

1. Giriş .....	2
2. Cürüfler .....	3
2.1. Cüruf- Metal Reaksiyonları .....	6
3. Mat İzabesi (mat ergitme) .....	8
3.1. Bakır – Demir Matları .....	9
Tablo 1. Endüstriyel matların bileşim sınırlarına örnekler .....	10
3.1.1. Sıvı Mat ve Cüruf Arasındaki Denge .....	12
3.1.2. Mat, Cüruf, Katı Manyetit ve Atmosfer Arasındaki Denge .....	14
3.1.3. Manyetit Sorunu .....	15
3.1.4. Cüruf İçindeki Bakır Kayıpları .....	16
3.2. Cu-Ni Matı .....	18
3.3. Bakır Ergitmenin Endüstriyel Uygulamaları .....	20
3.3.1. Düşey Fırınlarda Mat Üretimi .....	21
3.3.3. Reverber Fırınlarda Mat Üretimi .....	22
3.3.3.1. Şarj .....	24
3.3.4. Elektrikli Fırınlarda Mat Üretimi .....	26
3.3.5. Flash veya Otojen İzabe .....	27
3.3.6. Sürekli Bakır Ergitme .....	29
3.4. Diğer Mat Ergitme Süreçleri .....	32
4. Yüksek Fırınlarda İzabe .....	34
4.1. Kurşun Üretimi .....	34
4.1.1. Kurşun Yüksek Fırını .....	35
4.1.2. Kurşun İzabesinin Endüstriyel Uygulaması .....	37
4.1.2.1. ISP süreci (Imperial Smelting Proccess) .....	41
4.2. Ham (Pik) Demir Üretimi .....	43
4.2.1. Demir Yüksek Fırınının Kimyası .....	48
4.2.2. Yüksek Fırın İşlemlerindeki Gelişmeler .....	52
5. Mat Dönüştürme (Bakırın Konversitajı) .....	55
5.1. Bakır dönüştürmenin endüstriyel uygulaması .....	57

## PİROMETALURJİ III: İZABE VE KONVERSİTAJ

### 1. Giriş

Oksitlenme ve indirgenme süreçlerinin endüstriyel olarak en geniş uygulamaları metallerin izabesidir. İzabe işlemi, oksitler veya sülfürlerin bir indirgeme reaktifi ile birlikte ergitilerek metalik elementlerin kazanılmasıdır. Bu süreçlerde sıvı fazın önemli oranda işlevi vardır ve birbiri içinde karışmayan (çözünmeyen) sıvı fazlar yardımıyla ayırma metalurji endüstrisinde sıkça uygulanan bir tekniktir. Sıvı/sıvı ayırımının etkili olabilmesi için sistem aşağıdaki malzeme özelliklerine sahip olmalıdır:

- Sıvı fazlar:
  - Düşük ergime sıcaklığı,
  - Birbiri içinde çözünürlüklerinin düşük olması,
  - Minör elementlerinin uygun dağılımı,
  - Yüksek yoğunluk farkı,
  - Düşük viskozite,
  - Yüksek arayüzey enerjisi,
  - Atılan/ kalan fazların düşük hacim oranı,
- Gaz fazı
  - Eriyik üzerinde kontrollü gaz atmosferi

Ayırma işlemlerinin başarısında aynı zamanda işlemlerin gerçekleştirildiği ünitenin tasarımı etkilidir ve şu özellikleri dikkate alınmalıdır:

- Şarjın yüklenme noktası,
- Sıvı fazların alınma noktaları,
- Sıvı metalin karıştırılma metodu,
- Sıvılar içindeki akış modeli,
- İşlem süresi,
- Banyo derinliği.

Herhangi bir sistemde, yeterli bir ayırım için gereksinimlerin tümünün ham şarj bileşenlerinin basitçe ergitilmesi yoluyla karşılanması olası değildir ve sürecin optimum işlemesi için sıvı metal kompozisyonunda bazı düzenlemelerin yapılması kaçınılmazdır.

İzabe işlemlerinde yüksek sıcaklıklarda örneğin ergimiş sülfürler (mat)-ergimiş oksitler (cüruf), ergimiş metal-cüruf ve ergimiş tuzlar-metaller gibi birbirine karışmayan sıvı fazlar kullanılarak ayırma gerçekleştirilir. İzabe işlemiyle saf olmayan mat veya uygun miktarlarda Mn, Si, P, S vb. ile birlikte %5 kadar 'C' içeren sıvı pik demir veya ham kurşun (kurşun bulyonu) gibi bir metal üretilebilir. Metalik Cu veya çelik gibi daha saf metalik ürün üretimi için "dönüştürme" veya "konversitaj" olarak isimlendirilen oksitleme sürecinde daha fazla ayırma ve arıtma işlemleri gerçekleştirilir.

İzabe yukarıda belirtildiği gibi esas olarak bir ergitme işlemidir, burada şarj ergitilerek metal veya mat ve cüruf içeren iki sıvı tabaka oluşturulur.

## 2. Cüruflar

Cüruf, metalurjik işlemler sırasında şarj bileşenlerinin refrakter malzemeler veya cüruf yapıcılarla etkileşimi ile ortaya çıkan ürünlerin ergimesi veya doğrudan şarj bileşenlerinin ergimesi sonucu oluşan malzemedir. Cürufun bileşimi oksit, silikat, borat, aluminat ve fosfatlardan oluşur. Bazı cüruflar sülfürler ve karbürleri de içerebilir. Empuritelere oluşan cürufta toplanırken bu yolla metal kalitesi ayarlanmış olur. Ancak bazı durumlarda bunun terside geçerlidir. Örneğin, boya maddesi olarak kullanılan  $TiO_2$ , ilmenit'ten ( $FeO.TiO_2$ ) üretimi sırasında cürufta toplanır.

Cüruf özelliklerinin verim ve kapasite üzerindeki etkisi önemlidir. Bu nedenle cüruf özelliğini iyileştirmek amacıyla dışarıdan değişik cins ve miktarda cüruf yapıcılar ilave edilir. Artık mineralleri ile etkileşerek akışkan bir cüruf oluşturmak için ilave edilen cüruf yapıcıların şu özelliklere sahip olması istenir:

- düşük maliyet,
- düşük ergitme sıcaklığı,
- düşük viskozite, yüksek akışkanlık,
- refrakterlerle düşük etkileşim, metal içinde düşük çözünürlük veya karışmazlık
- iyi bir ayırımın sağlanması için düşük yoğunluk.

Artık mineralleri genellikle silisli olup, demir-çelik imalatında cüruf yapıcı olarak kireç ile magnezya ve bakır izabesinde silikatlar kullanılmaktadır. Kireç, fluospar, kuvars ve demir oksit cürufun ergime noktasını düşürür ve akışkanlığını artırır.

“Cüruf-metal reaksiyonları” ile gang ve empurite bileşenlerini bünyesinde toplaması yanı sıra, cürufun izabe işlemlerinde önemli başka görevleri de vardır. Bunlar;

- 1) Alttaki sıvı metal fazını fırın atmosferinin ve yanma ürünlerinin etkisinden korumak,
- 2) Metalik fazın soğumasını önlemenin yanı sıra üzerinde bulunan bir alevden metal fazına ısı iletimi sağlamak,
- 3) Özel veya hacim artırıcı ilaveler yapılarak arıtma seviyesinin kontrol altında tutulmasını sağlamak.

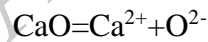
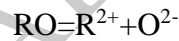
Cüruf oluşumu genellikle endotermik reaksiyonlarla olmaktadır, dolayısıyla cüruf hacmi arttıkça,

- Daha fazla ısı girişi gerektirir ve dolayısıyla yakıt gideri artar,
- Cüruf içinde tutulan metal miktarı ve sonucunda metal kaybı artar,
- Metal verimi düşer,
- Fırından sıvı metale ısı iletim hızı azalır.

Reaksiyon hızı ile ilgili olarak cüruf-metal ara yüzey alanı ve ısılatılabilirlik veya ara yüzey enerjisi de önemlidir.

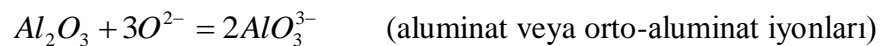
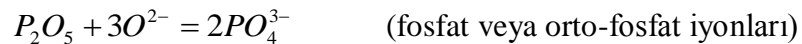
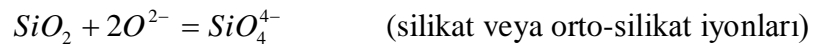
Cüruflar sıvı halde iyonik yapıdadır, dolayısıyla cürufu oluşturan oksitler katyon ve anyonlar halinde bulunur. Bu oksitler iki önemli grupta incelenebilir:

- a) Bazik oksitler: Cürufa  $O^{2-}$  iyonları veren bazik oksitler (RO), örneğin CaO, FeO, MgO,  $Ca_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  aşağıdaki gibi iyonize olur,

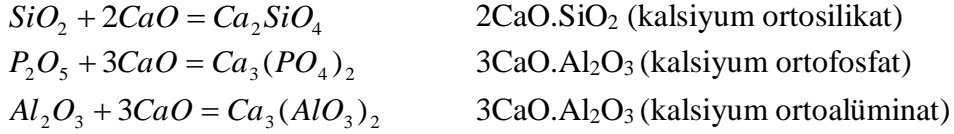


- b) Asidik oksitler:  $O^{2-}$  iyonları kabul eden  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $Al_2O_3$  bu gruba örnek verilebilir.

Oksijen anyonları ile etkileşerek karmaşık katyonlar oluştururlar.



Dikkat edilirse yukarıdaki reaksiyonlarda 1 mol  $SiO_2$  2 mol bazik oksit ile; 1 mol  $Al_2O_3$  ve  $P_2O_5$  ise 3 mol bazik oksit ile nötrale olmaktadır. Bu şekilde oluşmuş nötral cürufun artık ne asidik ne de bazik özeliği vardır. Bu tür bazı cüruflar için oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir;



Bazik karakterli bir cüruf nötral bir ortobileşikten daha fazla bazik oksit içerir. Bu nedenle, bazik bir cüruf fazlalık  $\text{O}^{2-}$  iyonlarına, asidik bir cüruf ise fazlalık  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  veya  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'e sahiptir. Tipik bir bazik cüruf için  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , asidik cüruf için ise  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  örnekleri verilebilir.

Bazik bir cüruf oluştururken, şarj malzemesi içinde silisten ( $\text{SiO}_2$ ) başka asidik oksitlerin de bulunabileceği dikkate alınmalı ve bunların da nötralize olabileceği kadar oksijen iyonu, ilave bazik oksitler verilerek sağlanmalıdır.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ve  $\text{PbO}$  türü oksitlerin bazik cüruf bünyesinde asidik, asidik cüruf içerisinde de bazik (amfoterik) davranışı gösterdiği bilinmelidir.

Cüruf sınıflandırmasında baziklik kavramı çok kullanılır. Baziklik derecesinin hesabında çeşitli yollar varsa da, en çok aşağıdaki formül kullanılmaktadır:

$$B = \frac{RO - 3(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ molsayısı} + \text{P}_2\text{O}_5 \text{ molsayısı})}{2(\text{SiO}_2 \text{ molsayısı})}$$

$$\text{Bazikliknumarası (V - ratio)} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}, \text{ veya } \frac{\text{CaO} - 4\text{P}_2\text{O}_5}{\text{SiO}_2} \text{ veya } \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

Burada, B baziklik derecesi, RO ise bazikoksit mol sayısını temsil etmektedir. Böyle bir işlemde,

B = 1 ise cüruf nötral

B < 1 ise cüruf asidik

B > 1 ise cüruf bazik karakter taşımaktadır.

Bir metalin üretimi veya arıtılmasında hep aynı bileşimdeki malzemeler ile çalışıyorsa ve hep belli aralıkta alaşım üretiyorsa cürufun bazikliğini hesaplamak için her an cüruf bileşiminin belirlenmesine gerek yoktur. Bu durumda, bazik oksitin ağırlık yüzdesinin asit oksitlerin ağırlık yüzdesine oranı veya daha pratik olan, CaO in ağırlık yüzdesinin  $\text{SiO}_2$  nin ağırlık yüzdesine oranı bu iş için yeterlidir.

Genellikle bir asit cüruf bir bazik cüruftan daha az akışkandır. Bazen  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  oranı bir V (viskozite) oranı olarak kabul edilmektedir. Asidik cüruflar daha az akışkan olmakla beraber,

ergime ve oluřum sıcaklıkları dūřuktur. Buna karřın bazık cūruflar daha akıcıdır, oluřum sıcaklıkları daha yūksel ve fırın tuęlaları üzerindeki korozyon etkisi daha fazladır. Būtin cūrufların oluřum sıcaklıkları, oluřup katılařmıř olan aynı cūrufun ergime sıcaklıęından yaklařık 100-300<sup>0</sup>C daha yūksektir. Bu nedenle izabe sırasında řarja ilave edilen bir miktar eski cūruf, řarjdaki cūruf yapıcı oksitleri daha dūřuk sıcaklıkta būnyesinde ergitebilmektedir.

Sıcaklıęın bazık ve asit cūruflar üzerindeki etkisi farklıdır. Bazık cūrufların viskozitesi sıcaklıęın azalması ile belirsiz derecede artarken, yūksel silikalı cūruflarınkı būyūk oranda artmaktadır.

Metal ve refrakterlerin cūruf tarafından ıslatılarak bozulmasında önemli olan yūzey gerilimi, silikat oranı arttıķa dūřmektedir. Aynı řekilde kireç, demir oksit, alūmina ilavesi yūzey gerilimini yūkseltirken; borik asit, kalsiyum sūlfür ve fosforoksit ilavesi dūřürmektedir. Sıcaklıęın artıřı yūzey gerilimini dūřürmektedir.

İzabede kullanılan başlıca cūruf yapıcılar şunlardır;

**Silis (SiO<sub>2</sub>):** Özellikle bakır ve kurřun ergitme iřlemlerinde cevherdeki demiroksit ve kalsiyumoksiti cūrufa geçirmede kullanılır.

**Demir-oksitler (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>):** Genellikle kurřun cevherlerinin ergitilmesinde kükürdü ve çinkoyu cūrufa geçirmek için kullanılır.

**Mangan oksitler (MnO):** Özellikle demir yūksel fırınında kükürdü bağlamak için kullanılır.

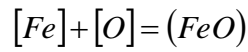
**Kalker (CaCO<sub>3</sub>):** Demir, kurşun ve bakır cevherlerinin izabesinde cūrufa akıcı özellik vermek için kullanılır.

## 2.1. Cūruf- Metal Reaksiyonları

İzabe ve arıtma iřlemlerinde temizlenmesi gereken her empüritenin cūruf yapıcılarda olduęu gibi asidik veya bazık bir özellięi vardır. Bazık karakterli bir empürite ancak asidik, asidik karakterli bir empürite ise ancak bazık bir cūruf būnyesine alınabilir. Bu nedenle asidik yapıdaki empüriteler için bazık, bazık yapıdaki empüriteler içinse asidik özellikte bir cūruf oluřturulmak zorundadır. Asidik, bazık ve nōtral cūruflar aynı zamanda metal banyosunu oksitleyebilir veya indirgeyebilir. Oksidasyon cūrufu, metal banyosuna atomik oksijen transferi saęlayarak seçimli bir oksidasyonla arıtılmasını saęlar. Bunu gerçekteřirmek için

cürufa oksitler ilave edilir; bu oksitler cüruf-metal arayüzeyinde oksijen atomunu serbest bırakarak sıvı metale geçmesini sağlar. Çelik yapımında banyoya demir cevherinin ilavesi bu amaçla yapılmaktadır. Bakır ve çeliğin arıtılmasında banyoya verilen oksijen önce bir miktar bakır veya demiri okside eder ve sonra bu oksitler cüruf-metal arayüzeyinde parçalanarak banyoya oksijen atomu temin eder.

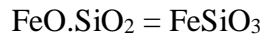
Cürufun başlıca görevi istenmeyen empüritelere metal fazından ayırt etmek olduğu için empüritenin cüruf içindeki aktivitesinin, söz konusu empüritenin (geri bir reaksiyonla) tekrar metalik faza geçmeyecek derecede düşük olması gerekmektedir. Bu olay, bakır banyosundaki demirin FeO şeklinde cürufa geçmesi örneği ile aşağıda verilmiştir.



