sona erdiğinde, eriyikteki  $Sc^{+3}$  iyonları, tuz karışımından ayrıştırılarak, elektroliz hücresi tabanında saf skandiyum metali halinde toplanarak elde edilir.

Eğer ergimiş tuz yöntemi ile eldesi istenen ürün % 0,2-0,8 oranında skandiyum içeren alüminyum-skandiyum alaşımı ya da % 1-20 oranında skandiyum içeren alüminyum-skandiyum mastır alaşımı ise; reaksiyon öncesi hücre dibine Şekil 2'de gösterildiği şekliyle saf alüminyum metali eklenir. Ardından Al metali üzerine, kalsinasyon işlemi sonrası elde edilmiş  $ScF_3-CaCl_2$ ,  $ScF_3-MgCl_2$  ya da  $ScF_3-CaCl_2-MgCl_2$  tuz karışımı eklenir.

Daha sonra hücre alüminyum ve florür-klorürlü tuz karışımının erimiş halde bulanabileceği sıcaklığın üzerine çıkarılarak (tercihen 800-1100 °C) her iki fazın sıvı hale gelmesi sağlanır. Erime işlemi tamamlandığında yoğunluk farkları nedeniyle elektroliz hücresi tabanında sıvı alüminyum, sıvı alüminyumun üzerinde ise eriyik halde florürlü-klorürlü tuz karışımı bulunur.

Devreye 2-8 volt aralığındaki potansiyel farkta çalışacak şekilde elektrik akımı verilebilir. Tercihen 3 volt'u geçmeyecek şekilde uygulanan görece düşük potansiyel sayesinde  $Na^{+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  iyonlarının reaksiyona girmesi engellenir ve sadece  $Sc^{3+}$  iyonlarının katotta indirgenerek elektroliz hücresi tabanında eriyik halde bulunan sıvı alüminyum içerisinde çözünmesi sağlanır. Anotta ise gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonları sonucu  $F^{-}$  ve  $Cl^{-}$  iyonları grafik anot ile reaksiyona girerek çeşitli floro-kloro karbon gazları halinde hücreyi terk edecektir. Anotta çıkan bu gazlar çevre açısından istenmediğinden dolayı çıkan gazlar daha sonra toplanıp zararsız hale getirilebilir. Çıkan bu gazların daha kolay bertaraf edilmesini istenirse grafit anot yerine flor ve klor ile etkileşime girmeyecek daha kararlı anot malzemeleri kullanılarak anotta sadece flor ve klor gazı çıkışı sağlanabilir. Daha sonra çıkan bu gazlar, gaz toplama ünitesi vasıtasıyla daha kararlı ve zararsız florür-klorür bileşiklerine çevrilebilir.

Devrede indirgenme reaksiyonları sonrası flor ve klor gazının çıkışının istenmediği durumlarda, tuz karışımı içerisinde ağırlıkça oranı toplamda %10'u geçmeyecek şekilde  $Sc_2O_3$  ya da  $Al_2O_3$  bileşikleri ilave edilerek skandiyum oksidin  $Sc^{+3}$  ve  $O^{-2}$  iyonları halinde, alüminyum oksidin ise  $Al^{+3}$  ve  $O^{-2}$  iyonları halinde erimiş tuz fazı içerisinde çözünmesi sağlanır.  $O^{-2}$  iyonlarının  $F^{-}$  ve  $Cl^{-}$  iyonlarına nazaran daha düşük potansiyellerde yükseltgenmesi nedeniyle devreye uygulanan potansiyel fark kontrol edilerek  $F^{-}$  ve  $Cl^{-}$  iyonlarının reaksiyona girmesi engellenebilir. Bu sayede grafit anottaki karbon ve oksijen reaksiyonları sonrası çevresel açıdan bertarafı daha kolay karbon monoksit ve karbondioksit gazlarının çıkışı sağlanabilir. Alternatif olarak anotta grafit anot yerine oksijenle reaksiyona girmeyen daha kararlı anot malzemelerinin kullanılmasıyla anotta çevresel açıdan soruna yol açmayan oksijen gazının eldesi sağlanabilir. Hücreye uygulanan 2-8 voltluk potansiyel fark aralığında erimiş tuz fazında bulunan  $Sc^{+3}$  ve  $Al^{+3}$  iyonları birlikte indirgenerek elektroliz hücresi tabanında erimiş halde bulunan alüminyum fazı içerisinde çözünür. Bu şekilde hücreye 2-8 volt potansiyelde elektrik akımı uygulayarak proses süresi istenilen skandiyum konsantrasyonuna kadar sürdürülürse; % 0,2-0,8 oranında skandiyum içeren alüminyum-skandiyum alaşımı ya da daha uzun elektroliz süreleriyle % 1-20 oranında skandiyum içeren alüminyum-skandiyum mastır alaşımları elde edilebilir. Elektroliz işlemi sonrası elektroliz hücresi tabanında sıvı halde bulunan alüminyum-skandiyum alaşımı yine sıvı halde bulunan eriyik florürlü-klorürlü tuz fazından ayrıştırılarak alüminyum-skandiyum alaşımı elde edilir.

