

OZET**ELEKTROLİZ ELEKTRODUNUN KAPLAMA TABAKASINI
AYIRMAK İÇİN YÖNTEM**

Mevcut buluş, titanyum ve tantalum gibi valf metalleri ya da valf
5 metal alaşımlarını içeren kullanılmış elektrot tabanının yüzeyinde soy
metaller ve/veya bunların metal oksitlerini içeren elektrot maddesini
ihtiva eden kaplama tabakasına sahip çözünmez bir metal elektrot
içeren kullanılmış bir elektroliz elektrodunun titanyum veya titanyum
alaşım taban malzemesini içeren iletken tabanının yüzeyinden bir
10 kaplama tabakasını etkin bir şekilde ayırmak ve ardından elektrot
maddelerini ve/veya elektrot tabanını geri dönüşümde kullanım amaçlı
geri kazanmak için bir yöntemle ilgilidir. Yüzeyden ayırma metodu,
kaplama tabakasına sahip çözünmez metal elektrot yüzeyinin, art arda,
bir kostik alkali sulu çözeltinin kullanıldığı bir alkali işlem prosesine,
15 bir ısıtma ve bir pişirme prosesine ve bir asitli işlem prosesine tabi
tutulması adımlarını içermekte olup, burada alkali işlem prosesi,
kıvamlaştırıcı ilave edilerek hazırlanmış bir alkali işlem çözeltisinin
kostik alkali sulu çözeltiye uygulanması yoluyla yürütülür.

İSTEMLER

1. Kaplama tabakasını elektrot tabanının yüzeyinden ayırmak için bir yöntem olup, **karakterize edici özelliği**; titanyum ve tantalum dahil valf metallerini veya valf metal alaşımlarını içeren elektrot tabanının yüzeyinde soy metal ve/veya bunun metal oksitini içeren elektrot maddesini ihtiva eden kaplama tabakasına sahip çözünmez metal elektrot yüzeyinin, sırasıyla, bir kostik alkali sulu çözelti kullanılarak alkali işlem prosesine, ısıtma ve pişirme prosesine ve asit uygulama prosesine tabi tutulduğu, elektrot tabanının yüzeyinden kaplama tabakasını ayırma yönteminde, alkali işlem prosesinin, alkali işlem çözeltisine kıvamlaştırıcının eklenme oranının kütlece %0,2 ya da üzeri, ancak kütlece %1 ya da altı olduğu, kostik alkali sulu çözeltiye kıvamlaştırıcı ilave edilerek hazırlanmış bir alkali işlem çözeltisi uygulanarak gerçekleştirilmesidir.
2. İstem 1'e uygun, elektrot tabanının yüzeyinden kaplama tabakasını ayırmak için yöntem olup, **karakterize edici özelliği**, doğal polisakkarit kıvamlaştırıcı içeren kıvamlaştırıcının uygulanmasıdır.
3. İstem 2'ye uygun, elektrot tabanının yüzeyinden kaplama tabakasını ayırmak için yöntem olup, **karakterize edici özelliği**, doğal polisakkarit kıvamlaştırıcı olarak, biyolojik zamk veya guar zamkı türevleri ya da selüloz türevleri içeren kıvamlaştırıcının uygulanmasıdır.
4. 1 ila 3 arasındaki istemlerin herhangi birine uygun olarak elektrot tabanının yüzeyinden kaplama tabakasını ayırmak için yöntem olup

karakterize edici özelliği, kıvamlaştırıcı olarak karboksimetil selüloz içeren kıvamlaştırıcının uygulanmasıdır.

5.1 ila 3 arasındaki istemlerin herhangi birine uygun, elektrot tabanının yüzeyinden kaplama tabakasını ayırmak için yöntem olup, **karakterize edici özelliği**, kıvamlaştırıcı olarak, ksantan zımkı içeren kıvamlaştırıcının uygulanmasıdır.

6.1 ila 5 arasındaki istemlerin herhangi birine uygun, elektrot tabanının yüzeyinden kaplama tabakasını ayırmak için yöntem olup, **karakterize edici özelliği**, kıvamlaştırıcının alkali işlem çözeltisine ilave oranının kütlece %0,4 veya daha fazla, ancak kütlece %1 veya daha az olmasıdır.

15

20

25325

TARİFNAME**ELEKTROLİZ ELEKTRODUNUN KAPLAMA TABAKASINI
AYIRMAK İÇİN YÖNTEM****5 Buluşun Alanı**

Mevcut buluş, titanyum ve tantalum gibi valf metallerini ya da valf metal alaşımlarını içeren elektrot tabanının yüzeyinde soy metaller ve/veya bunların metal oksitlerini içeren elektrot maddesini ihtiva eden kaplama tabakasına sahip çözünmez bir metal elektrot içeren kullanılmış bir elektroliz elektrodunun titanyum veya titanyum alaşım taban malzemesini içeren iletken tabanının yüzeyinden bir kaplama tabakasını etkin bir şekilde ayırmak ve ardından soy metallerden ve/veya titanyum veya titanyum alaşım taban malzemesinden imal edilmiş iletken tabanı geri dönüşümde kullanım amaçlı geri kazanmak için bir yöntemle ilgilidir.

Buluşun Arka Planı

Ancak bu tip elektroliz elektrodu, belirli bir kullanım süresinden sonra titanyum ve tantalum gibi valf metallerini veya valf metal alaşımlarını içeren elektrot tabanı ile soy metaller ve/veya bunların soy metal oksitlerini içeren elektrot maddesini içeren kaplama tabakası arasındaki ara yüzeyde, tabanın yüzeyinde pasif bir tabaka oluşturarak elektrodu yeniden kullanıma hazırlama uygulamasının yetersiz olmasına yol açan korozyon oluşması problemine sahiptir. Sonuç olarak, yeni bir yüzey ortaya çıkana kadar tabanın traşlanması gerekir

ya da elektrot malzemesinden bir elektrodun yeniden imal edilmesi gerekir.

Elektroliz elektrotları arasında, bir oksijen üretme elektrodunda, titanyum ve tantalum gibi valf metallerini, ya da valf metal alaşımlarını içeren elektrot tabanının yüzeyinde iyon kaplama dahil olmak üzere vakumlu püskürtme yoluyla oluşturulmuş tantalum ve niobyum gibi metaller içeren 0,5-3 µm'lik bir ince filme ve ince film yüzeyine kaplanmış iridyum oksit ihtiva eden bir elektrot kaplama tabakasına sahip elektroliz elektrodu uygulandığında, elektrot tabanı ile kaplama tabakası arasında ara yüzey korozyonu meydana gelmez. (alıntı için bkz. PTL 1.)