Burada, bakır içindeki elementler [ ], cüruf içindeki bileşik ise ( ) parantezi ile gösterilmiştir. Söz konusu reaksiyona ait denge sabiti, K değeri

$$K = \frac{a_{FeO}}{a_{Fe} \cdot a_O}$$

şeklindedir. FeO bazik oksit olduğundan, asidik bir cüruf oluşturulmak zorundadır. Yani



FeO in SiO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmesi ise ortamda serbest FeO miktarının azalmasına, dolayısıyla, FeO in cüruf içindeki aktivitesinin (a<sub>FeO</sub>) düşmesine neden olacaktır. Yukarıda verilen denge sabiti eşitliği dikkate alındığında, şayet oksijenin aktivitesi (oksijen miktarı) sabit tutulursa, bakır banyosundaki a<sub>Fe</sub> nin de düşmesi gerekmektedir; bu ise demirin cürufa geçmesi demektir. Aynı sonuç söz konusu reaksiyona ait serbest enerji değişimi dikkate alınarak ta çıkartılabilir:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{FeO}}{a_{Fe} \cdot a_O}$$

Bu denklemde sabit bir oksijen aktivitesi için cüruftaki FeO aktivitesinin düşmesi durumunda 'ln' terimi kademeli olarak düşecek ve bu terime bağlı olan oran 1'in altına düştüğünde negatif olacaktır. Bu ise arıtma reaksiyonuna ait olan ΔG nin daha büyük negatif değer alması, yani söz konusu reaksiyonun sağ yöne ilerlemesinin kuvvetlenmesi demektir.

Yukarıdaki örnekte, şayet SiO<sub>2</sub> yerine bazik karakterli olan CaO kullanılsaydı, FeO ile CaO arasında herhangi bir reaksiyon olmayacağı için, oksidasyonun ilerlemesi ile (cürufa FeO

eklenmesi) cüruftaki FeO aktivitesi artacaktır. Bu durumda ise  $\frac{a_{FeO}}{a_{Fe} \cdot a_O}$  değerinin denge sabitini aşacak seviyeye gelmesi nedeniyle arıtma reaksiyonu denge şartının yerine gelmesi yönünde tersine dönecektir.

Arıtma sürecinde, cüruf bileşimi, prosesin kinetiğine yardımcı olmak üzere iyi bir akışkanlığı temin edecek yönde seçilmelidir. Sıcaklığın artması akışkanlığı artırsa da yakıt tüketimi ve ekonomikliği olumsuz etkilemesi nedeniyle her zaman tercih edilmez. Elektrocüruf ve oksijen rafinasyonları dışındaki arıtma işlemlerinde sıcaklık 1700°C nin altındadır.

İndirgeyici bir cürufta ise banyoya oksijen transferi olayı yoktur. Bunun yerine cürufa indirgeyici olarak karbon ilave edilmektedir. Örneğin çelik banyosundaki kükürdün temizlenmesi için bazik cüruf ortamına antrasit ilave edilmektedir. Bu işlem sırasında ortamdaki CaO yardımıyla oluşan CaC<sub>2</sub> üstün bir kükürt temizleme özelliği göstermektedir.

### Örnek 1:

Bileşimi, ağırlık yüzdesi olarak %44 SiO<sub>2</sub>, %36 FeO ve %20 CaO olan bir cürufun asitlik derecesi şöyle hesaplanır.

100g cüruf

$$44 \text{ g SiO}_2 \times \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{60 \text{ g SiO}_2} = 0,73 \text{ mol SiO}_2 \times \frac{2 \text{ atom O}}{1 \text{ mol SiO}_2} = 1,46 \text{ Atom-gr O}$$

$$36 \text{ g FeO} \times \frac{1 \text{ mol FeO}}{72 \text{ g FeO}} = 0,50 \text{ mol FeO} \times \frac{1 \text{ atom O}}{1 \text{ mol FeO}} = 0,50 \text{ Atom-gr O}$$

$$20 \text{ g CaO} \times \frac{1 \text{ mol CaO}}{56 \text{ g CaO}} = 0,36 \text{ mol CaO} \times \frac{1 \text{ atom O}}{1 \text{ mol CaO}} = 0,36 \text{ Atom-gr O}$$

$$A.D = 1,46 / (0,50 + 0,36) = 1,46 / 0,86 = 1,7 \text{ (Bisilikat)}$$

### 3. Mat İzabesi (mat ergitme)

Mat terimi ile genellikle az miktarda bazı oksitler içeren ergimiş karışık ağır metal sülfürler anlaşılmaktadır. En büyük endüstriyel önemi olan matlar sülfürlü cevherlerden Cu üretimi sırasında bir ara ürün olan Cu-Fe matının ana bileşenleri Cu<sub>2</sub>S-FeS olup, ardından Cu-Ni matı (Cu<sub>2</sub>S, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> ve FeS) gelmektedir. Nikel matları esas olarak Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> ve FeS içermektedir. Bunun yanı sıra sülfürlü kurşun cevherlerinin işlenmesinde mevcut bakırın kazanılması



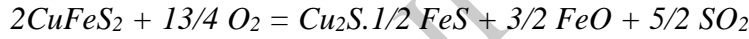
amacıyla ara ürün olarak elde edilen kurşun matının bileşimi  $Cu_2S-PbS-FeS$  karışımından oluşmaktadır (Tablo 1).

Mat ergitmenin bir üstünlüğü matın göreceli düşük ergime noktasıdır. Bu karışık sülfürlü cevherlerin daha düşük sıcaklıklarda ergitilmesini olanaklı hale getirmektedir. Örneğin eşit miktarda Cu ve Fe sülfür içeren mat  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında ergirken, aynı metallerin oluşturduğu bir alaşım  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'den daha yüksek sıcaklıkta ergir. Bu yakıt gereksinimini düşürmekte ve aynı zamanda ergimiş cürufları ayırmayı daha kolaylaştırmaktadır. Ayrıca bakırsülfür, herhangi bir indirgeme reaktifi kullanılmadan doğrudan metalik Cu elde etmek üzere işlenebilmektedir.

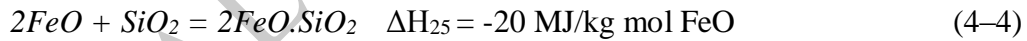
### 3.1. Bakır – Demir Matları

Bakır üretimi sırasında izabe işlemleri ile Cu-Fe-S konsantrelerinde bulunan S ve Fe oksitlenirken Cu bakımından zengin sülfürlü ayrı bir sıvı faz üretilir. Oksitleyici olarak hemen hemen daima  $O_2$  bakımından zengin hava kullanılır. Cu izabesi sırasında şarj içinde olası oksit, sülfür veya sülfat halinde bulunan Cu'nun tamamı  $Cu_2S$  haline dönüştürülür.

Fırın içinde oluşan örnek reaksiyonlar;



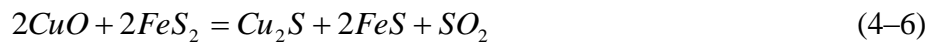
$$\Delta H_{25} = -450 \text{ MJ/kg mol } CuFeS_2 \quad (4-1)$$



Oksitleyici koşullar altında



Burada oluşan  $Cu_2O$  cüruf içinde çözünür ve Cu kaybına neden olabilir. Ancak,  $O_2$ 'nin ve S'ün Fe ile Cu'a olan ilgileri nedeniyle izabe işlemi sırasında;



**Tablo 1.** Endüstriyel matların bileşim sınırlarına örnekler**Bakır reverber matları:**

Cu	Fe	Zn	S	SiO <sub>2</sub>	Diğerleri
15,62	49,86	2,86	28,22	1,18	
25,08	41,64	5,73	22,31	1,26	2,10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,58CaO
30,00	38,02	2,56	23,85	1,24	
41,0	32,6	-	24,9	0,4	0,9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
48,00	24,3	-	25,4	0,1	0,6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
59,03	14,52	-	22,87	3,36	2,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,20CaO

**Ni-Fe matları:**

Fe	S	Ni
55,65	17,23	12–22
55,10	17,23	15–25

**Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Matları**

Fe	S	Ni
0,2–0,5	24,5	75
0,3	21	78

**Cu-Ni Matları**

Cu	Fe	S	Ni
3,5	56	24	8,2
4,5	48	25	7,2
4–5	-	-	8–9
	50	-	20–24 (Cu+Ni)
Co-As tipi	12	27	23
			4; Co 9; As5

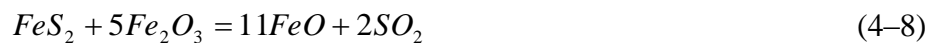
**Pb matları:**

Ag	Cu	Fe	Zn	S	Pb
—	7,38	44,73	4,73	24,32	13,72
0,105	1,59	41,31	11,55	22,23	11,12 4,79 0
—	43,50	12,30	3,60	19,20	16,0
0,32	10,4	47,6	-	22,0	18,0
0,02	4,85	57,0	6,50	16,80	8,0 As 3,0; Sb 1,0

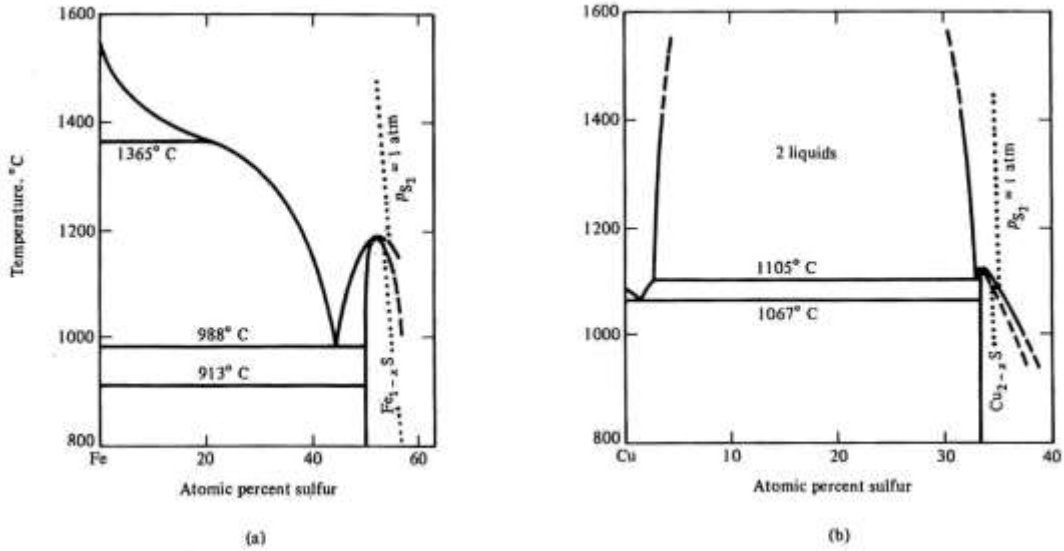
**Sn Matları:**

Cu	Fe	S	Sn
0,6	56,8	18,70	23,95
-	59,0	24	9,15
0,28	65,73	6,28	26,26

reaksiyonları oluşmaktadır. Bu arada mevcut Fe-sülfürlerin bir kısmı

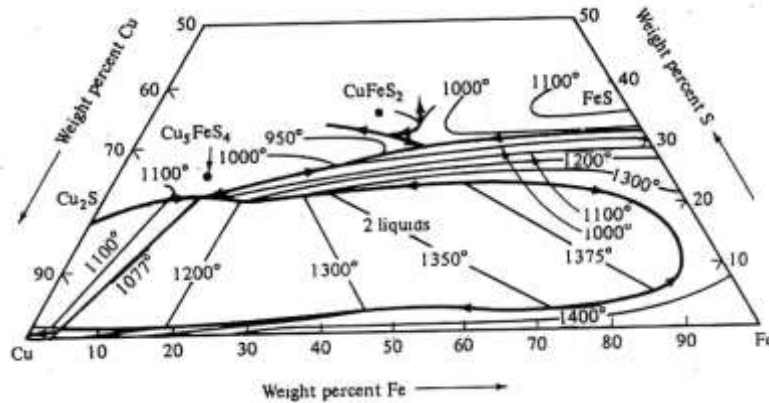


reaksiyonuna göre oksitlenmektedir. Bu nedenle Fe-Cu matları genellikle ikili  $FeS - Cu_2S$  karışımı olarak tanımlanır. Fe-S sisteminde Fe ile FeS arasında sıvı fazda tamamen karışabilirlik söz konusudur. Cu-S sisteminde karışmazlık (immiscibility) bölgeleri vardır, fakat ergimiş sülfürlü faz değişen miktarda kükürt içerir, (Şekil 1 a ve b).



Şekil 1. (a) Fe-S sisteminin bir kısmı, (b) Cu-S sisteminin bir kısmı

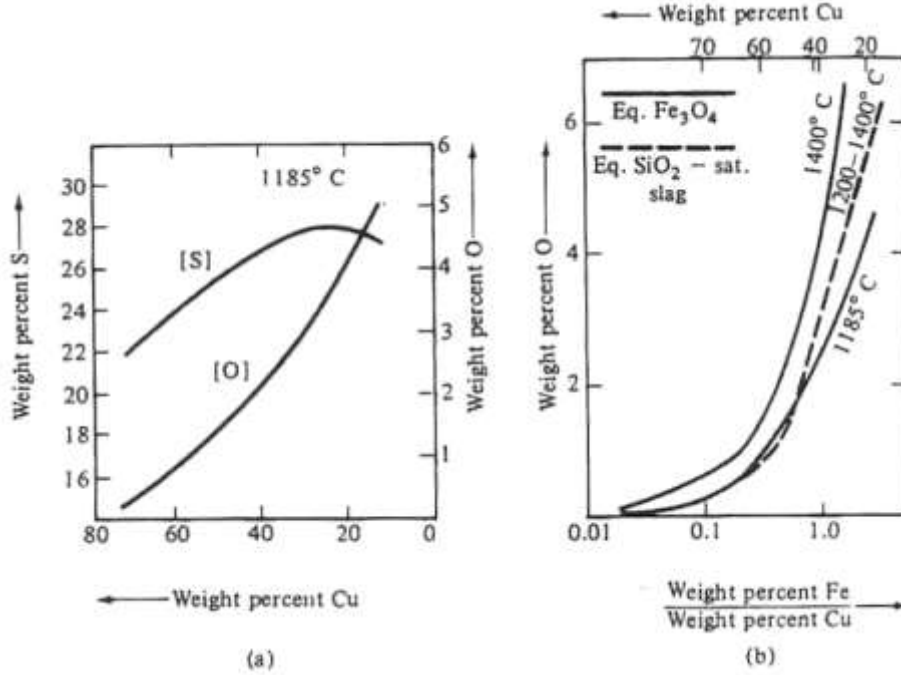
Şekil 2 üçlü Fe-Cu-S sisteminin bir kısmını göstermektedir. Sıvı fazların karışmazlık alanları Cu-S kenarından Fe-S kenarına kadar uzanmaktadır.



Şekil 2. Fe-Cu-S sisteminin likidüs kısmı

Fe, Cu ve S'ün yanında matlar değişen miktarlarda oksijen içerir. Bu durum, endüstriyel matlarda (Fe + Cu + S) toplamının ağırlıkça nadiren %95'i geçmesi nedeniyle kolayca anlaşılabilir. Mat içindeki oksijen miktarı Fe/Cu oranına, oksijen ve  $SO_2$  basınçlarına bağlıdır. Endüstriyel alanda birçok mat ergitme işlemi  $SO_2$  basıncının 0,1 ile 1 atm arasında

olduğu koşullar altında gerçekleştirilir. Bu koşullar altında artan oksijen basıncıyla eriyikte katı manyetitin ( $Fe_3O_4$ ) oluştuğu doyma sınırına kadar oksijen çözünür, (Şekil 3 a ve b).

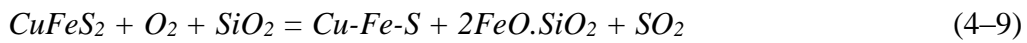


**Şekil 3.** (a) 1 atm  $SO_2$  ve manyetit ile doymuş mat içindeki O ve S miktarları, (b) demir silika cürufu (kesikli çizgi) ve manyetit (dolu çizgi) ile dengedeki mat içindeki oksijen miktarı

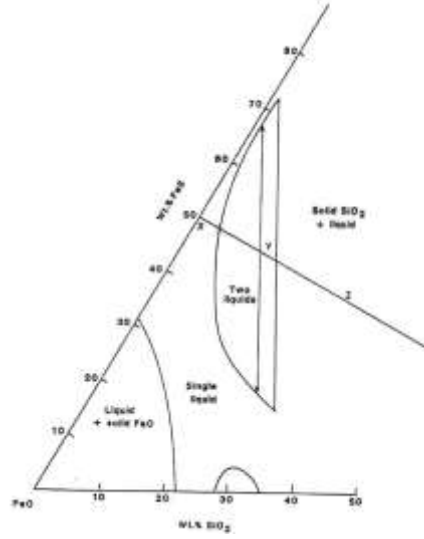
Şekil 3 (b)'den oksijen çözünürlüğünün artan sıcaklık kadar artan Fe/Cu oranı ile de kuvvetli şekilde arttığı anlaşılmaktadır. Aynı zamanda mat içindeki S miktarı %25 Cu civarında maksimuma ulaşmaktadır.