20

25

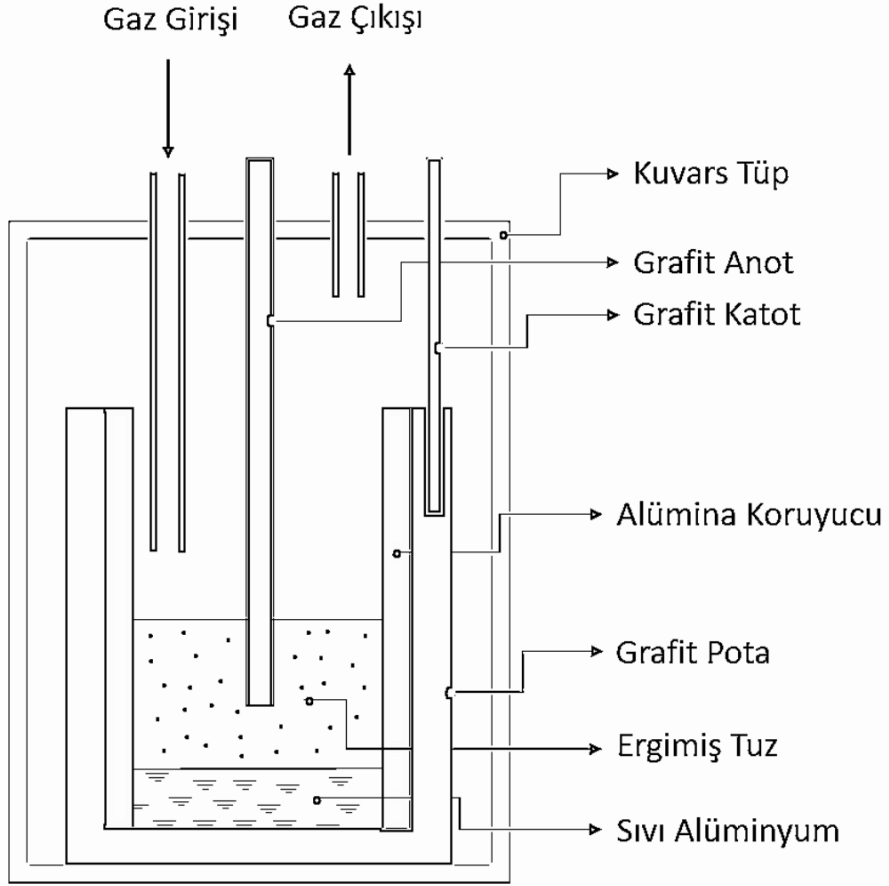
**REFERANSLAR**

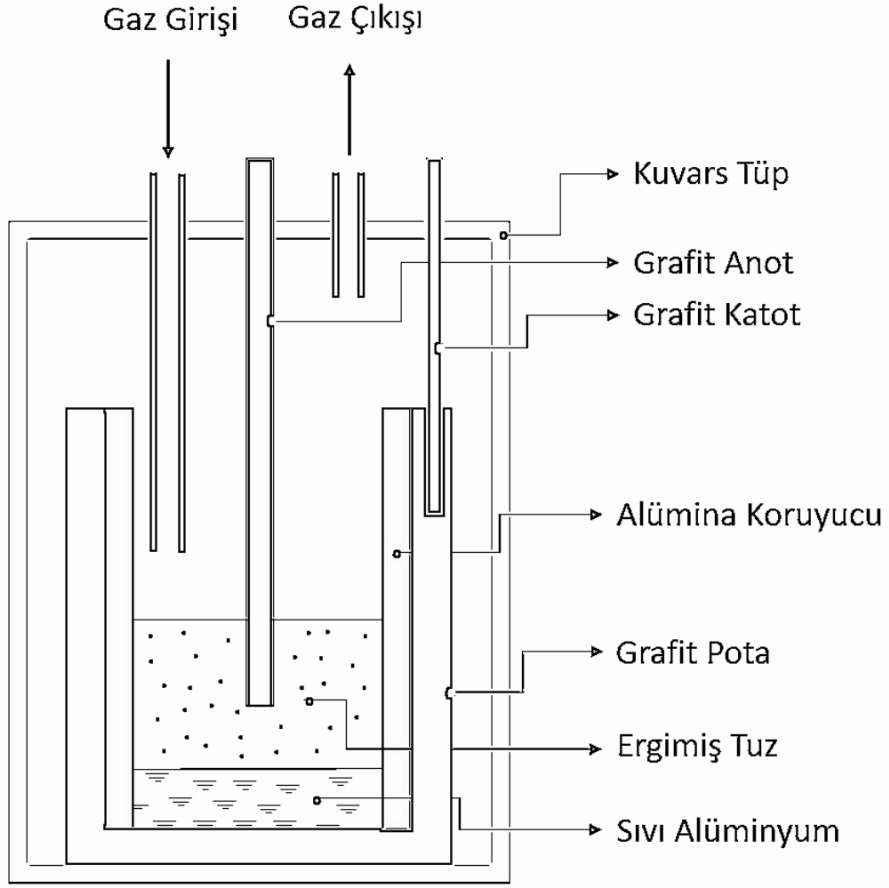
1. Xiao Y. Yan and D.J. Fray, Molten salt electrolysis for sustainable metals extraction and materials processing - A review, in *Electrolysis: Theory, Types and Applications*, Shing Kuai and Ji Meng, Editors. 2010, Nova Science: New York. p. 255-302.
2. Zhu, H., Rare Earth Metal Production by Molten Salt Electrolysis, in *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, G. Kreysa, K.-i. Ota, and R. Savinell, Editors. 2014, Springer New York. p. 1765-1772.
3. Yuriy Shtefanyuk, et al. Production of Al-Sc alloy by electrolysis of cryolite-scandium oxide melts. in *TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*. 2015. Florida: John Wiley & Sons, Inc.