Ancak, eğer bu oksijen üretme elektrodu bakır folyo üretme amaçlı elektrolitik reaksiyon için uygulanırsa, elektrolitik bakır folyo üretim elektrolitinde kurşun ve antimon ihtiva eden kimyasal bileşikler elektroliz elektrodunun yüzeyinde birikir. Elektrolitik reaksiyonda, elektrolit içerisindeki kurşun, iyi bir iletken olan kurşun oksit olarak birikir ancak antimon, zayıf bir iletken olan antimon oksit olarak birikir. Bu esnada, iletken olan kurşun oksit, elektroliz işleminin bitirilmesi anında, iletken olmayan kurşun sülfata dönüşür. Bunun yanı sıra, elektrot yüzeyinde birikmiş olan kurşun ve antimon, elektrolitik reaksiyonun başlatılması, bitirilmesi ve yürütülmesi anında elektroliz elektrodunun yüzeyinden ayrılarak düşer. Sonuç olarak, yukarıda belirtilen oksijen üretme elektrodu, bir elektroliz elektrodu olarak, elektrik akımı dağılımının düzensiz hale gelme ve buna bağlı olarak bakır folyo kalınlığında kalite bozukluğuna ve uzun işlem

süresine, bir elektroliz elektrodu olarak kesintisiz hizmet sağlayamamasına neden olma kusuruna sahiptir.

Böyle bir durumda, elektroliz elektrodunun yeniden kullanıma hazır hale getirilmesi için, kurşun ve antimon içeren elektrot yüzeyindeki tortu tabakası, elektrolitik reaksiyonda kullanılan oksijen üretme elektrodunun yüzeyinden, Sumitomo 3M Limited firması tarafından imal edilen bir aşındırıcı malzeme olan Scotch-Brite (tescilli ticari marka) ile kazılarak çıkarılır. Ancak, oksijen üretme elektrodunun üst üste 3 ay boyunca kullanılması durumunda, elektroliz elektrodunun aşındırıcı malzeme tarafından yeniden kullanıma hazır hale getirilmesinin zor olduğu görülmüştür.

İletken titanyum taban yüzeyinde bir rutenyum oksit ya da iridyum oksit kaplamasına sahip çözünmez bir metal elektrodun, klor-alkali elektroliz tarafından temsil edilen endüstriyel elektrolizde yaygın olarak kullanıldığı iyi bilinmektedir. Bu elektrodun ömrü dikkat çekecek derecede uzun, çoğunlukla bu şekliyle 10 yıldan fazladır. Ancak, elektrot maddesinin yalnızca sistemdeki bir sorundan dolayı zarar gördüğü ya da kaplama tabakası ile titanyum taban arasında iletken olmayan bir formun oluşarak, oksijen üretme elektrodunda olan duruma benzer şekilde, nispeten kısa bir süre içerisinde, elektrot maddesi bozulmasa dahi elektrodun işlevini kaybetmesine yol açtığı gözlenmiştir.

25

Bu durumla baş etmek için elektrodu yeniden kullanıma hazır hale getirmeye yönelik çeşitli yöntemler tasarlanmıştır. Elektrot tabanının yeterince kalın ve plaka formunda olması durumunda, elektrot yüzeyi

imalat yöntemiyle yontulur ve püskürtme uygulamasıyla yüzeye yapışan bir birikinti çıkarıldıktan sonra kalıntı madde imalat yöntemiyle uzaklaştırılır ve yüzey asit veya alkali işlemiyle doğal olarak indirgenerek yüzey kalıntı maddesi uzaklaştırılır. Bunların bir yöntemi tek başına veya kombinasyon halinde kullanılmıştır. Söz konusu işlemler uygulandığında, taban geri dönüştürülebildiğinden titanyum ya da titanyum alaşımı kullanılır, ancak asal elektrot maddesi ihtiva eden kaplama tabakası büyük ölçüde geri kazanılamaz çünkü bu madde, talaşlı imalatla veya püskürtmeli uygulamayla işlemeye ya da yan ürünlere kıyasla küçük miktardadır. Bir başka deyişle, elektrot maddesini ve/veya elektrot tabanı geri kazanma denemesi yapılmış ve olasılık teyit edilmiştir, ancak çoğu durumda, geri kazanım maliyeti hemen hemen daha pahalı olmaktadır ve ekonomiklik açısından büyük ölçüde tatbik edilmemiştir. Başka bir deneme olarak, tabanın titanyum veya titanyum alaşım maddesinin geri kazanılabildiği alkali eriyik tuz içerisine kimyasal daldırma işlemi yapılmıştır, ancak elektrot maddesini ihtiva eden kaplama tabakası aşırı eriyik tuzda çözünerek geri kazanımın teknik olarak uygun olduğunu ancak ekonomik olmadığını ispat etmektedir.

20

Yalnızca elektrot maddesini ihtiva eden kaplama tabakasının geri kazanımı açısından şu yöntemler öne sürülmüştür: yüzeyin ayrılmasını kolaylaştıracak şekilde haddeleme sonrası kimyasal soyma prosesi ya da yüksek sıcaklıkta ısıtma ve ardından sönmüleme prosesi. Bu yöntemlerle elektrot maddesi geri kazanılabilir, ancak olduğu haliyle taban olarak uygulanması mümkün olmayan titanyumun, ham madde olarak geri dönüştürülmek üzere geri çözünülmesi gerekir.

25

Son yıllarda, mevcut haliyle geri dönüşümde kullanılmak üzere geri kazanımı istenen titanyum ve titanyum alaşım tabanın elde edilmesi, fiyat yüksekliği ve arz darlığı nedeniyle güçleşmiştir. Buna ilave olarak, elektrot maddesini taşıyan kaplama tabakasında ihtiva edilen platin grubu metal, oldukça pahalı olan nadir bir metaldir ve bir arada geri kazanımı beklenir, ancak bazı istisnalar dışında geleneksel yöntemlerle geri kazanım mümkün olmamıştır. Örneğin, eğer taban yeterince kalınsa, geri kazanım için yüzey aşındırma işlemi uygulanabilir, ancak kalınlık 1 mm veya daha düşükse aşındırma pratikte mümkün değildir. Elde edilebilir olsa da taban tatmin edici bir akım beslemesi için incedir ya da eğri olabilir ve taban olarak geri kullanımı büyük ölçüde sınırlıdır. Bu geri kazanım teknolojilerinin çoğu öne sürülmüştür. Aşağıda iyi bilinen temsili teknolojilere yer verilmiştir.

15

PTL 1, elektrot maddesini ihtiva eden bir kaplama tabakası için bir ayırma yöntemi olarak, kaplamanın, elektrot tabanının yüzeyinin aşındırıcı asit ile çözündürülmesi yoluyla ayrılmasını ve kaplamanın ve tabanın geri kazanımını bildirmektedir. Ancak, kaplamanın ayrılması uygulamada çok kolay değildir çünkü çoğunlukla elektrot tabanı ile kaplama arasında stabil ve güçlü bir oksitlenme var olur ya da elektrot maddesini ihtiva eden kaplama tabakası ile taban metali arasında kimyasal bağlanma meydana gelir.