### 3.1.1. Sıvı Mat ve Cüruf Arasındaki Denge

Buraya kadar dördü Fe-Cu-S-O sisteminin mat içindeki davranışları incelenmiştir. Gerçekte, endüstriyel olarak mat eritmede  $SiO_2$  halinde bulunan ve FeO ile reaksiyona girerek cüruf oluşturan beşinci bir element Si vardır. Önemli miktarda diğer bazı oksitler içermesine karşın cüruf esas olarak kompleks silikattır ( $2FeO.SiO_2$ ). Mat izabesi sırasında cüruf oluşumu (4-9) reaksiyonu ile temsil edilebilir.



Bu cüruf aynı zamanda CaO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de içermektedir. Ayrıca cüruf bir miktar Cu kaybına neden olacak şekilde “Cu” ve “S” içerir. Mat içinde Si ve SiO<sub>2</sub> az miktarda çözünebilir. Mat bileşimi aynı zamanda mevcut cürufun bileşimine ve SO<sub>2</sub> basıncına bağlıdır. Düşük SiO<sub>2</sub> ve bakır içeriklerinde cüruf ve mat tamamen karışır. Burada ilk aşamada FeO ve FeS içeren bir eriyiği dikkate alırsak Şekil 4’den anlaşılacağı gibi 1200°C de %50 FeO ve %50 FeS içeren bir sıvı tamamen karışmıştır ve oksit ile sülfürlü bileşenler fiziksel olarak ayrılamaz. Ancak sisteme katı silikat (SiO<sub>2</sub>) ilave edilirse bu eriyik içinde çözünür ve sıvı fazının tüm kompozisyonu XZ doğrultusunda değişir. %5’ten daha fazla SiO<sub>2</sub> ilavesi, farklı kimyasal kompozisyonlara sahip iki sıvı fazın oluşumuna yol açmaktadır. Sistemde Cu-S bulunması durumunda iki eriyiğin kendiliğinden olan çözünebilirliğini azaltır, yani mat-cüruf ayrımını kolaylaştırır. Sonuç olarak, silika ilavesi Cu bakımından zengin sıvı sülfür fazı (mat) ve FeO ile SiO<sub>2</sub> bakımından zengin cüruf oluşumuna yol açar ve en iyi mat-cüruf ayrması SiO<sub>2</sub>’ye doymuş sistemlerde gerçekleştirilir.



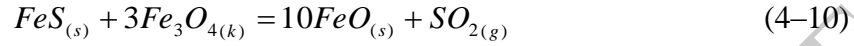
**Şekil 4.** FeO-FeS-SiO<sub>2</sub> sisteminin 1200 °C’de faz diyagramındaki silika nedeniyle oluşan sıvı/sıvı karışmazlık bölgesi

Mata Cu ilavesi aynı zamanda cürufun kükürt içeriğini de azaltır. Diğer taraftan küçük bir miktarda Cu cüruf içine gitmektedir. Bu nedenle (%45 FeO+ %43 SiO<sub>2</sub>+%10 CaO) bileşimine sahip tipik bir reverber cürufundaki kükürt miktarı Cu içermeyen matlarda %1,4 olup esas olarak bakır sülfürden oluşan bir mat için kükürt miktarının %0,1 seviyesine azaldığı bulunmuştur. Aynı aralıkta cüruftaki bakır miktarının sıfırdan %0,5’e arttığı bulunmuştur.

### 3.1.2. Mat, Cüruf, Katı Manyetit ve Atmosfer Arasındaki Denge

Manyetit ( $Fe_3O_4$ ) genellikle kalsine besleme malından (şarjdan) veya geri dönen konverter cürufundan kaynaklanır ve şarj içinde her zaman bulunmaktadır. Manyetit aynı zamanda FeO'in oksitlenmesiyle veya  $Fe_2O_3$ 'in kısmi indirgenmesiyle de oluşabilir.

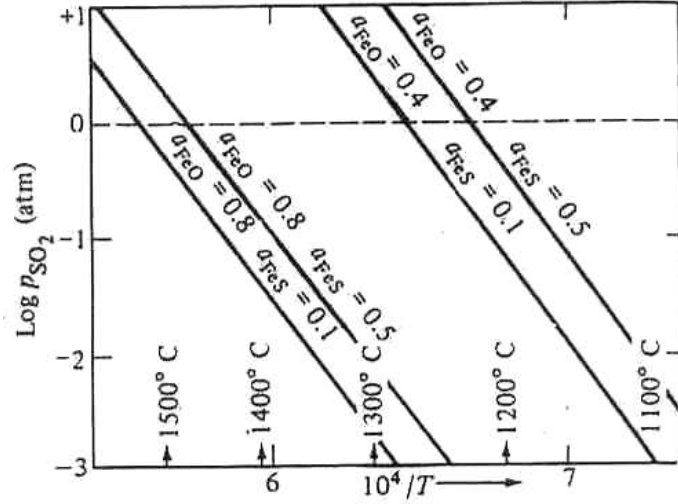
Denge



reaksiyonu ile verilir. (4-10) reaksiyonu dikkate alındığında:

1. Yüksek FeS aktiviteli matlarda katı manyetit, cüruf içinde çözünerek FeO haline dönüşecektir.
2. Denge ifadesinden, manyetitin cürufa geçmesi, cüruf içindeki FeO'in aktivitesinin düşük tutulmasıyla, başka bir ifadeyle asidik cüruf tarafından kuvvetle artırıldığı kanıtlanmaktadır.
3. Aynı zamanda reaksiyon endotermiktir ve yüksek sıcaklıkla teşvik edilmektedir.

Bu durum, farklı FeS ve FeO aktiviteleri için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplanan  $SO_2$  basınçlarının verildiği Şekil 5 incelenerek daha kolay anlaşılabilir. Hemen hemen silika bakımından doymuş cürufa karşılık gelen  $a_{FeO} = 0,4$  için  $1250^\circ C$ 'de  $P_{SO_2}$  1 atm'e ulaşırken,  $a_{FeO} = 0,8$  için  $1500^\circ C$  civarında sıcaklık gerekmektedir. 0,1 ile 0,5 arasındaki FeS aktivitesi için bu sıcaklıklar geçerlidir. Daha düşük FeS aktiviteleri, başka bir ifade ile çok yüksek tenörlü matlar için daha yüksek sıcaklıklar uygulanır. Bu nedenle, Bessemer konverterinde Fe-Cu matına oksijen üfleminin sonuna doğru karşılaşılan düşük FeS aktivitesi ve sıcaklık nedeniyle katı manyetit kararlı oksit haline gelir ve dolayısıyla Bessemer konverterinden elde edilen cüruf daima önemli miktarda manyetit kristalleri içerir. Bu cüruf tekrar mat ergitme aşamasına geri döndürüldüğünde (1) burada FeS aktivitesinin daha yüksek olması, (2) cürufta düşük FeO aktivitesi sağlamaya yetecek kadar silika ilave edilmesi ve (3) sıcaklığın yeterli olması koşullarıyla manyetit tekrar çözeltiye karışır.

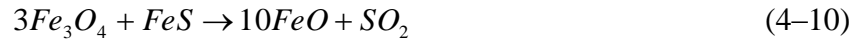


**Şekil 5.** Çeşitli aktivitelere sahip katı manyetit, sıvı mat ve cüruf arasındaki reaksiyonlar için denge  $SO_2$  basıncı

### 3.1.3. Manyetit Sorunu

Oksijen üflenmesi sırasında mat doymuş hale geldikten sonra oluşan manyetit seyreltik çözelti oluşturabilir, ayrışıp tabana çökerek hatalı taban oluşmasına neden olur veya cüruf ile mat arasında bir tabaka oluşturarak mat ayrımını engelleyerek sorun oluşturmaktadır. Yukarıdaki incelemenin ışığında alınacak önlemler şunlar olabilir;

- 1) Doğrudan yaş konsantre kullanılması halinde daha az manyetit oluşmaktadır. Çünkü bu durumda hem şarj malzemesinde demir oksitlerle birlikte FeS bulunmakta, hem de 1260–1315°C’de mevcut manyetit FeS ile etkileşerek tamamen cürufa bağlanacak FeO’i oluşturmaktadır:



- 2) Özellikle sıcak kalsine ergiten reverber fırını tabanında manyetit birikmesi daha fazladır. Bu manyetit tabakası tabanda ve aynı zamanda mat ve cüruf tabakaları arasında olmaktadır. Mat’a gerekli hacmi sağlayabilmek için banyo yüksek basınçlı hava ile üflenmekte veya tabana ferro-silisyum verilmektedir.
- 3) Mat yüksekliği hiçbir zaman 50 cm altına düşürülmemelidir. Bu suretle genelde mat ile cüruf fazı arasında yer alan manyetit tabana inme fırsatını bulamamaktadır.
- 4) Konverter cürufundaki silis oranı yüksek tutulmalıdır.

- 5) Mat tamamen dışarı alınır ve fırın 24–36 saat tamamen kırılmış reverber cürufu ile daha yüksek sıcaklıkta çalıştırılırsa tabandaki manyetit birikimi ortadan kaldırılabilir.

### 3.1.4. Cüruf İçindeki Bakır Kayıpları

Cüruf içinde bakır kayıplar iki türlü olabilir: (a) Dağılmış mat damlaları ve (b) kimyasal olarak cürufa karışan bakır.

- (a) Endüstriyel olarak Cu ergitmede kayıpların yaklaşık yarısı dağılan mat damlalarının cüruf içinde yakalanması nedeniyledir. Bu kayıplar, çökme süresinin uzatılmasıyla, cürufun yoğunluk ve viskozitesinin düşürülmesiyle azaltılabilir.
- (b) Cüruf içinde kimyasal olarak çözülmüş bakır büyük olasılıkla  $Cu^+$  (cuprous) iyonları olarak bulunur, ancak bazı küprük ( $Cu^{+2}$ ) (cupric) ve nötr Cu atomlarının varlığı da göz ardı edilmemelidir. Böyle bir cüruf,



reaksiyonuna göre

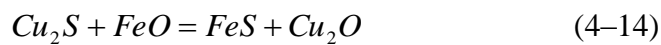
$$a_{Cu_2O} = K(a_{Cu^+})^2(a_{O^{2-}}) \quad (4-12)$$

olarak verilen belirli bir  $Cu_2O$  aktivitesine sahip olacaktır. Esasen sabit bileşimli bir cüruf için  $O^{2-}$  'nin sabit olması ve  $a_{Cu^+}$  'nın cüruf içindeki Cu yüzdesi ile orantılı olması beklenir, başka deyişle

$$a_{Cu_2O} = K(\%Cu)^2 \quad (4-13)$$

Kükürt içermeyen cüruflar için aktivite katsayısı olarak isimlendirilen K sabiti  $10^{-3}$  civarında bulunmuştur. Bu değer cürufun tüm bileşiminin bir fonksiyonudur. Bu nedenle, sülfür iyonlarının bulunması  $Cu_2O$  için “aktivite katsayısını” azaltırken ve aynı  $Cu_2O$  aktivitesine sahip kükürtsüz cüruf için olan değerlere oranla Cu konsantrasyonunu artırmaktadır.

Fe-Cu matı ve Fe-silikatlı cüruf arasındaki denge için  $Cu_2O$  aktivitesi;



reaksiyonu ile verilir. Esasen sabit FeO aktiviteli bir cüruf için  $Cu_2O$  aktivitesinin ve sonucunda Cu yüzdesinin, artan mat tenörü ile FeS aktivitesinin sıfıra yaklaşırken önce



yavaş sonra hızla artması beklenir. Buradan anlaşılacağı gibi süreçte Cu kayıplarının miktarını belirleyen en önemli iki faktör:

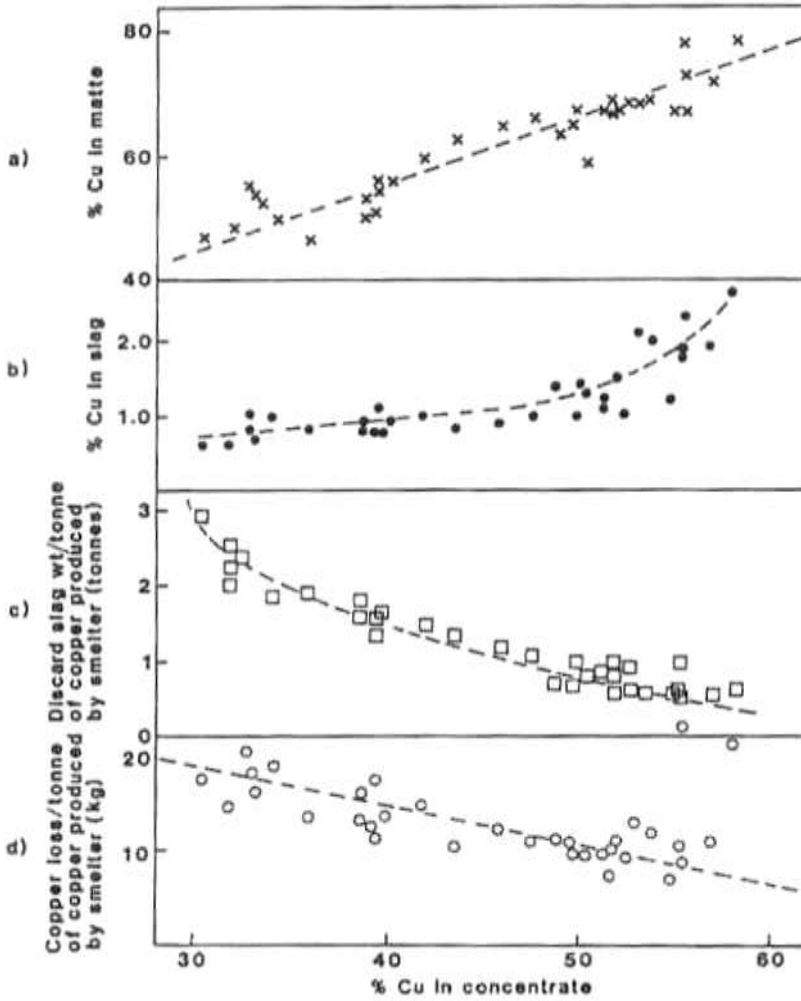
i) mat tenörü

ii) atılan cüruf ve üretilen bakır miktarıdır.

Cüruf içindeki Cu kayıplarının mat tenörü ile artması

a) Cüruf içinde Cu'nun denge çözünürlüğü mat tenörü ile artması,

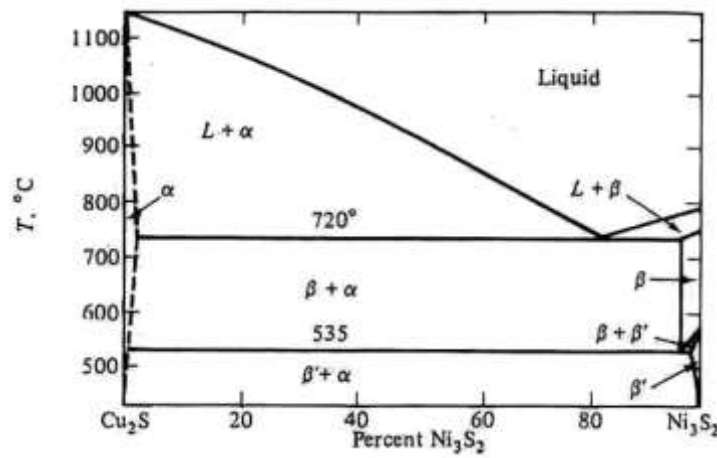
b) Dağılmış ve yakalanmış Cu tanelerinin de daha çok olması nedeniyle.