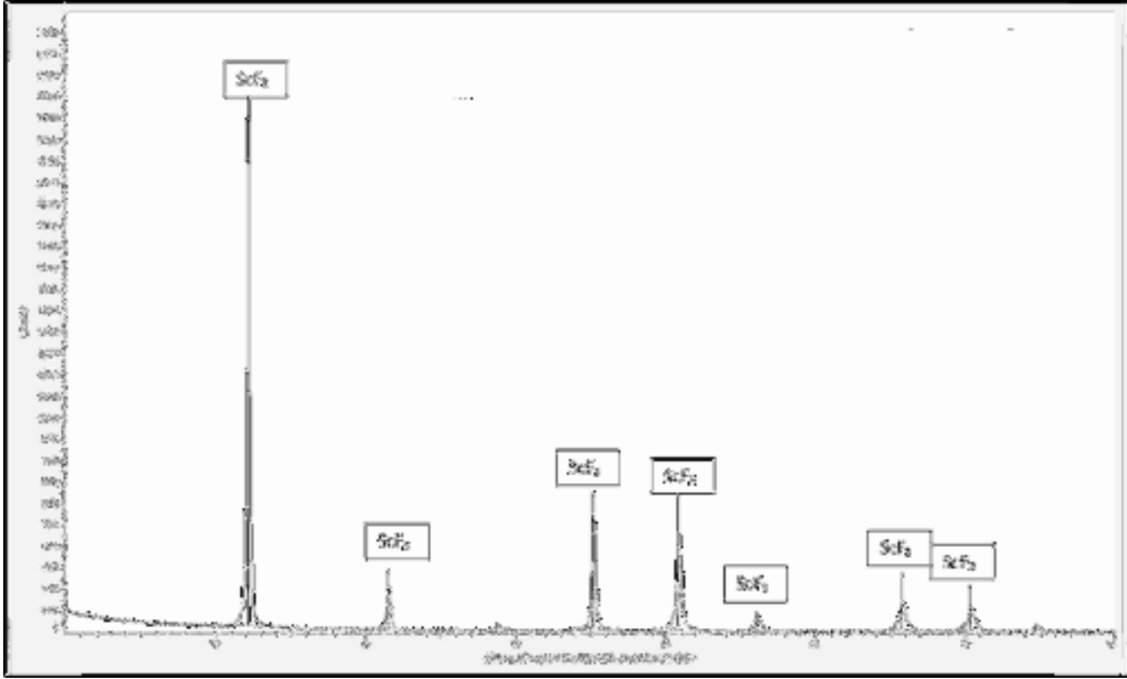
5

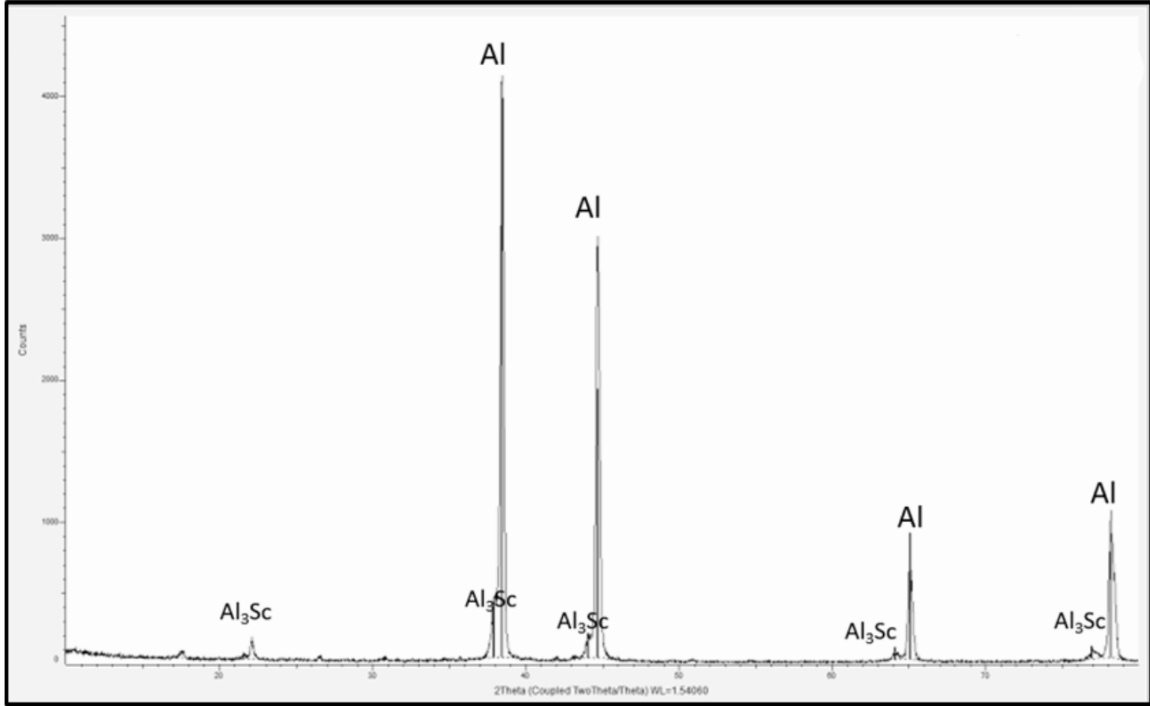
10

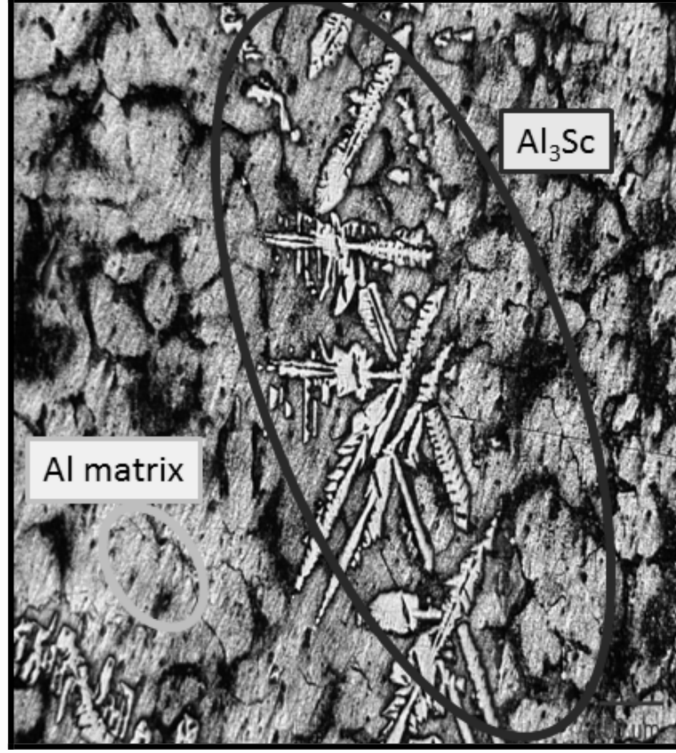