PTL 2, tabanı ve kaplamayı geri kazanmak için, ileri düzeyde konsantre edilmiş alkali sulu çözeltinin elektrot yüzeyine kaplandığı, ardından elektrot maddesini ihtiva eden kaplama tabakasının ısıtıldığı ve bir alkali sulu çözelti içerisinde çözüldüğü bir yöntemi

göstermektedir. Ancak bu yöntem, alkali sulu çözelti içerisinde aynı anda titanyum substratın kaydadedeğer düzeyde tükenmesi ve kaplamanın alkali matrisi içerisinde çözülmesi ve geri kazanımı güçleştirmesi problemlerini taşımaktadır.

5

Bunun yanı sıra PTL 3 ve PTL 4, elektrot maddesini ihtiva eden kaplama tabakası fiziksel olarak ve/veya kimyasal olarak ayrıldıktan sonra elektrot maddesini ihtiva eden kaplama tabakasını geri kazanmak için bir yöntem bildirmektedir. Bir tabaka ayırma yöntemi olarak PTL 3 ve 4, tabanın asit korozyonu veya aşındırma işlemlerine tabi tutulmasını belirtmektedir ancak bu yöntemlerde kaplama, tabanın tükenmesi aracılığıyla geri kazanılmaktadır ve bu durum, tabanın geri dönüşümünde aşırı derecede bir tükenmeye yol açabilir.

10

PTL 5, elektrot maddesini ihtiva eden kaplama tabakası ile titanyum arasındaki adezyon, kullanılan elektroda haddeleme uygulanmasıyla fiziksel olarak zayıflatıldıktan sonra, titanyum yüzeyinin asitli korozyonu aracılığıyla elektrot maddesinin yüzeyden ayrılması için bir yöntem bildirmektedir. Bu yöntem ayrıca, titanyum tabanın ve elektrot maddesini ihtiva eden kaplama tabakasının aynı anda geri kazanımı için de etkindir ancak halen titanyum olduğu haliyle geri kazanılamayarak geri dönüşüm için yeniden çözündürme gerektirir.

20

PTL 6, kaplamayı ve taban titanyumunu ayırmak ve geri kazanmak için, elektrodun parçalara ayrıldığı ve tamburlu polisaj işlemine tabi tutulduğu bir yöntemi göstermektedir. Bu yöntem görece basit ve etkindir ancak taban olduğu haliyle geri dönüştürülemez.

25

Buna ilave olarak PTL 7'de řu prosesler öne sürölmektedir: (1) ön işlem olarak elektrot yüzeyine kostik alkali sulu çözeltinin kaplanması, (2) bu çözeltinin reaksiyon için 10-60 dakika boyunca 350-450 derece santigratta bekletilmesi, ve (3) hidroklorik asit, 5 sülfürik asit ve nitrik asite ya da bunların karışımına daldırılması. Bu yöntemle dahi, kaplama maddesi elektrot tabanından ayrılamaz ve elektrot tabanı, kostik çözeltinin muhafaza edilmesi açısından geri dönüşüm için olduğu haliyle kullanılamaz. Yukarıda belirtildiği gibi, geleneksel yöntemler, elektrot maddesini ihtiva eden kaplama 10 tabakasını ve taban metalini aynı anda geri kazanmak için bir yöntem sağlamamaktadır. Dolayısıyla, elektrot tabanının titanyum ya da titanyum alaşımının taban olarak olduğu haliyle ve elektrot maddesini ihtiva eden kaplama tabakasının aynı anda geri kazanımı büyük ölçüde tatbik edilmemiştir.

15 **Alıntı Listesi**

Patent Literatürü

PTL 1: JP59-123730A

PTL 2: JP2002-088494A

PTL 3: JP2002-212650A

20 PTL 4: JP2002-194581A

PTL 5: JP2001-294948A

PTL 6: JP2001-303141A

PTL 7: JP2008-081837A

Buluşun Özeti

Buluş Tarafından Çözülecek Problemler

Mevcut prensipler, yüzeye kaplanmış soy metaller ve/veya bunların
 5 metal oksitlerini içeren elektrot maddesini ihtiva eden kaplama
 tabakasını, titanyum ve tantalum dahil valf metallerini ya da valf
 metal alaşımlarını içeren elektrot tabanının yüzeyinden ayırmak,
 titanyum ve tantalum dahil valf metallerini ya da valf metal
 alaşımlarını içeren elektrot tabanını geri dönüşüme yönelik kullanıma
 10 imkan veren bir halde geri kazanmak ve elektrot maddesini etkin
 olarak geri kazanmak için bir yöntem sağlamayı amaçlar.

Problemi Çözmek İçin Araçlar

Yukarıda belirtilen problemleri çözmek için ilk çözüm olarak, mevcut
 buluş, kaplama tabakasını elektrot tabanının yüzeyinden ayırmak için
 15 bir yöntem sağlamakta olup, yöntemin karakterize edici özelliği;
 titanyum ve tantalum dahil valf metallerini veya valf metal
 alaşımlarını içeren elektrot tabanının yüzeyinde soy metaller ve/veya
 bunların metal oksitlerini içeren elektrot maddesini ihtiva eden
 kaplama tabakasına sahip çözünmez metal elektrot yüzeyinin,
 20 sırasıyla, bir kostik alkali sulu çözelti kullanılarak alkali işlem
 prosesine, ısıtma ve pişirme prosesine ve asit uygulama prosesine tabi
 tutulduğu, elektrot tabanının yüzeyinden kaplama tabakasını ayırma
 yönteminde, alkali işlem prosesinin, alkali işlem çözeltisine
 kıvamlaştırıcının eklenme oranının kütlece %0,2 ya da üzeri, ancak
 25 kütlece %1 ya da altı olduğu, kostik alkali sulu çözeltiye

kıvamlaştırıcı ilave edilerek hazırlanmış bir alkali işlem çözeltisi uygulanarak gerçekleştirilmesidir.

Yukarıda belirtilen problemleri çözmek için ikinci çözüm olarak,
5 mevcut buluş, kaplama tabakasını elektrot tabanının yüzeyinden ayırma yöntemi sağlamakta olup, yöntemin karakterize edici özelliği, doğal polisakkarit içeren kıvamlaştırıcının uygulanmasıdır.

Yukarıda belirtilen problemleri çözmek için üçüncü çözüm olarak,
10 mevcut buluş, kaplama tabakasını elektrot tabanının yüzeyinden ayırma yöntemi sağlamakta olup, yöntemin karakterize edici özelliği, doğal polisakkarit kıvamlaştırıcı olarak, biyolojik zamk ya da guar zamkı türevleri ya da selüloz türevleri içeren kıvamlaştırıcıların uygulanmasıdır.

15

Yukarıda belirtilen problemleri çözmek için dördüncü çözüm olarak,
mevcut buluş, kaplama tabakasını elektrot tabanının yüzeyinden ayırma yöntemi sağlamakta olup, yöntemin karakterize edici özelliği, kıvamlaştırıcı olarak, karboksimetil selüloz (belgenin devamında
20 "CMC" olarak ifade edilmektedir) içeren kıvamlaştırıcının uygulanmasıdır.