Şekil 6. Reverber fırın verileri, (a) mat tenörü, (b) cüruf içindeki Cu tenörü, (c) reverber fırını cüruf ağırlığı ve (d) cüruftaki Cu kaybı üzerine konsantre tenörünün etkisi

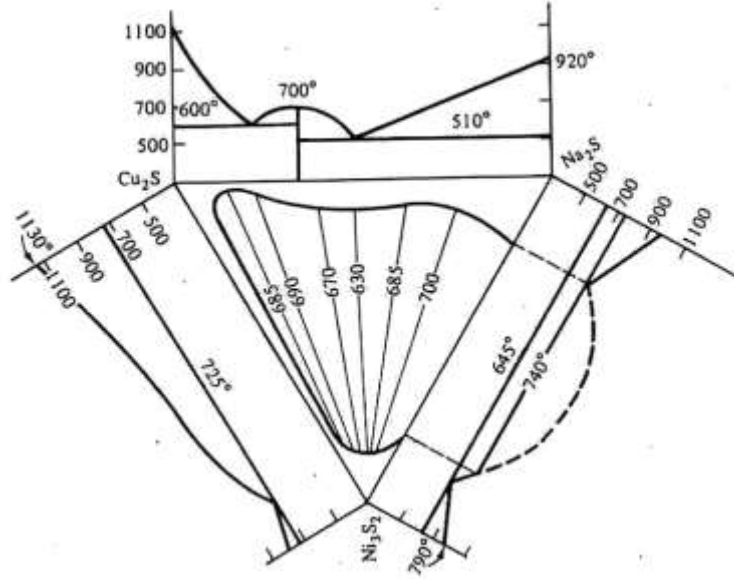
### 3.2. Cu-Ni Matı

Sülfürlü Ni cevherlerinin ergitilmesinde genellikle FeS, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> ve Cu<sub>2</sub>S olarak tanımlanan, fakat bileşimleri stokiyometriye göre bir takım değişimler gösteren Fe, Ni ve Cu sülfürler içeren mat oluşur (Rosenqvist Bölüm 12.5). Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-FeS ve Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>S denge diyagramları göreceli iyi bilinmektedir. Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 800°C civarında ergir. FeS ilavesi, her iki sülfürün eşit miktarda olduğu mat için ergime noktasını 900°C civarına yükseltmektedir. Şekil 7'de gösterilen Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>S sistemi 720°C ve %85 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> civarında bir ötektik göstermektedir. Genel olarak nikel matlarının Cu-Fe matlarından daha düşük ergime noktasına sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 7. Cu<sub>2</sub>S-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> sistemi için faz diyagramı

Nikel endüstrisi ile ilgisi nedeniyle Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>S-Na<sub>2</sub>S üçlü sistemi Şekil 8 (fig. 12-7)'de gösterilmiştir. Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub>S sisteminde sıvı halde karışmazlık alanı vardır ve bu alan üçlü sistem içinde de uzanmaktadır. Bu şekilden Cu<sub>2</sub>S, ergimiş Na<sub>2</sub>S içerisinde zenginleşirken aynı anda mevcut ergimiş Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> içindeki Cu oranı çok daha azdır. Bu olay, Cu-Ni matlarının işlenmesinde artarak önem kazanan ORFORD sürecinin temelini oluşturmaktadır. Na<sub>2</sub>S'ün tekrarlı ergitilmesiyle, biri daha çok Ni-sülfür diğeri daha çok Cu-sülfür içeren iki ürün elde edilir.



**Şekil 8.**  $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-Cu}_2\text{S-Na}_2\text{S}$  üçlü sisteminde sıvı fazda karışmazlık bölgesi

Demir-çelik üretim süreçlerinde empürite olarak bulunan bakırın sıvı Fe ve çelikten ayırmak zordur ve bunun için  $\text{Na}_2\text{S}$ 'ün  $\text{Cu}_2\text{S}$ 'ü çözme yeteneği olası bir çözüm olarak önerilmektedir.

METALURJİ & MALZEME

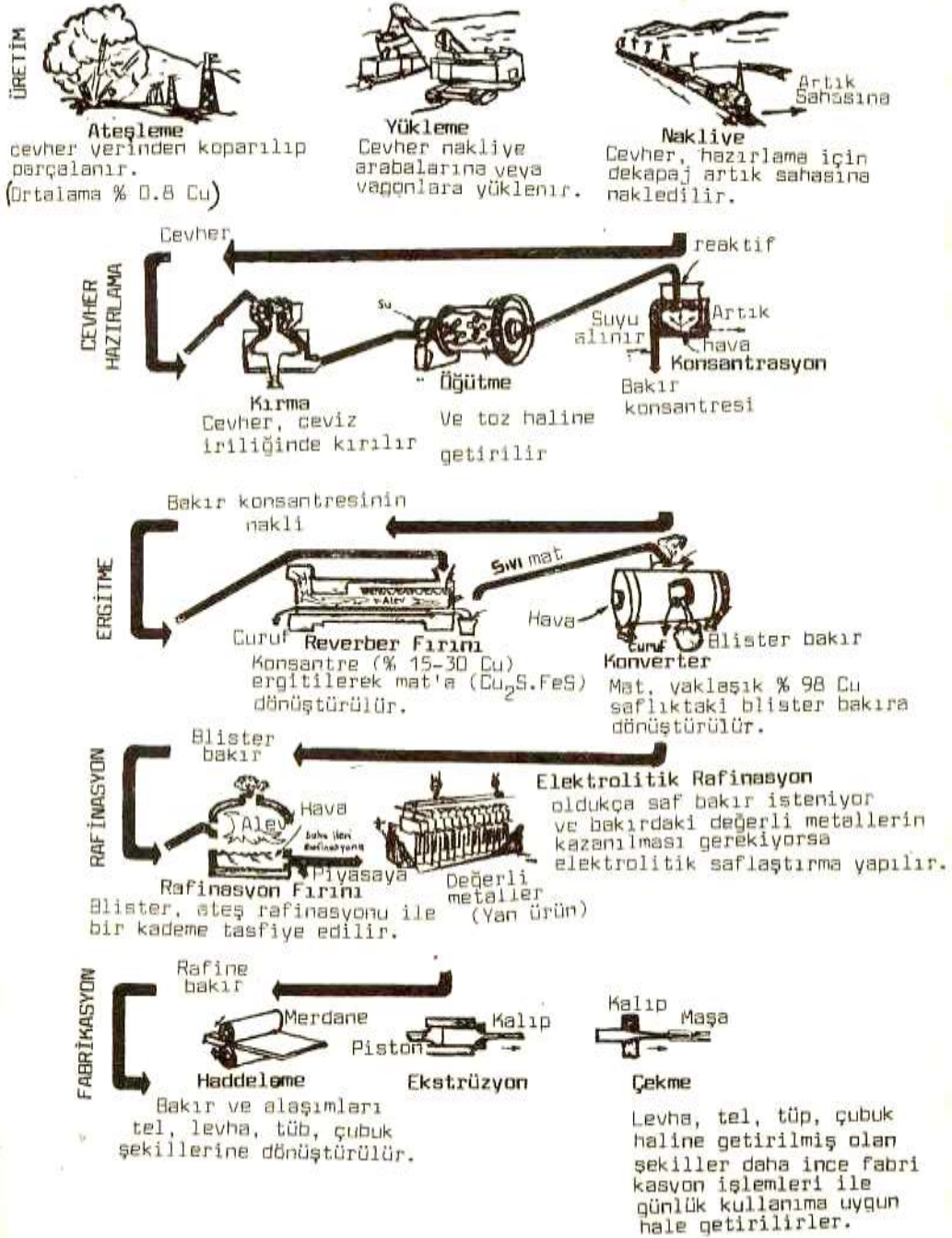
### 3.3. Bakır Ergitmenin Endüstriyel Uygulamaları

Bakır cevherleri en önemlileri kalkopirit ( $\text{FeCuS}_2$ ) ve bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) mineralleri olan genellikle sülfürlü bileşikler halindedir, fakat aynı zamanda Cu-sülfürler kadar Fe-sülfürler de içerir. Doğada bu mineraller genellikle pirit ( $\text{FeS}_2$ ) veya pirotit ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) ile birlikte bulunur. Bu cevherlerden Cu üretiminin akım şeması Şekil 9'da (ayrıca giriş bölümü Şekil fig 1.1) verilmiştir. Cevher hazırlama ve zenginleştirme sonrası konsantre kısmi kavurma uygulanarak veya uygulanmadan mat üretimi için ergitilir. Mat neredeyse bakırın tümünü ve demirin bir kısmını içermektedir. Mat içinde kalan demir oksitlenerek, ergitme işlemi sırasında katılan cüruf yapıcılar ve diğer artık mineralleri ile birlikte cüruf içinde uzaklaştırılır.

Mat, %20 ile 60 arasında, genellikle %30–50 Cu içerebilir. Bu bileşiklerin oluşması için stokiyometrik olarak gerekli olandan daha az “S” içermesine karşın mat, esas olarak  $\text{Cu}_2\text{S}$  ve FeS karışımı olarak kabul edilebilir. Mat tenörü cevherin bileşimine ve ekonomik etkenlere bağlıdır ve bir işletmeden diğerine önemli miktarda değişebilir. Düşük tenörlü mat üretilirse Bessemer aşamasında büyük miktarda demiri ayırmak gereklidir, bu da işleme giderlerinde artma getirir. Diğer taraftan yüksek tenörlü mat için cüruftaki Cu kayıpları artmaktadır. Bu nedenlerle her cevher için en uygun mat tenörü seçilmelidir.

Mat tenörü ön kavurma yardımıyla ayarlanabilir; daha uzun kavurma ile daha yüksek mat tenörü elde edilir. Konsantre %25'ten fazla Cu içeriyorsa kavurma aşaması genellikle uygulanmaz, az miktardaki demir ergitme süreci sırasında daima oksitlenir.

Birçok durumda konsantre, uygun cüruf elde etmek için demirle reaksiyona girecek yeterli kadar silika ( $\text{SiO}_2$ -kuvars) içermez. Bu nedenle kuvars daima ilave edilir. Bazı fabrikalarda %10–20 CaO içeren cüruf elde etmek için kireç veya kireçtaşı ilave edilir. Bu ilave, ergime noktasını düşürmek ve cürufun akışkanlığını arttırmak için yapılır ve böylece daha iyi faz ayırımı sağlanır.



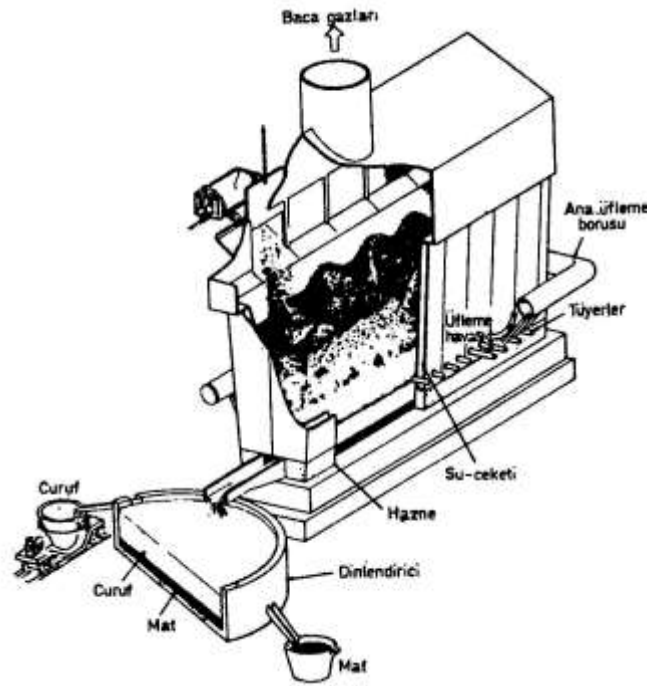
Şekil 9. Sülfürlü cevherlerden bakır üretimi

### 3.3.1. Düşey Fırınlarda Mat Üretimi

Ergitme farklı tipteki fırınlarda gerçekleştirilir. Önceleri, kurşun ergitmedekine benzer su soğutmalı şaft fırınlar (water-jacketed shaft furnaces) kullanılmaktaydı (Şekil 10). Şaft fırın parça cevher gerektirdiği için ancak yüksek tenörlü parça cevher veya sinterleme veya

biriktleme ile aglomere edilmiş konsantre kullanılabilir. Şaft fırında yakıt olarak kok kullanılarak ham veya kısmen kavrulmuş cevher ergitilir. Kok/yakma havası oranı stokiyometrik olarak CO<sub>2</sub> (tam yanma) verecek şekilde ayarlanır. Cevher ile yanma gazları arasında çok az reaksiyon oluşur ve işlem esas olarak ergitmedir. Diğer taraftan, kokun yanması için gerekenden daha fazla hava kullanılırsa kalan oksijen demir sülfürü oksitler ve böylece matın tenörü artar.

Bazı durumlarda şaft fırın koksuz çalıştırılabilir ve bu durumda tüm ısı demir sülfürün oksidasyonu ile sağlanır. Bu tip ergitmeye “pirit ergitme” denir ve yalnızca düşük tenörlü yüksek pirit veya pirotit içeren cevherlerde olasıdır.



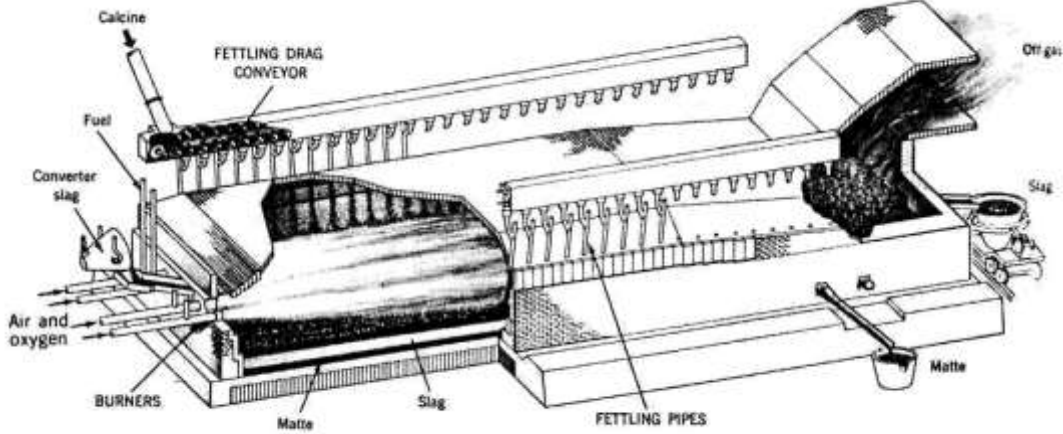
**Şekil 10.** Sülfürlü veya sülfürlü ve oksitli bakır cevherlerinden mat üretiminde kullanılan düşey fırın kesiti [M.A. s. 264]

### 3.3.3. Reverber Fırınlarda Mat Üretimi

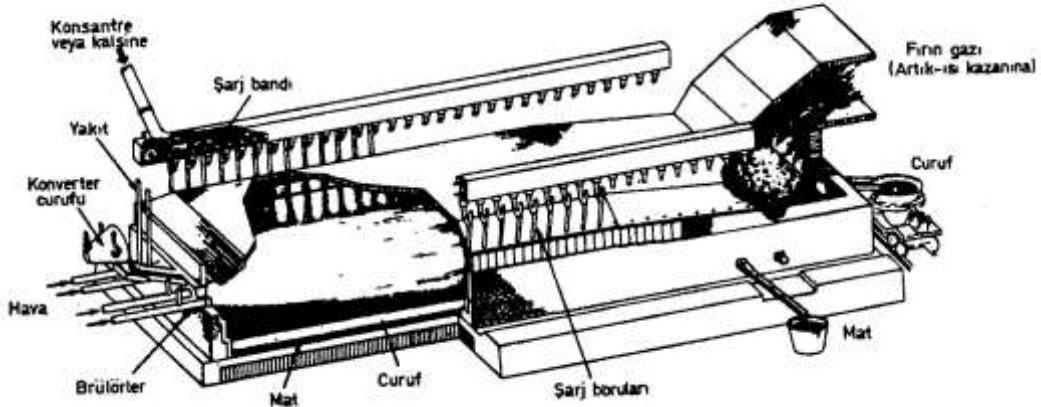
Günümüzde bakır cevherlerinin, ince taneli yüksek tenörlü Cu konsantreleri olarak işlenmesi nedeniyle birçok fabrikada şaft fırınlar reverber fırınlarla değiştirilmiştir.

Bir reverber izabe fırının şeması Şekil 11,12,13 ve 14’de gösterilmiştir. Fırın tavanı genellikle kemerlidir ve 6–9 m genişliğindedir. Cu endüstrisinde kullanılan reverber fırının uzunluğu 12

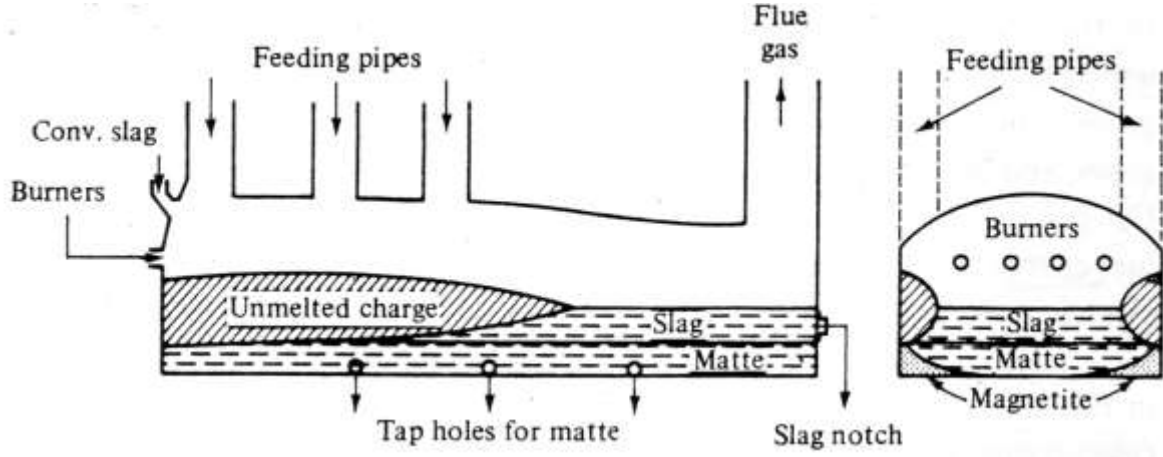
metreden 30 metreye kadar değişebilir. Fırın genellikle magnezit (MgO) tuğlalarla kaplanmıştır, fakat asidik (silika-SiO<sub>2</sub>) kaplamalar da kullanılabilir. Tavan silika tuğlaları veya asma magnezit tuğlalarla kemer haline getirilebilir. Reverber fırınlar, sıklıkla tavanda kurulan besleme siloları ve şarj cihazları ile donatılmıştır. Genellikle fırın duvarının sonuna yerleştirilen brülör ile ısıtılır. Alevler şarj boyunca uzanarak doğrudan ve sıcak iç kaplamalar ışımaya yoluyla şarjı ısıtır. Yakıt olarak doğal gaz, sıvı yakıt veya pulverize kömür kullanılır.