15

**Şekil 1**

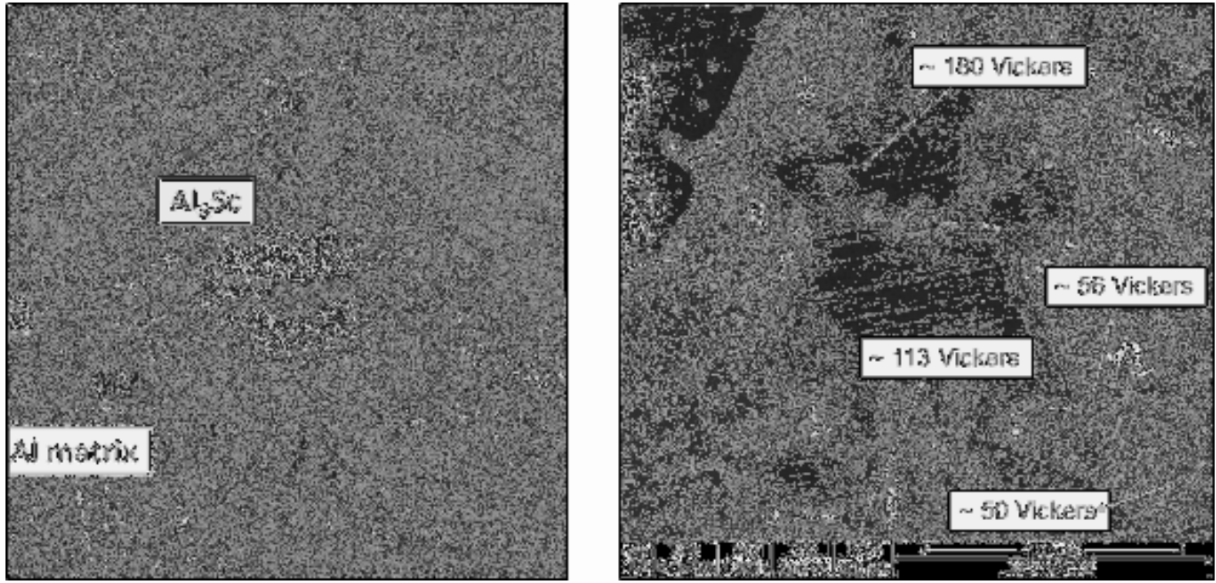
**Şekil 2**

**Şekil 3**

**Şekil 4**



Şekil 5



Şekil 6