Yukarıda belirtilen problemleri çözmek için beşinci çözüm olarak,
mevcut buluş, kaplama tabakasını elektrot tabanının yüzeyinden
25 ayırma yöntemi sağlamakta olup, yöntemin karakterize edici özelliği, kıvamlaştırıcı olarak, ksantan zamkının (belgenin devamında "XAG" olarak ifade edilmektedir) uygulanmasıdır.

Yukarıda belirtilen problemleri çözmek için altıncı çözüm olarak, mevcut buluş, kaplama tabakasını elektrot tabanının yüzeyinden ayırma yöntemi sağlamakta olup, yöntemin karakterize edici özelliği, alkali işlem çözeltisine kıvamlaştırıcının eklenme oranının kütlege
5 %0,4 veya daha fazla ancak kütlege %1 veya daha az olmasıdır.

Buluşun Avantaj Sağlayan Etkisi

Mevcut buluşa göre, elektrot maddesi, elektrot tabanından etkin olarak ve yüksek bir verimle ayrılabilir. Bu esnada elektrot tabanı, elektrot tabanının kendisini korumak için gerekenden daha fazla tüketilmez ve
10 stabilize olmuş elektrot maddesi nispeten düşük sıcaklık şartlarında eriyik tuz işlemiyle ayrışmaz ve yüzeyden ayrılarak bir elektrot maddesinin parçası veya toz olarak geri kazanılabilir. Buna ilaveten, ağırlıklı olarak titanyum veya elektrot maddesi içeren taban metali asit içerisine az miktarda aktığından, sadece alkali kalıntısının nötrlenmesi
15 için kullanılan asitin tüketimi minimize edilebilir. Mevcut buluş, oksijen üretme elektrotları ile sınırlı olmayan çeşitli elektroliz elektrotları için geçerlidir.

Şekillerin Kısa Tanımı

Şekil 1, örneklerden birinin mevcut buluşla yüzeyden ayrılma
20 derecesini gösteren bir görüntüyü gösterir.

Şekil 2, örneklerden birinin mevcut buluşla yüzeyden ayrılma derecesini gösteren bir görüntüyü gösterir.

Şekil 3, örneklerden birinin mevcut buluşla yüzeyden ayrılma derecesini gösteren bir görüntüyü gösterir.

Şekil 4, örneklerden birinin mevcut buluşla yüzeyden ayrılma derecesini gösteren bir görüntüyü gösterir.

Şekil 5, örneklerden birinin mevcut buluşla yüzeyden ayrılma derecesini gösteren bir görüntüyü gösterir.

- 5 Şekil 6, karşılaştırma örneğinin mevcut buluşla yüzeyden ayrılma derecesini gösteren bir görüntüyü gösterir.

Buluşu Gerçekleştirmenin En İyi Yolu

- Mevcut buluş, soy metalleri ve/veya bunların soy metal oksitlerini ihtiva eden elektrot tabanını içeren kaplama tabanını, titanyum ve
10 tantalum dahil valf metallerini ya da valf metal alaşımlarını içeren elektrot tabanının yüzeyinden ayıran ve daha sonra elektrot tabanlarını ve/veya elektrot maddesini geri kazanan ve yeniden kullanan, elektrot maddesinin ve elektrot tabanının bir ayırmalı geri kazanım yöntemi ile ilgilidir, daha ayrıntılı olarak mevcut buluş, çözünmez elektrot için
15 şunlardan meydana gelen geri kazanma yöntemi ile ilgilidir:

(1) Yüzeyi temizleme prosesi,

(2) En azından elektrot kaplama yüzeyini, kostik alkali sulu çözelti içeren alkali işlem çözeltisi ile işleminden geçirmek için alkali işlem prosesi,

- 20 (3) Kostik alkaliyi füzyon noktası civarında tutarak reaksiyonu kolaylaştırmak için pişirme prosesi, ve

(4) Asite daldırma yoluyla asitli işlem prosesi.

Elektrot üzerinde gerçekleştirilen, yüzeye yapışan maddelerin ya da yüzey üzerindeki safsızlıkların uzaklaştırıldığı bu proseslerle, taban metalinin ve elektrot maddesinin taban metali ile elektrot maddesi arasındaki korozyonu minimize edilerek ara yüzeyin, tabanı ayırarak ve geri kazanacak şekilde seçici olarak aşınmasını sağlar ve aynı zamanda elektrot tabanı ayrılarak stabil şekilde katı toz halinde geri kazanılabilir.

Daha spesifik olarak, ilk adım, yapışan maddeye bağlı olarak uygun şekilde uygulanabilen bir yöntemle yüzeyi temizlemektir. Örneğin, elektrotların iyon değiştirme membranlı prosesle klor-alkali elektrolizde kullanılması durumunda, yapışan madde genellikle azdır ve dolayısıyla yüzey su ile yıkanır ya da asitli temizleme için bir seyreltik hidroklorik asit çözeltisine batırılır. Bakır folyo üretiminde kullanılan elektrotlar için yüzeye çoğunlukla kurşun sülfat ve antimon oksit gibi ağır metallerin kimyasal bileşikleri bulaşır ve asitli temizleme işlemi gerçekleştirilir. Gerektiğinde bu bileşikler ayrıca kütlece %10-30 oranında alkali temizleme işlemiyle ve ardından bir inorganik asit çözeltisine batırma yoluyla alkali tuzu olarak uzaklaştırılabilir. Bu yöntemler kombine edilerek daha temiz yüzey elde edilebilir.

Peş peşe olmak üzere, alkali işlem prosesi, bir kostik alkali sulu çözeltinin alkali işlem çözeltisi ile gerçekleştirilir. Bu alkali işlem prosesinde alkali işlem çözeltisi, en azından elektrot kaplama yüzeyine kaplanır. Alkali işlem çözeltisi için kullanılan kostik alkali için spesifik bir tanımlama yoktur ancak yüksek reaktivitesi ve kolay bulunabilmesi açısından en çok kostik soda tercih edilir. Kostik soda

ve kostik potasyum hidrat karışımı da uygulanabilir. Elektrot yüzeyine alkali işlem çözeltisinin kaplanmasıdaki fiili reaksiyon bir eriyik tuz reaksiyonuna yakındır ve yüksek konsantrasyonda tutunması arzu edilir. Alkali işlem çözeltisinin viskozitesi düşük olduğundan ve

5 çözelti, alkali işlem çözeltisinin elektrot yüzeyine kaplanması durumunda görece kolay aktığından, kaplanan alkali işlem çözeltisinin elektrod yüzeyine stabil olarak tutturulması kolay değildir. Bu nedenle, alkali işlem prosesinde, alkali işlem çözeltisinin elektrot yüzeyinde stabil olarak tutulması gereklidir. Kaplama örneğin,

10 elektrodun kütlege %50-60'ı miktarında bir sulu kostik soda çözeltisiyle elektrot maddesinin bulunduğu bölgeye yapılır. Ayrıca, en azından elektrot kaplama yüzeyinin aynı amaçla, yüzey alkaliye uyumlu hale gelecek şekilde benzer konsantrasyon değerine sahip alkali işlem çözeltisine batırılması da mümkündür. Kaplama,

15 elektrodun tüm yüzeyine kaplanmalı ve yeterince emdirilmelidir. Çoğunlukla elektrot yüzeyi kostik çözeltiye karşı iticidir. Yüzey yeterince ıslak hale gelene kadar elektrot yüzeyinin fırçalanması ya da belirli bir süre boyunca çözeltiye daldırılması arzu edilir. Ancak eğer sadece kostik alkali uygulanırsa, kostik sodanın işlem yapılacak

20 elektrot yüzeyine yeterince tutunmaması nedeniyle beklenen alkali işleminin elde edilmesi güçtür.