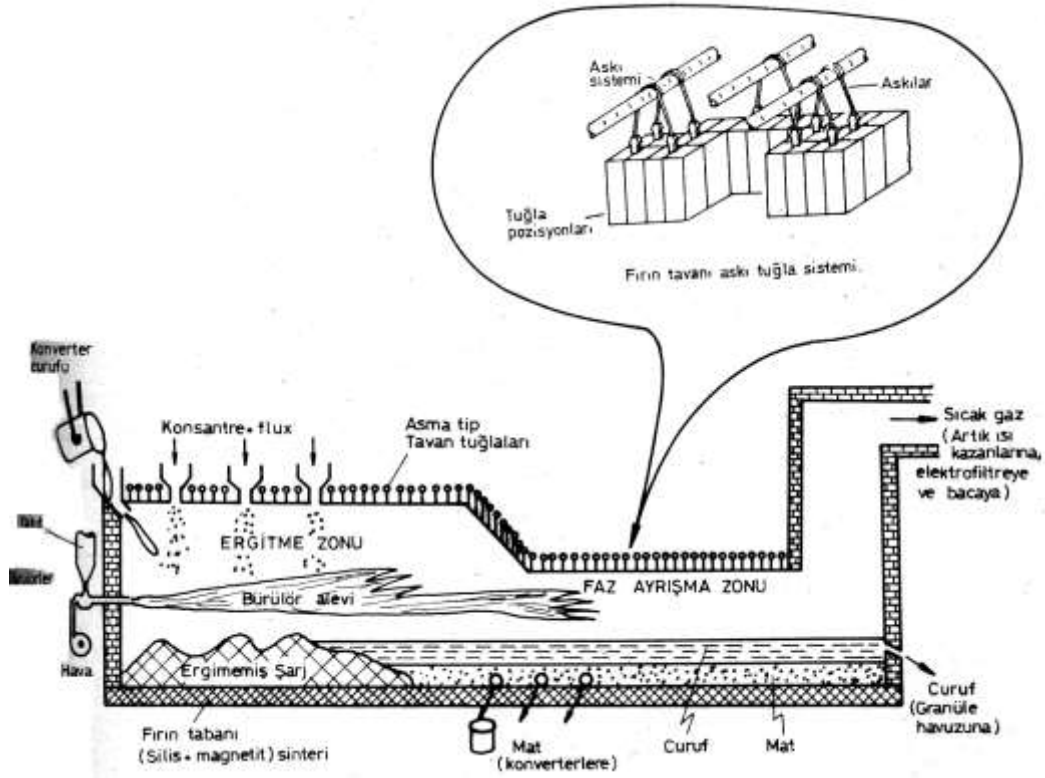
Şekil 11. Reverber fırının kesit görünüşü [Pehlke]



Şekil 12. Sülfürlü bakır konsantresi veya kalsinesinden bakır matı üretiminde kullanılan reverber fırını kesiti [M.A]



Şekil 13. Bakır matı üretiminde kullanılan reverber fırını kesiti



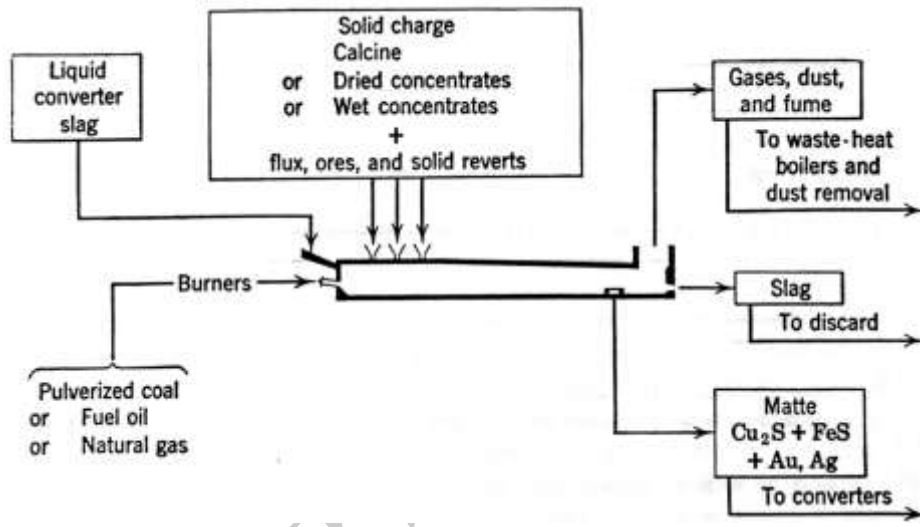
Şekil 14. Bakır matı üretiminde kullanılan reverber fırını kesiti [M.A.]

### 3.3.3.1. Şarj

Reverber fırına ön kavurmaya tabi tutulmuş kalsine veya nemli flotasyon konsantresi yüklenir. Bu malzemeler Cu, Fe, S ve O ile birlikte alümina, silika ve magnezya gibi gang mineralleri içermektedir. Ayrıca, cüruf oluşturmak için silika ve kireçtaşının yanında Bessemer veya Pierce-Smith konverteri cürufu da tekrar reverber fırına yüklenir (Şekil 15).



Ham maddeler, fırında yakma ünitesinin karşısındaki bölümden şarj edilir ve 1200 °C nin üzerine ısıtılarak ergitilir. Burada iki sıvı faz oluşur: (1) Cu, Fe ve S içeren Cu matı ve (2) Fe-oksit, silika, alümina, magnezya ve diğer oksitlerle düşük Cu içerikli çözelti şeklinde bir cüruf. Oksit-sülfür izabesinde metal veya mat ve cüruf fırın haznesinde tabakalar halinde toplanır. Mevcut kıymetli metaller çözünerek mat içinde toplanır. Sürecin iki temel ürününü oluşturan ergimiş mat fırının ortasındaki boşaltma deliklerinden dışarı alınırken, cüruf sondaki fırın bacasının altından alınır. Böylece, cüruf içinde kalan mat tanelerinin çökmesine olanak sağlanmış olur.



**Şekil 15.** Bakırın reverber fırında izabesi işlemlerinde malzeme akış şeması

Üretilen matın kompozisyonu konversitaj işleminin enerji dengesini etkilemektedir. Fe bakımından zengin düşük tenörlü konsantrelerden yaklaşık %20 Cu tenörlü mat ancak elde edilebilirken bazı zengin cevherlerden neredeyse tamamen saf  $Cu_2S$  matı elde edilmektedir.

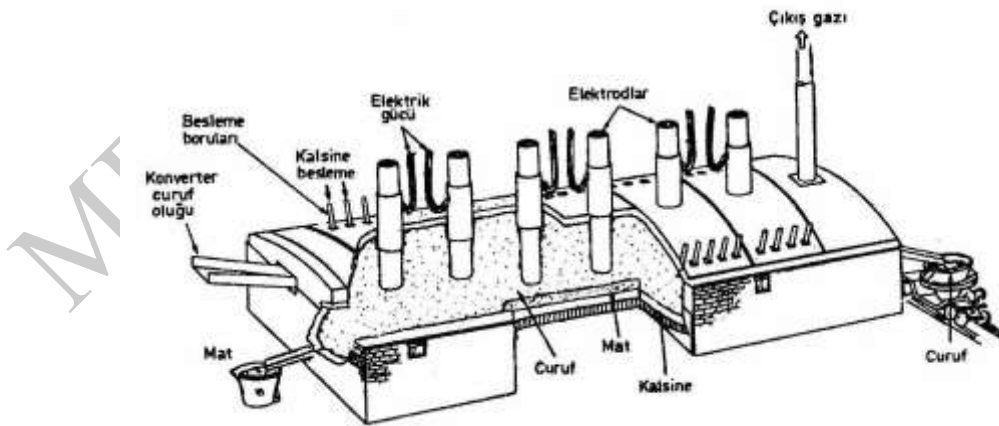
Reverber fırınlarda mat izabesi esasen bir ergitme işlemidir. Tek kimyasal reaksiyon kısmen konverter cüruflarındaki manyetit cürufa alınmasıyla ilgilidir. Şekil 5’de gösterildiği ve daha önce incelendiği gibi, manyetit çözünmesi düşük FeO aktivitesi veya başka bir deyimle asidik cürufla desteklenir. Eğer tüm manyetit cürufa alınmışsa fırın tabanında veya yanlardaki refrakterler üzerinde bir kabuk halinde toplanır. Aynı zamanda cüruf içindeki küçük manyetit kristalleri mat damlalarının çökmesini önleyebilir ve bu nedenle cüruftaki Cu kayıpları artar. Cürufun Cu içeriği mat tenörü arttıkça artar ve %0,3–0,6 civarında olabilir. %0,5’lik Cu içeriği küçük görülebilir, fakat toplam cüruf ağırlığı dikkate alındığında mat

ağırlığından önemli miktarda fazla olabilir ve sürecin tüm ekonomisini etkileyecek kadar çok kayıplar olabilir.

Ayrıca, yakıtın yanması ile çıkan gazlarla birlikte bazı reaksiyonlar da kükürt dioksit verir ve bunlar baca gazı olarak çıkar. Cürufu ve matı ergitmek için gerekli sıcaklık 1200°C olduğundan ve sıcak yanma gazları da en azından bu sıcaklıkta olacağından fırını yüksek ısı içeriği ile terk eder. Bu ısıyı faydalı hale getirmek için, temizlenip atılmadan önce gazlar genellikle buhar kazanlarından geçirilir. Diğer bir seçenek olarak sıcak yanma gazları, yakma havasını ön ısıtmak için kullanılabilir, böylece ısı fırına tekrar verilmiş olur.

### 3.3.4. Elektrikli Fırımlar

Elektrikli fırınlar, demir izabesinde kullanılanlara benzer, fakat sıklıkla prizmatiktir ve elektrotlar bir hizadadır (Şekil 16). Daha büyük cüruf hacmi nedeniyle, cüruf ana direnç olarak davranır ve karbon elektrot cüruf içine daldırılır. Reverber fırınlarla karşılaştırıldığında elektrikli fırınlar, manyetitin cürufa geçmesini kolaylaştıran daha yüksek sıcaklıkların elde edilmesi avantajına sahiptir. Fırın gazları hacminin reverber fırınlara göre daha az olması nedeniyle baca gazlarından daha az ısı kaybedilir ve ısının tekrar geri kazanılması gerekli değildir. Aynı zamanda gaz çok daha kolay temizlenir. Diğer taraftan elektrik enerjisi diğer yakıt enerjilerinden genellikle pahalı olduğundan, bakır cevher ve konsantrelerinin elektrikle izabesi elektrik enerjisinin ucuz olduğu ülkelerle sınırlıdır.



**Şekil 16.** Kuru sülfür konsantresi veya kalsineden mat üretiminde kullanılan daldırma tipi ark fırını kesiti [M.A.]

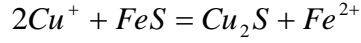
### 3.3.5. Flash veya Otojen İzabe

Oksijen flash izabe fırını Şekil 17 ve 18’de gösterilmiştir. Flash izabe herhangi bir ilave yakıt gerektirmeden gerçekleştirilir ve bu nedenle “Otojen İzabe” olarak ta isimlendirilir. Konsantre oksijen bakımından zenginleştirilmiş veya saf oksijen gibi oksitleyici gazlarla süspansiyon haline getirilir. Bu sırada oluşan oksitlenmenin ısıyı askıdaki taneleri erimenin oluşacağı sıcaklığa kadar ısıtır. Sülfürlerin oksidasyonunda ısı dengesi, bazı durumlarda, havanın ön ısıtılmasının, oksijenle zenginleştirilmesinin veya izabe işlemini gerçekleştirmeye yetecek kadar sıcaklık elde etmek için ilave yakıt gerekli olduğunu göstermektedir. Flash izabe, yüksek “S” tenörlü sülfürlü ince cevher taneleri oksitleyici gaz içinden geçirilir ve cüruf ile mat haznede toplanır. Ön ısıtılmış hava ve kurutulmuş konsantre, fırın şaftından reaksiyon bölgesinin üzerinden düş şeklinde püskürtülür, taneler yukarı doğru yükselen gazların arasından aşağıya doğru düşerken oksitlenmenin ve ergimenin meydana gelmesine olanak sağlanır. Fırının sıcaklık kontrolü havanın ön ısıtılma sıcaklığının veya yakıt oranının değiştirilmesi ile yapılır. Sıcak gazlar temizlenir ve artık ısı kazanlarından geçirilerek soğutulur. Flash izabe ile sülfürlü cevherlerin kavrulması, izabesi ve dönüşümü eş zamanlı olarak gerçekleştirilmektedir. Kavrurma ve konversitaj işlemleri ekzotermik iken izabe işlemi endotermiktir ve süreçte ısı tüketilen aşamadır. Üç aşamanın birleştirilmesi ile önemli oranda yakıt tasarrufu gerçekleştirilebilir. Bu nedenle flash izabede ince taneli konsantrelere uyarlanmış pirit ergitmenin prensipleri uygulanır. Bu sürecin gerçekleştirilebilmesi için göreceli düşük tenörlü ve yakıt olarak yetecek kadar kükürtlü konsantrelere uygulanması gerekir veya göreceli yüksek tenörlü mat üretilmelidir. Bu kaçınılmaz olarak cürufta oldukça büyük (~ %2) bakır kayıplarına neden olur.

Flash izabe Finlandiya’da Outokumpu O/Y ve Kanada’da International Nickel Company (INCO) tarafından eş zamanlı olarak geliştirilmiştir. Her iki durumda da izabe işlemi için gerekli ısı demir sülfürlerin oksidasyonu ile sağlanmaktadır. Oksidasyon soğuk hava ile olursa işlemler için gerekli 1200–1300°C’lik sıcaklık sağlanamayabilir. Fin sürecinde ön ısıtılmış hava kullanılır, bazen oksijen ilave edilen, sıcak baca gazları ön ısıtmada kullanılır. Kanada sürecinde oksidasyon tamamen saf oksijen ile gerçekleştirilir. İkinci sürecin baca gazlarının çok yüksek SO<sub>2</sub> konsantrasyonuna sahip olması gibi avantajları vardır ve bu SO<sub>2</sub> sıkıştırma ve yoğunlaştırma işlemleriyle geri kazanılarak saf sıvı SO<sub>2</sub> haline dönüştürülür. Her iki süreçte de izabe işlemleri reverber fırınlarına benzer fırınlarda gerçekleştirilir. İnce öğütülmüş cevher

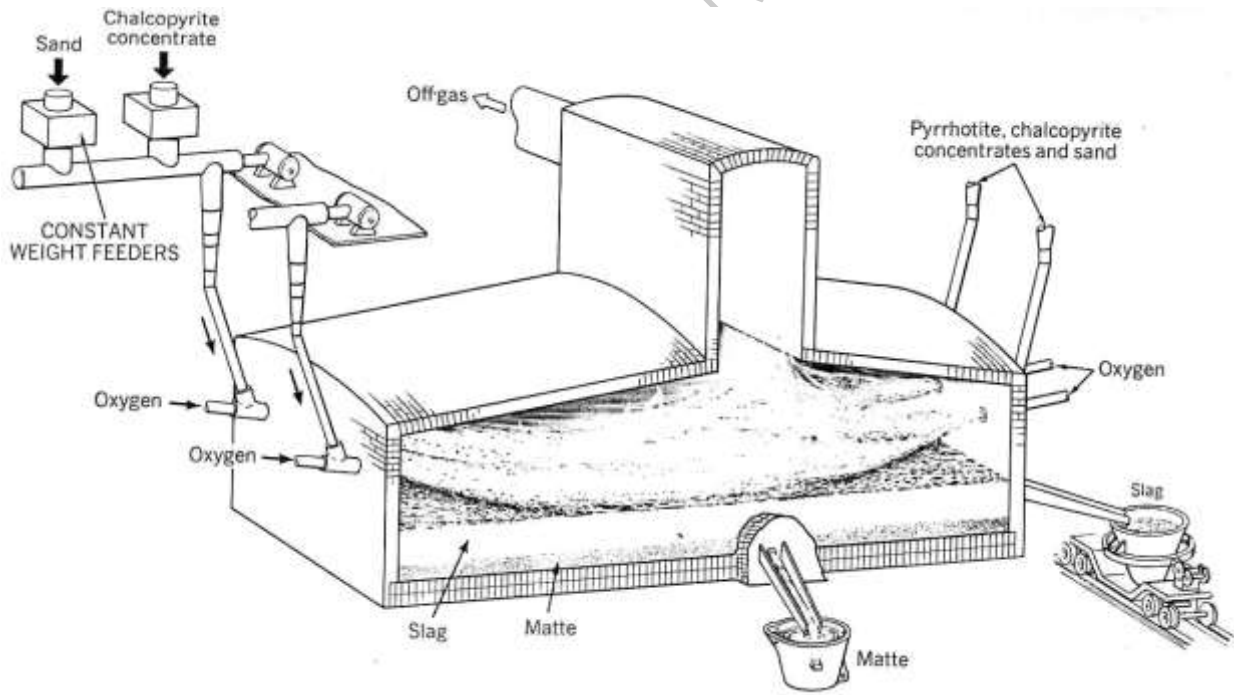
cüruf yapıcılarla birlikte uygun brülörlerden içeri verilir. Oksitlenen ürünler çökerek sıvı mat ve cüruf oluştururken baca gazları üstten dışarı alınır.