Dolayısıyla, mevcut buluşta, alkali işlem çözeltisinin hazırlanması için kostik alkali çözeltiye kıvamlaştırıcı eklenir. Kıvamlaştırıcı olarak,

25 CMC veya XAG ihtiva eden bir kıvamlaştırıcı uygulanır.

Mevcut buluşta, alkali işlem prosesi, kostik alkali çözeltiye kıvamlaştırıcı ilave edilerek hazırlanan alkali işlem çözeltisi

kullanılarak gerçekleştirilir. Sonuç olarak, kostik alkalinin kaplama tabakasına yapışması artar ve yüzeyden ayırma etkisi gelişir. Mevcut buluşta, kıvamlaştırıcının dozu, yüzeyden ayırma etkisinin artmasına yol açacak şekilde kostik alkalinin kaplama tabakasına yapışmasını daha da arttıran kütlece %0,2 veya daha fazla olacak şekilde kontrol edilir. Bunun yanı sıra, kıvamlaştırıcının dozu kütlece %0,4 veya daha fazla oranda olacak şekilde kontrol edildiğinde yüzeyden ayırma etkisinin tam olduğu görülmüştür. Öte yandan, kıvamlaştırıcı dozu tercihen kütlece %1 veya daha azdır çünkü dozun kütlece %1'i aşması durumunda kostik alkali daldırma sıvısı jelleşmeye başlar ve işlem yapılması zorlaşır. Bunun yanı sıra, kıvamlaştırıcının dozu tercihen kütlece %0,5 veya daha az olacak şekilde kontrol edilir ve sonrasında kostik alkali daldırma sıvısının jelleşmesi önlenabilir ve işlem yapılması kolaylaşır.

15

Kıvamlaştırıcı olarak, alkali çözelti içerisinde kıvamlaştırma etkisi sergileyen madde uygulanır. Bu tip kıvamlaştırıcılar için doğal polisakkarit kıvamlaştırıcı ihtiva edilmesi tercih edilir. Doğal polisakkarit kıvamlaştırıcı olarak biyolojik zamk, guar zamkı türevleri ya da selüloz türevleri, vb. uygulanabilir. Bu kıvamlaştırıcılar arasında bilhassa aşağıdakiler tercih edilir.

20

1) Biyolojik zamk: XAG

2) Guar zamkı türevi: Guar zamkı

3) Selüloz türevi: CMC

25

4) Diğerleri: Karajenan, pektin

Genellikle, kıvamlaştırıcının kaplandığı elektrot yüzeyi oda sıcaklığında 10-30 dakika bekletilir ve daha sonra 60-200 derece santigratta kurutulur. Bu işlemle, kostik alkali içerisindeki suyun çoğu buharlaşır ve yüzeyde kostik alkalinin anhidriti birikir. Kurutma süresi için belirli bir tanımlama olmamakla birlikte 10-30 dakika tercih edilir. Öte yandan kurutma prosesi şart değildir. Alkali çözeltinin elektrot yüzeyinde homojen olarak muhafaza edilmesi durumunda, kurutma prosesine yer verilmeyebilir ve aşağıda yer alan ısıtma prosesi aynı görevi görür.

10

Daha sonra, elektrot yüzeyi, kostik alkalinin erime noktasından biraz daha yüksek olan bir sıcaklıkta ısıtma işlemine tabi tutulur. Yani, kostik sodanın kullanılması durumunda erime noktası yaklaşık 330 derece santigrattır ve tercihen sıcaklık 350-400 derece santigrat aralığındadır. Bu sıcaklıkta, reaksiyon 10-60 dakika, genellikle 30 dakika içerisinde meydana gelecek şekilde oluşturulur. Reaksiyon mekanizması net değildir ancak sonrasında, asit ile reaksiyona sokulan elektrot maddesi ayrılabilir. Sonrasında, kostik alkali içerisindeki alkali iyonunun elektrot maddesi, elektrot maddesi ile taban arasında bulunan oksit ve taban titanyum yüzeyi ile reaksiyona girerek alkali kompleks tuzu haline geldiği kabul edilmektedir. Bunun yanı sıra, elektrot maddesinin ya da titanyum tabanın elüsyonunun hacim olarak oldukça küçük olması göz önünde bulundurulduğunda, elektrot maddesi ile taban arasındaki oksitin seçici olarak oluştuğu görülmektedir. Söz konusu işlemten sonra elektrot soğumaya bırakılır. Soğutma işlemi fırında yapılabilir ancak verimlilik açısından, soğutmanın tercihen fırın dışındaki ortamda yapılması tercih edilir. Ayrıca, soğutma

25

yapmadan, takip eden inorganik asite daldırma işlemine ilerlenmesi de mümkündür; bu durumda asit sıçramasına dikkat edilmelidir.

Daha sonra, bu şekilde alkali ile işleminden geçirilmiş olan elektrot, nitrik asit, hidroklorik asit ya da sülfürik asit içeren inorganik asit 5 çözeltisine daldırılır. İnorganik asitin konsantrasyonu için belirli bir tanımlama olmamakla beraber çoğunlukla kütlece yaklaşık %10-20 oranında seyreltik asit olması tercih edilir. İnorganik asit sıcaklığı için de belirli bir tanımlama olmamakla birlikte reaksiyonun 10 hızlandırılması için inorganik asit çözeltisi tercihen 40 derece santigrat veya daha üzeri bir sıcaklığa ısıtılır. Daldırma işlemiyle, alkali titanat asit içerisinde çözünür ve aynı zamanda elektrot maddesi soyulur ve titanyum ya da titanyum alaşımı içeren taban metalinden ayrılır. Bu esnada, yüzeyden ayrılma, asit çözeltisi karıştırılarak ya da daha iyi 15 sıvı teması için elektrot yüzeyi fırçalanarak hızlandırılabilir. Bir işlem turu çoğunlukla elektrot maddesini taban metalinden yeterli düzeyde ayırabilir ancak gerekli oldukça, alkali işleminden pişirme adımına kadar iki veya üç işlem turunun tekrar edilmesi tam ayırım sağlayabilir. Bu aşamada elektrot maddesi ısıtma yoluyla kararlı hale 20 getirilir ve asit çözeltisi içerisinde çözünmez ve çökelti olarak geri kazanılabilir. Bu yöntemle, taban metali olarak titanyum ya da titanyum alaşımı tükenmez ve elektrot maddesi bir oksit katısı olarak geri kazanılabilir.

25 Asitli işlem için herhangi bir inorganik asit, yani hidroklorik asit, nitrik asit ve sülfürik asit ya da asit karışımı uygulanabilir. Ancak, yüzeyden ayrılan tabakanın çözünürlüğü açısından nitrik asit ya da hidroklorik asit tercih edilir. Sülfürik asit kullanılması durumunda,

tekrarlı kullanımda dikkat edilmelidir çünkü elektrot tabanı hafifçe çözünür ya da elektrot maddesi çözelti içerisinde titanyum sülfat olarak çökebilir. Ancak bu durum spesifik bir problem haline gelmez. Ote yandan, eğer böyle bir çökeltme gerçekleşirse, elektrot yüzeyinden
5 ayrılma problemlili hale geldiğinden böyle bir çökeltme önlenerek şekilde işlem yapılmalıdır.

Ayrılan elektrot maddesi olan oksit katısı olağan koşullar altında geri kazanılabilir. Örneğin, elektrot maddesi içerisindeki platin grubu
10 metal bileşeni, geri kazanım için hidrojen indirgemesi oluyla indirgenir ve metalleştirilir. Eğer bileşen rutenyumsa, metalleşme sonrası hipoklorit çözeltisi içerisinde ısı oksidasyon yoluyla RuO_4 olarak buharlaşarak hidroklorik asit içerisinde hapsedilecek şekilde rutenyum klorür olarak geri kazanılır. Eğer bileşen iridyumsa, alkali
15 klorür ile birlikte klor gazıyla kloro iridatlara dönüştürülür ve daha sonra alkali ayrılır ve iridyum bileşeni heksakloroiridik asit heksahidrat ya da iridyum klorür olarak geri kazanılır. Diğerleri için geri kazanım, altın suyu içerisinde çözündürme yoluyla elverişlidir. Ayrıca elektrolitik geri kazanım da mümkündür. Bu durumda, aynı
20 elektrot maddesi olan titanyum oksit ya da tantalum oksit hidrojen tarafından indirgenmez ve dolayısıyla ne klorlanır ne de çözülür; ve bunun ardından platin grubu metallerden tam ayrım mümkündür. Elektrot maddesinin bir kısmı asit içerisinde çözünebilir. Bu durumda, kullanılan asite amonyak ilave ederek nötrleştirme vasıtasıyla platin
25 grubu metalinin amonyum tuzu olarak çöktürülmesi ve ardından filtrasyonla ayrıştırma uygulanmasıyla geri kazanım hemen hemen bütünüyle mümkündür. Geri kazanım gerek başlangıç evresinde ayrı

olarak oksit çökeltisinden, gerekse çökelti filtrasyonu yoluyla amonyak işleminden sonra oksit çökeltisi ile aynı anda yürütülebilir.

- 5 Belgenin devamında, mevcut buluş somut olarak örnek ve karşılaştırma örneği ile açıklanmaktadır ancak mevcut buluş bu örneklerle sınırlı değildir.

Örnek

- 10 Titanyum plakanın yüzeyi demir taşı (120'lik) ile kuru püskürtme işlemine ve ardından 10 dakika boyunca 90 derece santigratta kütlece sulu bir %20'lik sülfürik asit çözeltisi içerisinde asitli temizleme işlemine tabi tutularak elektrot tabanı temizleme prosesinden geçirildi. Temizlenen elektrot tabanı, saf titanyum malzemeye püskürtmeli kaplama sağlayacak şekilde bir arklı iyon kaplama cihazına monte edilir. Kaplama koşulları şu şekildedir:

- 15 Hedef: Titanyum disk (Arka yüzey suyla soğutulmuştur.)

Vakum derecesi: $3,0 \times 10^{-1}$ Torr (Ar gazı ikamesi yapıldı)

Uygulana Güç: 25V-150A

Taban sıcaklığı: 150 derece santigrat (püskürtme anında)

Süre: 35 dakika

- 20 Kaplama kalınlığı: 2 mikron

Püskürtmeli kaplamadan sonra yapılan X ışını difraksiyonu, taban kitlesine ait keskin bir kristal pik ve püskürtmeli kaplamaya ait geniş bir patern sergilemekte olup kaplamanın amorf olduğuna işaret etmektedir.

5

Kütlece %35'lik bir hidroklorik asit çözeltisi içerisinde iridyum tetraklorür ve tantalum pentaklorür çözülerek hazırlanan kaplama çözeltisi bir fırça kullanılarak, püskürtmeli kaplama işleminden geçirilmiş tabana uygulanır ve ardından kurutma yapılır. Taban, bir hava sirkülasyonlu elektrikli fırın içerisinde 20 dakika boyunca 550 derece santigratta ısı ayrışma kaplamasıyla işleminden geçirilerek iridyum oksit ve tantalum oksit içeren katı çözeltide bir elektrot kaplama tabakası oluşturulur. Kaplama miktarı, fırça başına kaplama kalınlığı iridyum metali olarak fırça başına yaklaşık $1,0 \text{ g/m}^2$ olacak şekilde belirtilir. Kaplama-piştirme işlemi 12 kez tekrar edildi. Bu şekilde hazırlanan kullanılmamış elektroliz elektrodu 30mm x 30mm ölçülerinde kesildi ve bir numune olarak oluşturuldu (belgenin devamında "Numune" olarak ifade edilmektedir).

10

15

◆Kıvamlaştırıcı ihtiva eden alkali işlem çözeltisinin hazırlanması

Kıvamlaştırıcı olarak XAG ve CMC seçildi ve saf su içerisinde kütlece her %1 için bunu çözen hal gözlemlendi ve tercih edilen bir konsantrasyon aralığı olarak teyit edildi.

20

Gözlemler sonucunda, kıvamlaştırıcının kütlece %1,0 veya daha az oranda kullanılmasının tercih edilir olduğu değerlendirildi. Bu değer kütlece %1,0'i aşarsa XAG çamur beyazı rengini alır ve

25

jelleşmiş halde bırakıldığında karıştırılması zorlaşır. Öte yandan, CMS, su berraklığında ve biraz kıvamlı halde kalmayı sürdürür ve daha yüksek bir konsantrasyonun mümkün olduğu görülür, ancak her ikisi için de, kütlece %1,0 veya üzeri bir değer optimal konsantrasyon olarak değerlendirilir.

Saf su içerisinde kütlece %1,0'dan daha az olan önceden belirlenmiş bir miktardaki yukarıdaki kıvamlaştırıcıya sahip olunduktan sonra, NaOH-KOH kütlece %50 olacak şekilde çözüldü. Daha sonra, kıvamlaştırıcı ihtiva eden alkali işlem çözeltisi aşağıdaki konsantrasyonda hazırlandı.