Cüruftaki bakırı geri kazanmak için, cüruf demir sülfür ile işleme tabi tutulabilir. Demir sülfür cüruf içinde batarken aşağıdaki reaksiyona uygun olarak cüruf içinde bulunan bakır,  $CuS_2$  haline dönüşebilir.

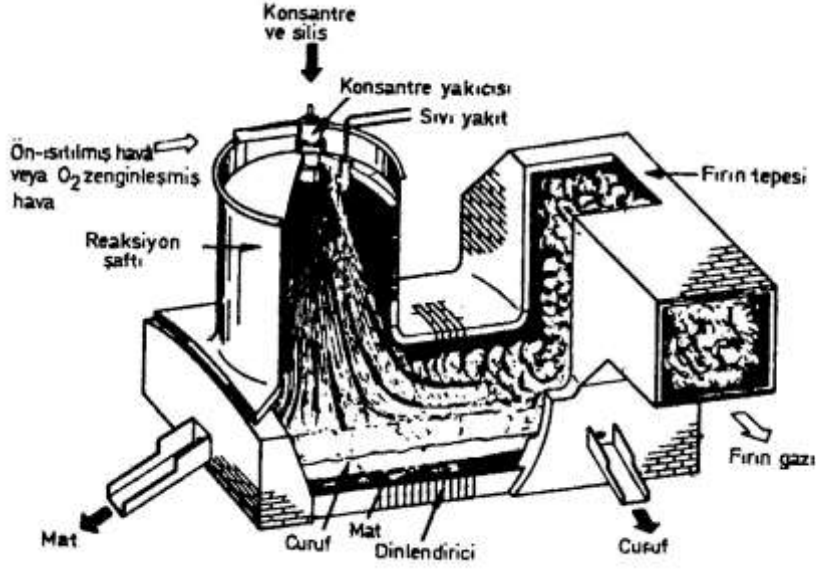


Aynı zamanda sıvı demir sülfür cürufta dağılmış ince mat damlalarının da yıkanmasına yardım eder.

Flash izabesinin yakıt kullanılmadan yapılmasına rağmen oksijenin üretimi ve havanın ön ısıtılması gibi diğer maliyetler vardır. Bununla birlikte, bazı bölgelerde oldukça düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilebilmesi nedeniyle reverber fırınlar ve elektrikli fırınlara göre üstün olma olasılığı vardır.



Şekil 17. Flash ergitme fırını



Şekil 18. Bakır matı üretiminde kullanılan flash izabe fırınının kesiti [M.A.]

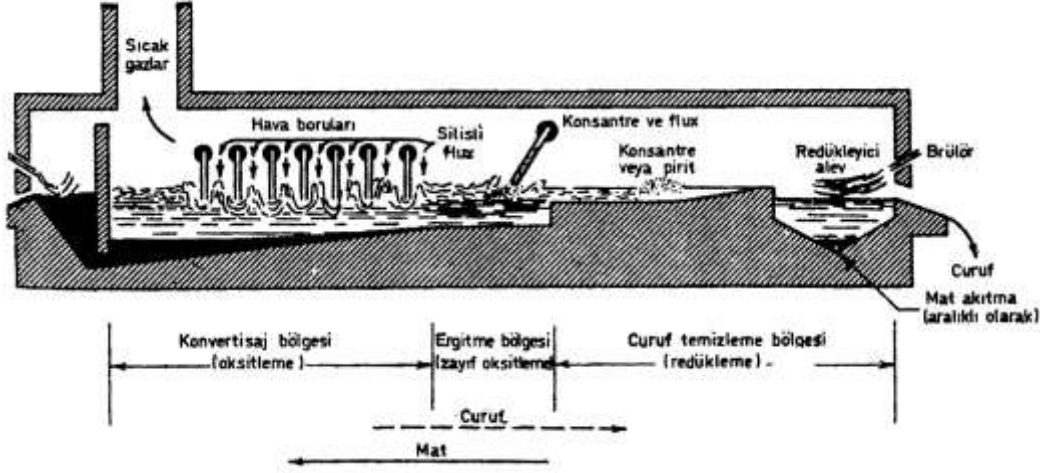
### 3.3.6. Sürekli Bakır Ergitme

Son yıllarda süreçlerde kaydedilen önemli gelişmelerle konsantrelerin ergitilmesi, demirin cürufa alınması ve blister bakır üretimi bir tek fırında gerçekleştirilmektedir. Kolayca anlaşılacağı üzere  $Cu_2S$ 'in  $Cu + SO_2$ 'ye dönüşümü oldukça *yüksek oksijen potansiyeli* ( $10^{-6}$ - $10^{-5}$ atm arasında) gerektirir. Bu koşullarda sistemdeki  $Cu_2O$ 'in aktivitesi 0,1 civarında olup oldukça yüksektir ve bu nedenle cüruf içindeki Cu içeriğinin yüksek olacağı düşünülebilir. Gerçekten, deneysel çalışmalar;  $Cu_2S$ , Cu ve 1atm  $SO_2$  ile dengedeki silika bakımından doymuş cürufun bakır içeriğinin %5 ile %7 arasında olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda cüruf yaklaşık  $1300\text{ }^{\circ}C$ 'nin altında manyetit bakımından da doymuştur.

Worcra sürecinde bu yüksek bakırlı cüruf düşük tenörlü mat ve konsantr ile karşı akım ilkesine göre işleme sokulur, böylece Cu içeriğinin %0,5 ile %1 arasına düşürüldüğü bildirilmektedir. Kanada Noranda sürecinde bakırca zengin cürufun soğuyarak kristalleşmesine izin verilir ve cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerine tabi tutularak bakırın çoğu geri kazanılır.

Geleneksel ve sürekli bakır ergitme arasındaki bir yöntem Japonya'da kullanılmaktadır. Burada konsantrenin bir kısmı "Bessemmer Konverteri"nde üflenerek geleneksel yollarla mat elde etmek üzere ergitilir. Kalan konsantr peletlenerek, demiri cürufa alma aşamasında

doğrudan konvertere ilave edilir. Konverterdeki fazladan ısı gereksinimini karşılamak üzere oksijence zengin hava kullanılır. Aynı zamanda bu süreçte de konverter cürufundaki bakır, cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemleri ile kazanılır.



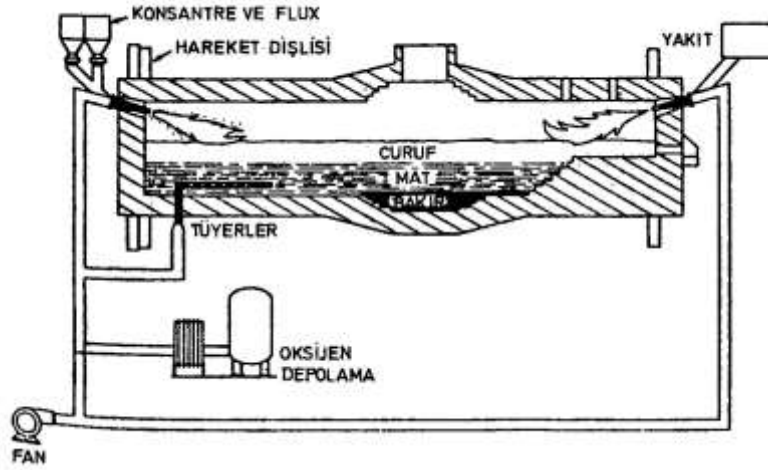
**Şekil 19.** Worera sürekli bakır izabe fırınının şematik görünüşü [M.A.]

Worera fırınında ergitme, konversitaj ve cüruf ayrışma bölümleri tabanı eğimli bir fırın içinde yer almaktadır (Şekil 19). Konversitaj zonuunun bakır akıtma deliği tarafında mat ve cüruf aksi yönde hareket etmektedir. Cüruf temizleme zonuunda cürufta bulunan bakır dışarıdan ilave edilen sülfürlü malzeme (konsantre veya pirit) yardımıyla mata dönüştürülmektedir. Bu yöntemin başlıca üstünlükleri şunlardır:

1. Aynı kapasite ile kurulacak klasik reverber ve konverter tesislerine oranla %20–30 daha az yatırım masrafı,
2. Yerel koşullara bağlı olarak daha düşük işletme masrafları. Örneğin, yakıt giderleri bakımından ortalama %25 Cu tenörlü konsantre ergiten bir reverber fırında ton başına  $4,6 \times 10^6$  kcal harcanırken bir elektrik fırınında  $1,4 \times 10^6$  kcal, Worera fırınında ise  $0,75 \times 10^6$  kcal dır.
3. Ergitme zonuunda geriye doğru akan sıvı cüruf ile yeni oluşan matın karışması sonunda kimyasal indirgeme olmakta ve bu suretle cüruftaki bakır kaybı daha hızlı bir şekilde azalmaktadır.

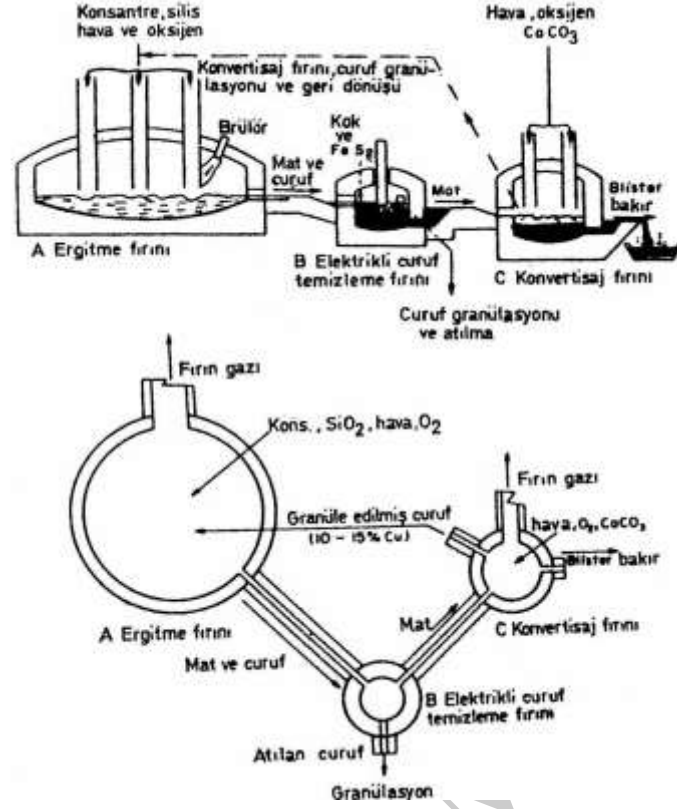
Sürekli bakır üretimi amacıyla geliştirilen Noranda sürecinde (Şekil 20) ise, Worera'daki benzer prensipler geçerlidir; ancak fırın tasarımında bazı değişiklikler söz konusudur. Yoğunlukça ağır olan metalik bakırın toplanması için tabana çukurluk verilmiş, haznenin bir tarafı cüruf çıkışı için yüksek tutulmuştur. Cüruf çıkışının aksi tarafı ergitme konversitaj bölümünü oluşturmaktadır. Bu kısma hava tüyerleri yerleştirilmiştir. Çelik bir zarf içerisine

krom-magnezit tuğla örümü şeklinde olan fırın tüyerler dışarıda kalacak şekilde 54° döndürülebilmektedir. Fırın çıkış gazı sülfürik asit tesisi için yeterli SO<sub>2</sub> içermektedir. Gazlarla sürüklenen tozlar ise peletlendikten sonra tekrar fırına verilebilmektedir. Cüruf oldukça fazla bakır içerdiğinden yeniden bir işlem görmesi gerekmektedir.



**Şekil 20.** Silindirik ve yatay Noranda sürekli bakır izabe fırını [M.A.]

Sürekli üretimde bir diğer önemli gelişme “Mitsubishi Metal Co.” tarafından gerçekleştirilmiştir. Japonya’da devreye alınan ilk fırın 18.000 ton/yıl, Kanada’da devreye alınan ise 130.000 ton/yıl kapasitelidir. Bu süreçte kavrulmamış konsantre çok hızlı ergimektedir. Oksijen bakımından zenginleştirilmiş hava kullanımıyla flash fırınındaki avantajlara sahiptir. Bu süreç birim fırın hacmi dikkate alındığında klasik reverber yönteminden yaklaşık 8, flash ergitmeden ise 2–4 kat fazla izabe hızına sahiptir. Yakıt tüketimi ise, klasik reverber fırınındaki ton konsantre başına 4,5–6,5 BtUs değerine karşılık, sadece 1,5-2,0BtUs dir. Şekil 21’de görüldüğü gibi, Mitsubishi süreci üç ayrı hazneye sahip sistem içinde uygulanmaktadır. Bunlardan en geniş hacimli olan ilk fırına kavrulmamış konsantre, flux, konverter cürufu ve oksijence %25 zengin hava verilerek mat üretilir. İkincisi elektrikli bir fırındır ve bir dinlendirici vazifesi görerek mat ve cürufun ayrışması sağlanır. Bu fırına pirit ve kok ilave edilerek matın cüruftan kolay ve verimli şekilde sıyrılarak alttan toplanması sağlanır. Cüruf %0,4–0,5 Cu içerir ve granüle edilerek atılır; mat ise %60 civarında Cu içerir. Üçüncü fırın ise konversitaj görevi görür, hava ve CaO yardımıyla %60’lık matın blistere çevrilmesini sağlar. Bu fırında %22–25 oranında oksijence zenginleştirilmiş hava kullanılmak suretiyle matın blistere dönüşümü hızlandırılır. Konversitaj cürufu %7–15 Cu içermekte ve tekrar ilk fırına geri döndürülmektedir.



Şekil 21. Mitsubishi sürekli bakır üretim prosesi tasarımı [M.A.]

### 3.4. Diğer Mat Ergitme Süreçleri

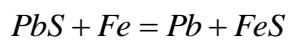
Diğer bazı izabe süreçleri de mat ergitme olarak sınıflandırılabilir.

Kurşunun haznede ergitilmesi “Heart Smelting of Lead” kavurma reaksiyonuna dayanır:



Bu reaksiyon için standart serbest enerji  $900^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde negatiftir. Sülfürlü kurşun cevheri yeteri kadar yüksek sıcaklıkta ve metal ile  $SO_2$  verecek kadar yeterli hava ilavesi yapılarak bir ocakta ergitilir. Bu süreç, Bessemer konverterinde beyaz metalin üflenerek bakır eldesine benzemektedir. Artıklar ve daha az asil metaller cüruf oluşturmakta ve kavurma reaksiyonunun yalnızca çok az negatif olması nedeniyle cüruf kabul edilebilir miktarda kurşun oksit içermekte ve kurşun verimi de düşmektedir.

Pb'un Fe ile çöktürülmesi “Precipitation of Lead with Fe”, şu reaksiyona göre olasıdır:



$$\Delta G_{1000^\circ\text{C}}^\circ = -6\text{kcal}$$



Bu reaksiyonda Fe'in Pb içinde çözünmemesinden yararlanılmaktadır ve bu nedenle üretilen metal oldukça saf olur. Diğer taraftan, PbS ve FeS sürekli karışabilir sistem oluşturur ve iyi bir verim elde etmek için fazla demir kullanmak veya çift işlem yapmak gerekebilir.