- A) Kütlece %0,2 XAG eklenmiş alkali işlem çözeltisi
- B) Kütlece %0,5 XAG eklenmiş alkali işlem çözeltisi
- C) Kütlece %0,1 CMC eklenmiş alkali işlem çözeltisi
- D) Kütlece %0,2 CMC eklenmiş alkali işlem çözeltisi
- E) Kütlece %0,4 CMC eklenmiş alkali işlem çözeltisi
- F) Kütlece %0,5 CMC eklenmiş alkali işlem çözeltisi

Durum A)'daki kütlece %0,2 XAG eklentili alkali işlem çözeltisi aşağıdaki şekilde hazırlandı. İlk olarak 0,2g XAG 49,8g su içerisinde çözüldü ve kütlece %0,4'lük XAG sulu çözeltisi hazırlandı. Ardından, 25g NaOH ve 25g KOH kütlece %0,4'lük XAG sulu çözeltisi içerisinde çözüldü ve içerisine kütlece %0,2 XAG dahil edilmiş kütlece %50 NaOH-KOH alkali işlem çözeltilerinden 100g hazırlandı.

Durum B)'deki XAG eklentili alkali işlem çözeltisi ve durum C), D), E) ve F)'deki CMC eklentili alkali işlem çözeltileri benzer şekilde hazırlandı.

Yüzeyden ayırma prosesi

- 5 Numune, yukarıda belirtilen kıvamlaştırıcı ihtiva eden alkali işlem çözeltisi içerisine daldırıldıktan sonra, numune, kaplama yüzeyi aşağı bakacak şekilde bir potaya yerleştirildi.

Numune 30 dakika boyunca 360 derece santigratta pişirildi ve
10 kaplama, hidroklorik asit işlemiyle yüzeyden ayrıldı.

Yüzeyden ayırma işlemi, işlemin tekrarnalabilirliğini incelemek için iki kez tekrar edildi.

◇Yüzeyden ayırma işleminin sonuçları

- 15 İnceleme için kullanılan alkali işlem çözeltisinin durumu ve yapışma durumu Tablo 1'de verilmiştir.

Alkali işlem çözeltisinin durumu aşağıda belirtilmiştir:

○: Hazırlama aşaması kolay ve stabilite iyi düzeyde.

- 20 Δ: İyi değil. (Δ'nın nedeni için yorum sütununu inceleyiniz.)

Bir kıvamlaştırıcı içermemiş olan işlem çözeltisinin yapışma miktarı 1 olarak belirlenmiş ve her işleme çözeltisinin yapışma durumu oransal olarak gösterilmiştir.

[Tablo 1] Alkali işlem çözeltisinin hali ve yapışma durumu

Kıvamlaştırıcı içeriği	Çözelti hali	Çözeltinin yapışma durumu	Yorumlar
A) Kütlece %0,2 XAG	○	1,5	
B) Kütlece %0,5 XAG	Δ	3	Kendi haline bırakıldığında jelleşiyor.
C) Kütlece %0,1 CMC	○	1	Hafif koyu halde
D) Kütlece %0,2 CMC	○	2	
E) Kütlece %0,4 CMC	○	2	
F) Kütlece %0,5 CMC	Δ	3	Alkali ilavesi esnasında jelleşebilir.
G) Kıvamlaştırıcı yok	○	1	

Kıvamlaştırıcı ilavesinin kütlece %0,2 veya daha fazla olması durumunda, kıvamlaştırıcının daldırma sıvısının adezyon miktarı üzerindeki etkisinin, kıvamlaştırıcı ihtiva etmeyen geleneksel yöntemden daha yüksek olduğu ispatlandı. Bu esnada, C)'deki kütlece %0,1'lik durumda, işlem çözeltisinin adezyon miktarı 1'di, adezyon miktarında artış görülmedi.

Yüzeyden ayrılma derecesi, adezyon miktarını arttırmış olan yaklaşık A, B, D, E ve F olarak ve kıvamlaştırıcı ihtiva etmeyen geleneksel alkali işlem çözeltisi olan yaklaşık G (karşılaştırma örneği) olarak değerlendirildi. Sonuçlar Tablo 2'de gösterilmektedir.

Yüzeyden ayrılma derecesi şu şekilde değerlendirilir:

× : Yüzeyden ayrılma olmaksızın kaplama hemen hemen bütünüyle kaldı

○: Kaplama kısmen kaldı

⊙: Kaplama tamamen yüzeyden ayrıldı

5 [Tablo 2] Yüzeyden ayrılma derecesinin değerlendirilmesi

Kıvamlaştırıcı içeriği	Yüzeyden ayrılma derecesi	Resimli imaj
A) Kütlece %0,2 XAG	○	Bkz:Şekil 1.
B) Kütlece %0,5 XAG	⊙	Bkz:Şekil 2.
D) Kütlece %0,2 CMC	○	Bkz:Şekil 3.
E) Kütlece %0,4 CMC	⊙	Bkz:Şekil 4.
F) Kütlece %0,5 CMC	⊙	Bkz:Şekil 5.
G) Kıvamlaştırıcı yok	×	Bkz:Şekil 6.

Alkali sıvının adezyon miktarının eskiye kıyasla arttığı tüm numunelerde (A, B, D, E, F) yukarıda belirtilen imajda yüzeyden ayrılma derecesinde artış görüldüğünden, kıvamlaştırıcı ilavesinin bir etkisi olduğu teyit edildi. Bunun aksine, kaplama yüzeyden ayrılmadı ve kıvamlaştırıcı ihtiva etmeyen geleneksel alkali işlem çözeltisinde G) hemen hemen bütünüyle kaldı.

Bunlar arasında, kaplama B, E ve F'de bütünüyle yüzeyden ayrıldı ve işlemin tekrar edilebilir olduğu teyit edildi. Alkali işlem çözeltisinin hali değerlendirildiğinde E durumunun en iyi olduğu sonucuna varıldı.

Yukarıda belirtilen sonuçlardan hareketle, mevcut buluşta, kıvamlaştırıcı dozunun kütlece %0,2 veya daha fazla olarak kontrol

edilmesinin yüzeyden ayırma etkisini arttırabildiği ve ayrıca kıvamlaştırıcı ilavesinin kütlece %0,4 veya daha fazla olarak kontrol edilmesinin yüzeyden bütünüyle ayrılma etkisi sağlayabildiği anlaşılmıştır.

5 **Endüstriyel uygulanabilirlik**

Mevcut buluş endüstriyel alanlarda uygulanabilir, ağırlıklı olarak titanyumdan imal edilmiş elektrot tabanlarının kullanıldığı çözünmez metal elektrottan, yüzey kaplama tabakasını ve bunun yanı sıra titanyumdan imal edilmiş elektrot tabanını oluşturan metalleri ve/veya 10 asal, nadir metallere ait metal oksitleri herhangi bir deformasyon olmadan geri kazanabilir ve geri dönüştürebilir.

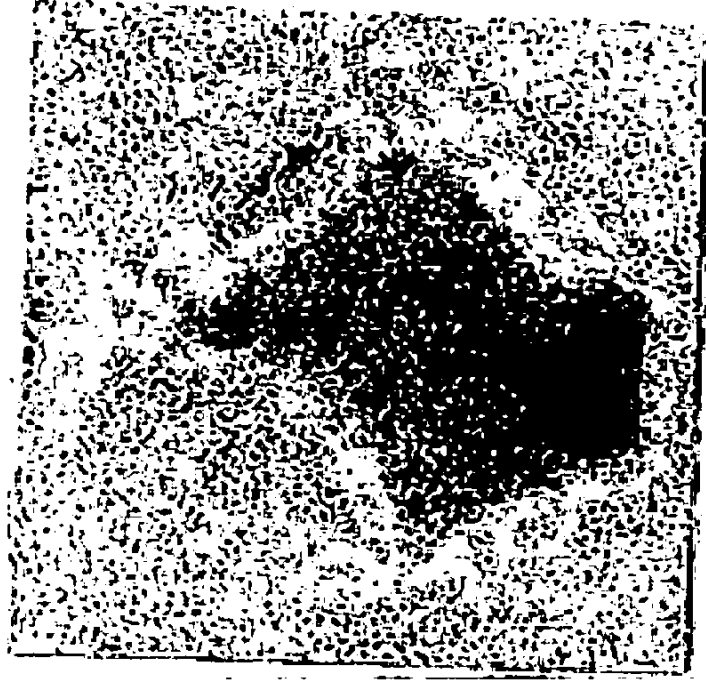
TARİFNAME İÇERİSİNDE ATIF YAPILAN REFERANSLAR

Başvuru sahibi tarafından atıf yapılan referanslara ilişkin bu liste, yalnızca okuyucunun yardımı içindir ve Avrupa Patent Belgesinin bir kısmını oluşturmaz. Her ne kadar referansların derlenmesine büyük önem verilmiş olsa da, hatalar veya eksiklikler engellenememektedir ve EPO bu bağlamda hiçbir sorumluluk kabul etmemektedir.

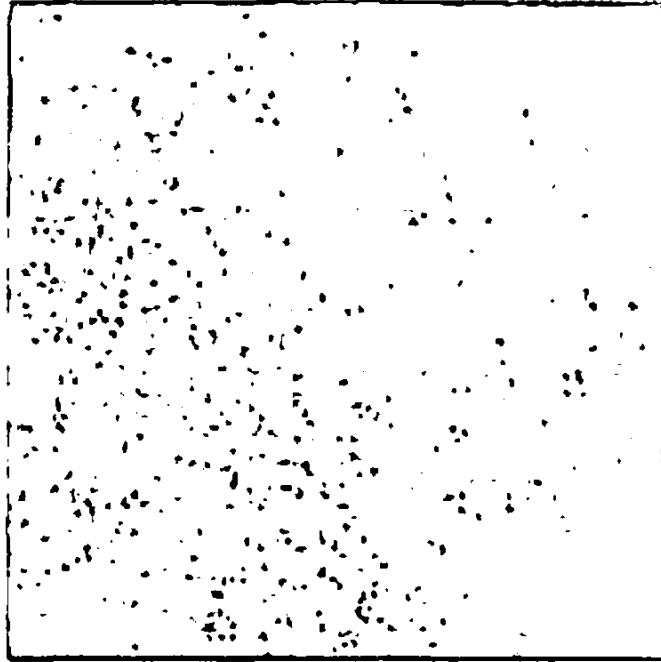
Tarifname içerisinde atıfta bulunulan patent dökümanları:

- JP 59123730 A [0016]
- JP 2002088494 A [0016]
- JP 2002212650 A [0016]
- JP 2002194581 A [0016]
- JP 2001294948 A [0016]
- JP 2001303141 A [0016]
- JP 2008081837 A [0016]

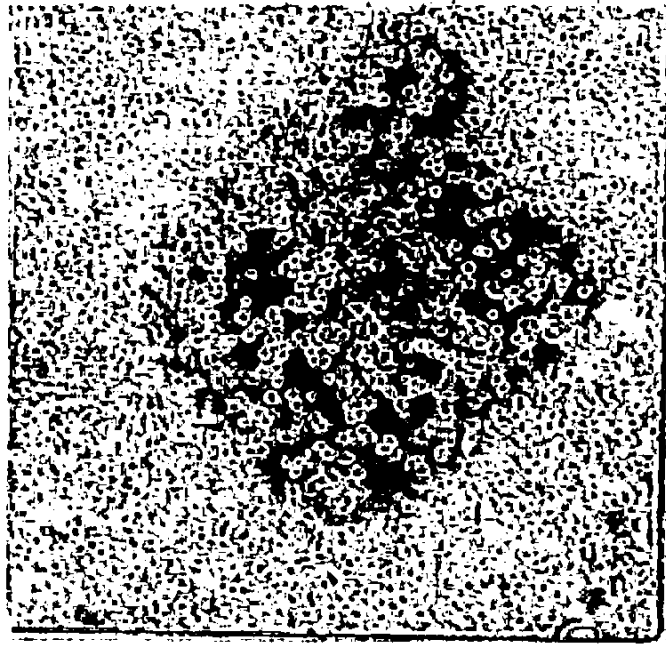
[ŞEKİL 1]



[ŞEKİL 2]



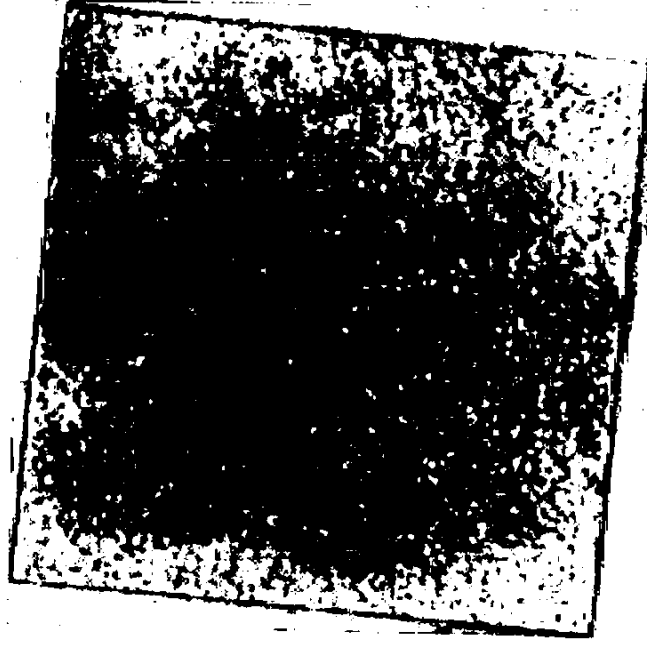
[ŞEKİL 3]



[ŞEKİL 4]



[ŞEKİL 5]



[ŞEKİL 6]