Antimon da benzer reaksiyonla çöktürülebilir:



Demir sülfürün ergime noktasını düşürmek için bir miktar sodyum tuzları katılır. Fe ve Sb sıvı halde birbirlerine karıştıkları için elde edilen alaşım daha fazla arıtmayı gerektirir. Bu alaşımı arıtmanın tek yolu alaşıma tekrar antimon sülfür ilave etmektir, bu sırada Fe aynı reaksiyonla sülfüre dönüşür. Bir miktar antimon da içeren bu ikinci sülfür ilk ergitme kademesine döndürülür.

METALURJİ & MALZEME

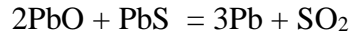
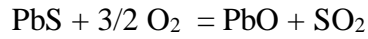
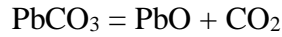
## 4. Yüksek Fırınlarda İzabe

### 4.1. Kurşun Üretimi

Kurşun cevherlerinden pirometalurjik yollarla Pb üretiminde, esas olarak iki türlü reaksiyon oluşmaktadır:

1. Kavurma reaksiyonları (Kavurma-Reaksiyon Yöntemi)
2. Kavurma ve indirgeme reaksiyonları (Kavurma-Redüksiyon Yöntemi)

#### 1. Kavurma Reaksiyon Yöntemi



Reverber veya flash fırınlarda yüksek tenörlü galen (PbS) cevherleri oksitleyici ocakta yakıt olarak kok kullanılarak ve basınçlı hava üflenerek,

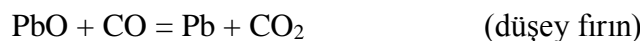
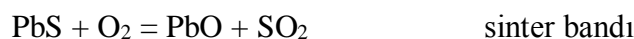


reaksiyonuna göre galen oksitlenerek izabe edilebilir. PbO, ilave galen (PbS) ile



reaksiyonuna göre etkileşerek metalik Pb elde edilir. Sülfürlü kurşun cevheri yeteri kadar yüksek sıcaklıkta ve metal ile SO<sub>2</sub> verecek kadar yeterli hava ilavesi yapılarak bir fırında ergitilir. Bu süreç, Bessemer konverterinde beyaz metalden O<sub>2</sub> üflenerek bakır eldesine benzemektedir. Artıklar ve daha az asil metaller cüruf oluşturmakta ve kavurma reaksiyonunun yalnızca çok az negatif olması nedeniyle cüruf kabul edilebilir miktarda kurşun oksit içermekte ve kurşun verimi de düşmektedir. Ayrıca, bu süreç özellikle kıymetli metallerin kazanılması açısından verimli değildir ve bu nedenle artık uygulanmamaktadır.

#### 2. Kavurma-Redüksiyon Yöntemi

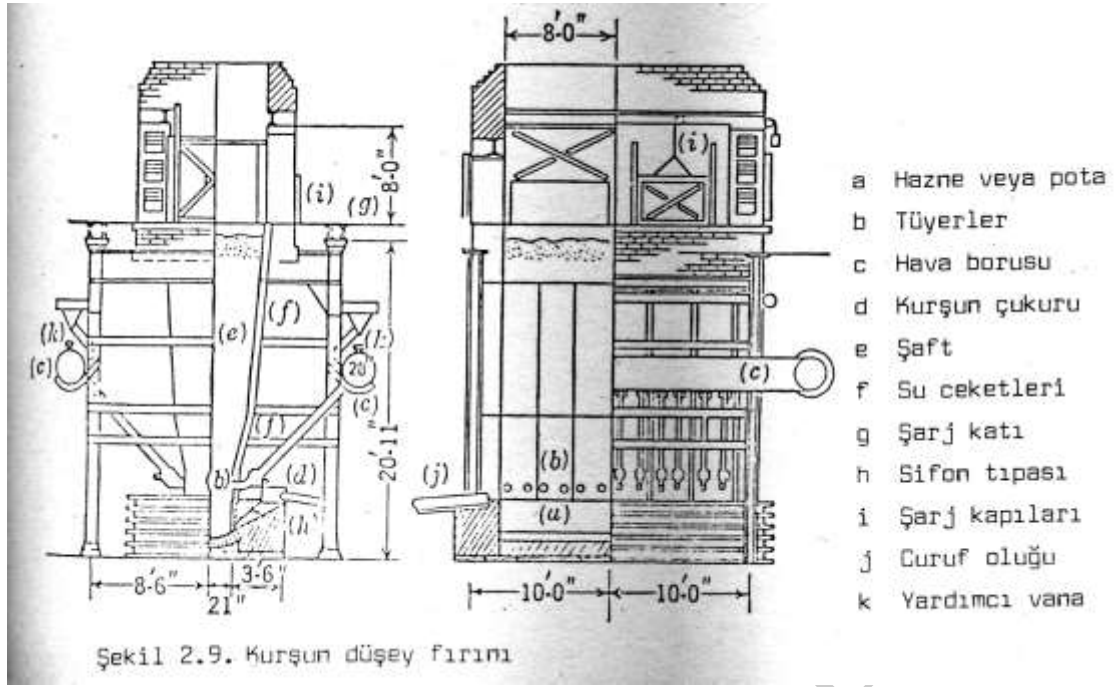


Kurşun izabesinde reverber fırınlarının yerini son yıllarda düşey fırınlar almıştır. Demir yüksek fırınlarından çok daha küçük olan kurşun yüksek fırınları demir dışı metallerin üretiminde kullanılan yüksek fırınlara bir örnektir.

#### 4.1.1. Kurşun Yüksek Fırını

Kurşun yüksek fırını, uzun deneyimler sonucu gelişmiş olup, hem şekil hem de yapı bakımından pek çok değişikliklere uğramıştır. İlk fırınların kesitleri dairesel veya sekiz köşeli olup tüyerler hizasındaki çapları 130–165 cm (4–5 ft) civarında idi. Basınçlı havanın gerçek nüfuz etme derinliği yaklaşık 75 cm (30 inç) olduğundan fırının boyutları ve dolayısıyla kapasitesi sınırlanmıştır. Daha fazla nüfuz derinliği istendiğinde sisteme verilen havanın basıncını arttırmak gerekir, ancak bu kurşunun hızla uçmasına yol açar. Buna engel olmak için shaft yüksekliğinin 360 cm'den 600 cm'ye veya daha fazla arttırılması gerekir. Daha sonraları fırınlar dikdörtgen kesitli olarak inşa edilmiş ve tüyerler bu fırınların uzun kenarları boyunca yerleştirilmiştir. Demir yüksek fırını dairesel kesitli iken kurşun yüksek fırını dörtgen kesitlidir. Bu değişiklik kapasitenin büyük ölçüde artmasına neden olmuştur.

Pb yüksek fırınının kesit görünüşü Şekil 22'de (Pehlke fig.4.3) verilmiştir. Fırının gerekenden daha fazla ısınmaması için ergitme bölgesinde (bosh, gövde) fırın duvarları su soğutmalı çelik levhalardan yapılmıştır ve ergitme bölgesinin alt tarafındaki pota kısmı yüksek kaliteli magnezya gibi refrakter malzeme ile kaplanmıştır. Fırın kesiti yukarıdan aşağıya doğru daralmakta olup, aşağı kısmı dikdörtgen bir hazne veya potadan ibarettir. İndirgeme için gerekli havanın reaksiyon bölgesine girmesini sağlayan tüyerler, genellikle ergimiş kurşun seviyesinin 30–40 cm üzerindedir. Fırının hazne (pota) kısmı su-ceketerinin alt seviyesine kadar uzanmakta ve ergimiş kurşun, mat ve cüruf burada toplanmaktadır. Aynı zamanda, sifon şeklinde çalışan eğimli bir kanal hem haznedeki sıvı kurşunun dışarı alınmasına hem de, haznedeki kurşun seviyesini sabit tutulmasını sağlar. Mat ve cüruf ise kurşun seviyesinin biraz üstündeki delikten dışarı alınmaktadır. Pb-oksit kolayca indirgendiğinden ve fırını Fe yüksek fırınındaki gibi yüksek sıcaklıkta veya kuvvetli indirgeyici koşullarda çalıştırmak gerekmediği için üflenen hava önceden ısıtılmaz.



Şekil 22. Kurşun düşey fırınının kesit görünüşü

Pb yüksek fırınının şarjı genellikle Dwight-Lloyd sinterleme kavurması ürünü olan Pb-oksit ve yaklaşık %10 kok ile Pb-sülfürün indirgenmesine yardım eden ve cüruftaki Pb kaçağını en aza indiren az miktarda hurda demir içermektedir.

Sinter kalitesinin fiziksel açıdan mükemmel olması istenir, çünkü sinter, düşey fırında hem üzerindeki şarjı taşıyacak kadar dayanıklı hem de redükleyici gazların etkin olması için yeterince geçirgen olmak zorundadır. Gaz geçirgenliğinin sağlanması, her karışım için ampirik olarak bulunacak miktarda su ilavesi ile mümkündür. Genellikle %4–8 oranında bir nem gereklidir. Sinterleyici bir oksidasyona tabi tutulan kurşun cevherleri düşey fırınlarında kok ile işleme sokulurlar.

Düşey fırında ergitmenin amacı, sinter içerisindeki kurşun bileşiklerini metalik hale indirmek ve özellikle asal metaller ve antimonun indirgenerek sıvı metal fazı içinde toplanmasını sağlamaktır. Sinterde mevcut gang ve katkı maddeleri silikat cürufu içinde toplanırlar. Ayrıca, kurşun cevherlerinde mevcut ikinci temel metal olan çinko da cüruf içinde çinko oksit halinde çözünür. Fırının düşük sıcaklıklarda işletilmesi Pb'nun buharlaşmasını en az seviyede tutar, fakat göreceli düşük sıcaklıklarda sıvı cürufun teminini gerektirir. Pb düşey fırın cürufları genellikle kalanı CaO ve ZnO olmak üzere %30–40 SiO<sub>2</sub> ve %25–45 Fe-oksit

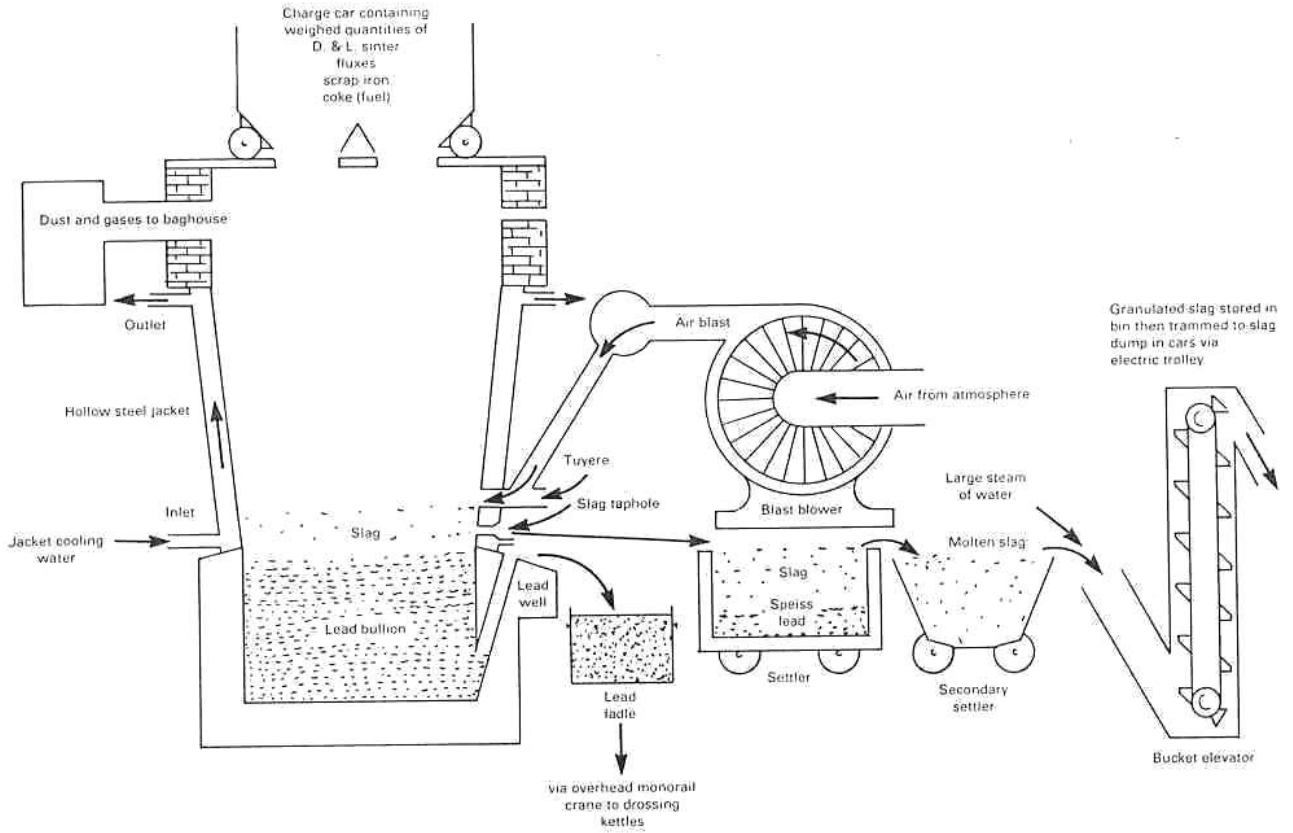
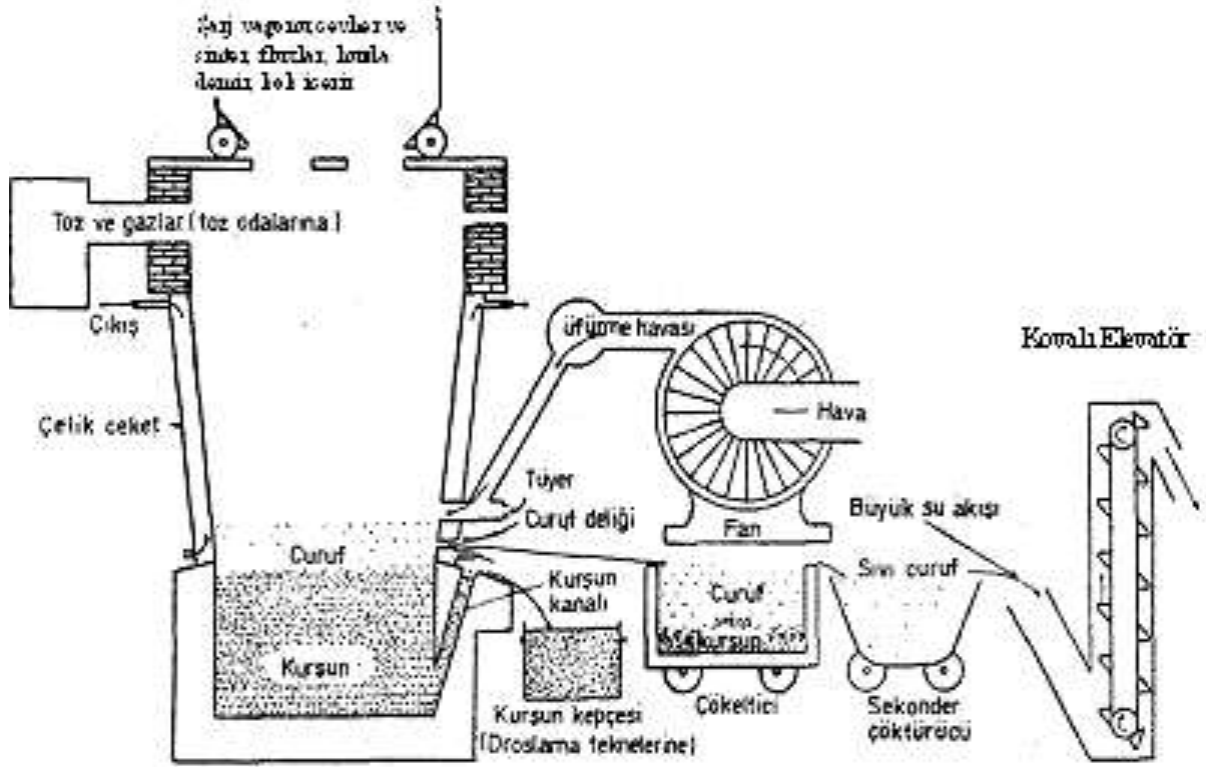
içerir. Cürufun Pb içeriği genellikle %1 civarındadır. Zn bazen %20 kadar yüksek derişimlerde cürufta toplanır. Genellikle uçurma işlemlerinde olduğu gibi bir ayırma işlemi Zn kazanmak üzere uygulanır. İzabe edilen kurşun Ag, Cu, Sb, Sn, As ve diğer mevcut kıymetli metaller gibi kolayca indirgenebilen metallerle az miktarda alaşımlandırılmış olur. Eğer şarjda bakır da mevcutsa sinterde bir miktar kükürt bırakılarak veya şarj sinterine Cu matı oluşturmaya yetecek kadar “S” ilave edilerek düşey fırında üçüncü bir sıvı faz olarak mat oluşumu sağlanabilir. Böylece, sıvı Pb içinde Cu çözünmesi en aza düşürülebilir. Şarj fazla miktarda S, As veya Sb içeriyorsa mat ve spayslar (speiss) oluşabilir. Bunlar Pb ve cüruf arasında sıvı bir tabaka halinde toplanır ve bu durum mat ve spaysların cüruftan ayrı olarak fırın dışına alınmasına yardım eder.

Fırının üst bölümlerinde şarj 200 °C ye kadar ısıtılmaktadır. Redüksiyon bölgesi sıcaklıkları 200–900 °C arasındadır. Kurşun oksit, CO tarafından düşük sıcaklıklarda kolayca indirgenir. Aynı şekilde demir (III) oksitler manyetit haline dönüşür. Bundan sonraki kademede, metalik demirin oluşmaması için fırın koşullarının ayarlanması gerekir. Demir oksitlerin FeO haline dönüştürülmesi ve cürufa geçirilmesi, fakat asla metalik hale indirgenmemesi istenir.

Ham kurşun %4 kadar empürite içermektedir. Bunlar Sb, As, Sn, S, Fe, Cu, Bi ve Ag tür. Bunlardan bazıları, kurşundan daha kolay oksitlenme özelliğinden yararlanılarak ayrılırken Ag, Sb ve Zn için özel yöntemlerin uygulanması gerekmektedir. Söz konusu empüritelerin bir kısmı kurşunun kullanımı sırasında zarar verdiklerinden, bir kısmı ise yan ürün niteliğinde oldukları için ham kurşundan temizlenmeleri gerekmektedir.

#### **4.1.2. Kurşun İzabesinin Endüstriyel Uygulaması**

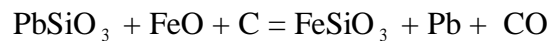
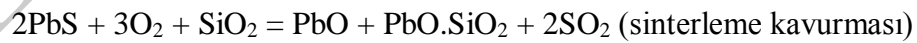
Kurşunun en çok rastlanan cevheri sülfür bileşimli galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüzit (PbCO<sub>3</sub>) ve anglezit (PbSO<sub>4</sub>) tir. Gümüş, genellikle kurşun ile birlikte konsantrenin yapısına girer ve kurşun izabesi sırasında ondan ayrılmaz, ancak kurşunun rafinasyonu sırasında ayrılır.



Şekil 23. Kurşun yüksek fırını

Kurşunun düşey fırında indirgenmesini sağlamak için önce konsantrenin kükürdü sinterlenme ile belli bir seviyenin altına indirilir. Bu maksatla konsantrenin önce flaks (silis, kalker, demir cevheri) ile harmanlanması gerekir. Yüksek fırında çalışma şartlarının iyi olması bakımından sinterleme sonunda üründe %12 civarında kükürdün kalmasına çalışılır. Sinterleme öncesi, izabe sırasında kendiliğinden cüruf oluşturmanın yanında şu amaçlar için de harmana silis ve kireç taşı katılmaktadır:

- 1-Kireç taşı, ısının bir kısmını absorbe etmek suretiyle, fırına hava girmesini engelleyen ileri derecedeki bir ergimenin önüne geçer.
- 2-Silis, özellikle yüksek tenörlü konsantrelerin sinterlenmesi sırasında, metalik kurşunun fazla miktarda ızgaraların altına (emme kasaları) akmasına engel olur. Silisin az olması halinde kurşun oksit kendisini bağlayacak yeterli silis ( $\text{SiO}_2$ ) bulamayacağı için, kurşun sülfürle reaksiyona girmekte ve metalik kurşuna dönüşmektedir.
- 3-Sinterlemede kullanılan kalker, sinter ürününe porozitede temin etmektedir. Yeterli porozite ise yüksek fırında iyi bir gaz-katı temasını sağlamakta, redükleme-ergitme kapasitesini arttırmaktadır.
- 4- Sisteme limonit, hematit veya tufal olarak ilave edilen demir cevherinin başlıca üç görevi vardır.
  - a) Cevherde mevcut silis ile birleşerek cürufu oluşturur.
  - b) Demir oksit önce demir haline indirgenir, sonra kükürtle birleşerek mat oluşturur ve kurşunu açığa çıkarır.
  - c)  $\text{FeO}$ , kurşun silikattan daha kuvvetli bazik olduğundan silikattaki kurşunun yerini almak suretiyle kurşunun açığa çıkmasına neden olur:



Kok'un yanmasıyla meydana gelen CO in yanısıra, flux içinde mevcut demir de kurşun oksitin düşey fırında indirgenmesine yardımcı olmaktadır.

Tüyer bölgesinde sıcaklığı 1200 °C olan fırında sıvı kurşun şarjda mevcut Au ve Ag'ü de bünyesine almaktadır. Şarjda As veya Sb fazla ise  $\text{Fe}_4\text{As}$  bileşiği oluşmaktadır; şarjdaki S, Ni

ve Sb'ı da bünyesine alan bu bileşim ise speiss olarak bilinmektedir. Fırının haznesinde yoğunluk ve bileşime bağlı olarak tabakalaşan dört sıvı fazın her birisinin ayrı ayrı değerlendirilmesi mümkündür. Yoğunlukları arasındaki farkın büyük olması ve birbirleri içinde çözünürlüklerinin az olması bu ürünlerin mekanik ayırımını mümkün kılar (Tablo2).

**Tablo 2.** Kurşun düşey fırında üretimi sırasında oluşan fazların kimyasal bileşimleri ve yoğunlukları

Bileşimin Adı	Kimyasal Yapısı	Yoğunluğu
Cüruf	(Fe, Si, Ca, Al-oksit faz)	3,5–3,8
Mat	(Cu, Fe-Sülfür faz)	4,5–5,2
Speiss	(Fe, Co, Ni-As veya Sb faz)	6.0
Kurşun (ham)	(Pb, Ag-Metalik faz)	10,5–11

Sistemdeki kurşun silikat, demir oksit ve kalsiyum oksit gibi basit oksitlerin varlığında CO vasıtasıyla metale parçalanır. Kurşun sülfür sadece kısmen  $PbSO_4$  ve  $PbO$  ile reaksiyona girerek parçalanır. Bir kısmı buharlaşır ve fırın üst tabaka tuğlaları üzerinde yoğunlaşarak tabakalar oluşturur ve fırının çalışmasını güçleştirir. Kurşun sülfatın varlığı  $PbS$  kadar zararlı değildir. Parçalanması ve  $PbO$  ile redüksiyonu kolaydır. Çinko oksit cürufa geçer. Cüruftaki çözünürlük yüksek  $CaO$  oranları ile yükselir. Tüyerler bölgesinde bir miktar çinko metalik hale dönüşebilir. Gaz halindeki Zn fırın içinde yükselirken  $CO_2$  yardımıyla derhal  $ZnO$  haline oksitlenerek katılaşır. Sinterdeki bakır, eğer mat üretimi öngörülmüşse ve kükürt varsa mata geçer. Aksi takdirde indirgenerek metalik Pb içinde çözünür ve normal düşey fırın ergitmesinin en zararlı bileşeni olarak bilinir. Bakır cürufta az çözünür ve cürufun viskozitesini artırır. Arsenatlar, bakır, demir ve nikel indirgenerek “spays” denilen sıvı alaşımların fırındaki dördüncü sıvı fazın oluşumuna neden olur.

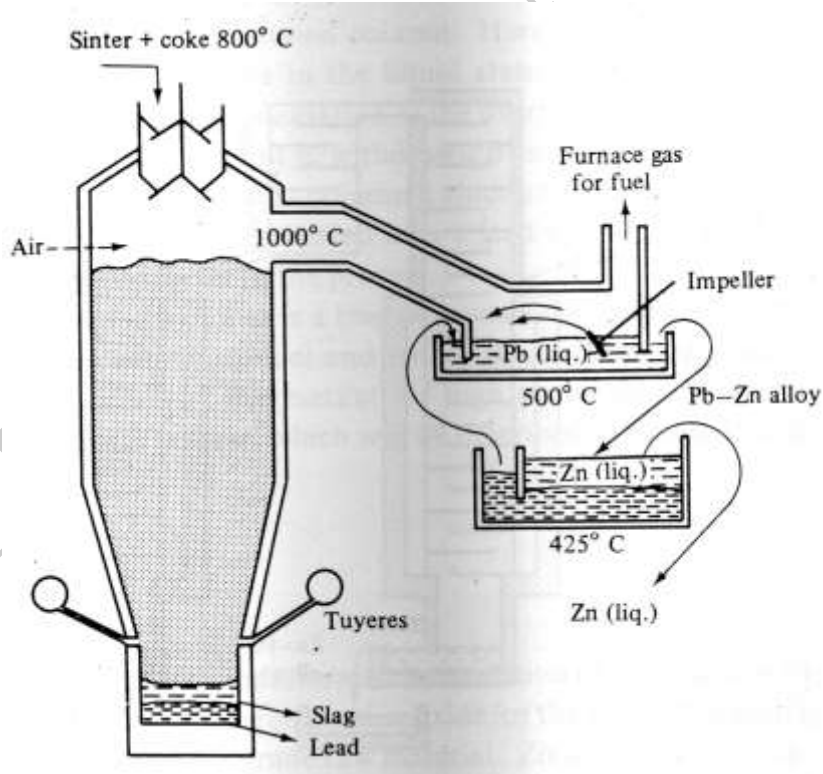
Önemli bir diğer konu da Pb verimidir. Pb verimini etkileyen faktör kurşun oksitin cüruftan indirgenmesidir. Cüruftaki  $PbO$  aktivitesinin azalması indirgeme için daha yüksek  $CO/CO_2$  oranına gerektirmektedir. Fakat bu oranın hiçbir zaman metalik Fe oluşumu için yeterli seviyeye çıkmamasına dikkat etmek gerekir. Bu süreç özellikle kıymetli metallerin kazanılması açısından verimli değildir ve bu nedenle zorunlu olmadıkça uygulanmamaktadır.



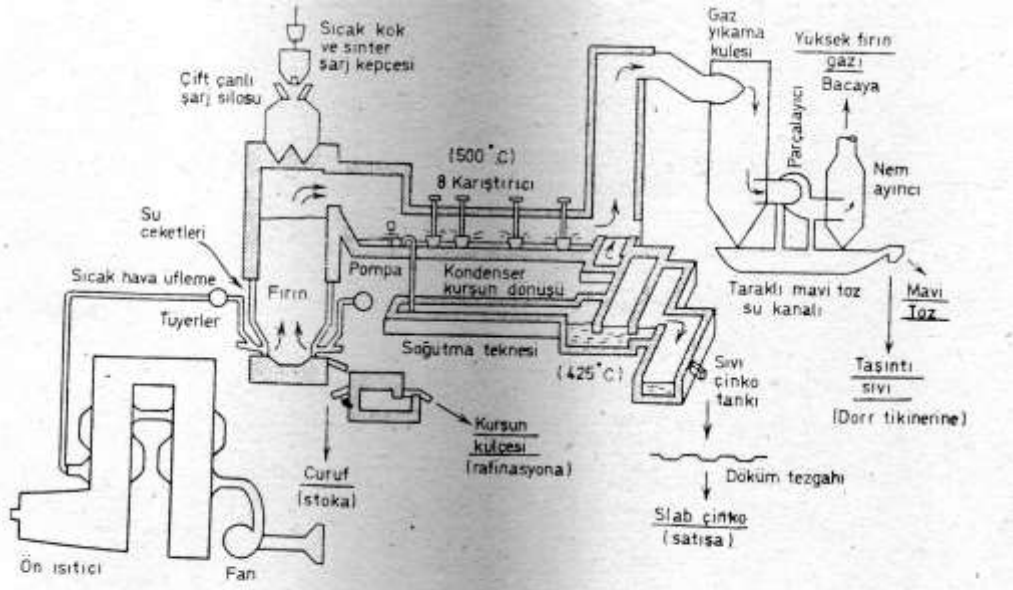
Üflenen havanın oksijen bakımından zenginleştirilmesi kokta tasarruf sağlamanın yanında Pb düşey fırınında izabe hızının da artırılabilmesini göstermiştir. Oksijen zenginleştirme seviyesinin normal işlemler için olanın %3'ü kadar olması önerilmektedir.

#### 4.1.2.1. ISP süreci (Imperial Smelting Process)

Pb ve Zn'un her ikisinin de kazanılması bakımından Pb-Zn cevherlerinin düşey fırınlarda izabesi uzun yıllardır olanaksız görülmekteydi. Yeni bir gelişme görünüşü olarak Pb düşey fırınına benzer düşey fırınlarda gerçekleştirilen "Imperial Smelting Process"inde Pb standart yollarla indirgenirken Zn buharı baca gazlarında yer alır (Şekil 24). Ardından Zn buharı sıvı Pb tarafından absorblanarak bu gazların içinden yoğunlaştırılır. Sıvı Pb içindeki Zn'un çözünürlüğü azalan sıcaklıkla düşmekte ve 450 °C'nin altındaki sıcaklıklarda iki sıvı ayrılmaktadır (Şekil 25). Bu süreç Pb ve Zn içeren cevherlerin işlenmesinde önemli ekonomik üstünlüklere sahiptir.



Şekil 24. Karma kurşun ve çinko içeren cevherlerin izabesinde kullanılan ISP yüksek fırını

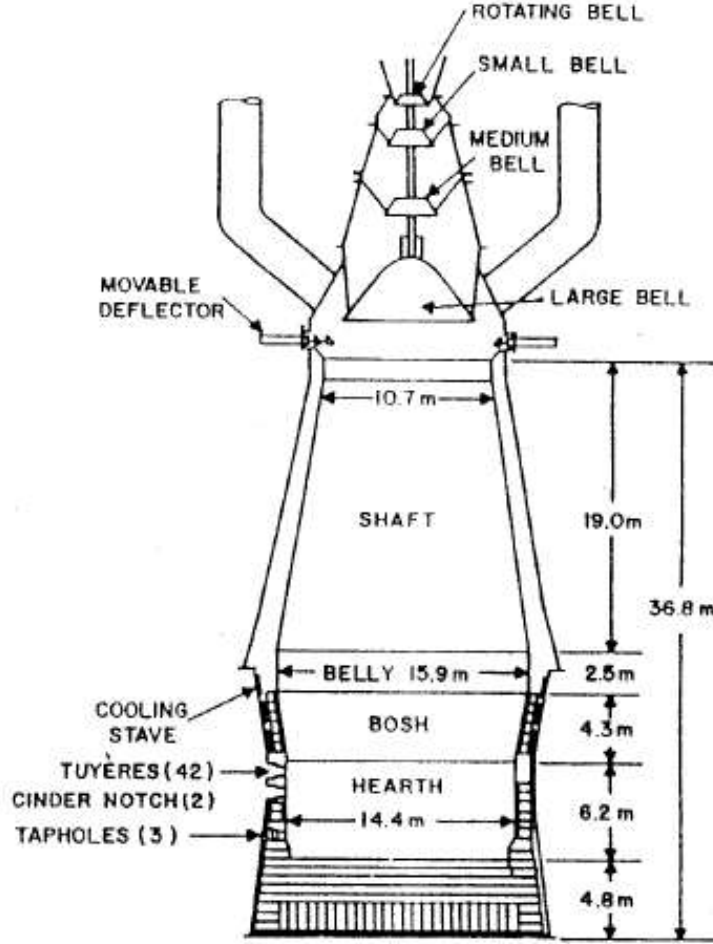


Şekil 4.28. Imperial Smelting Prosesi fırın dizaynı ve çalışma şeması

Şekil 25. Imperial Smelting Prosesi akım şeması

## 4.2. Ham (Pik) Demir Üretimi

Fe yüksek fırın süreci cevher, yakıt ve cüruf yapıcılarının düşey fırınının üstünden yüklenmesini ve ısıtılmış hava veya basınçlı havanın (blast) alttan üflenerek indirgeme işlemlerini kapsamaktadır. Bu süreçte, çelik endüstrisinin temel girdisi olan yüksek C'lu, Si'li ve Mn'lı pik (ham) demir üretilmektedir. Modern bir yüksek fırının kesit görünüşü Şekil 26'da verilmiştir.



Şekil 26. Bir yüksek fırının kesiti ve boyutları

Demir yüksek fırınlarında üretilen her bir ton Fe için yaklaşık olarak (Şekil 27);

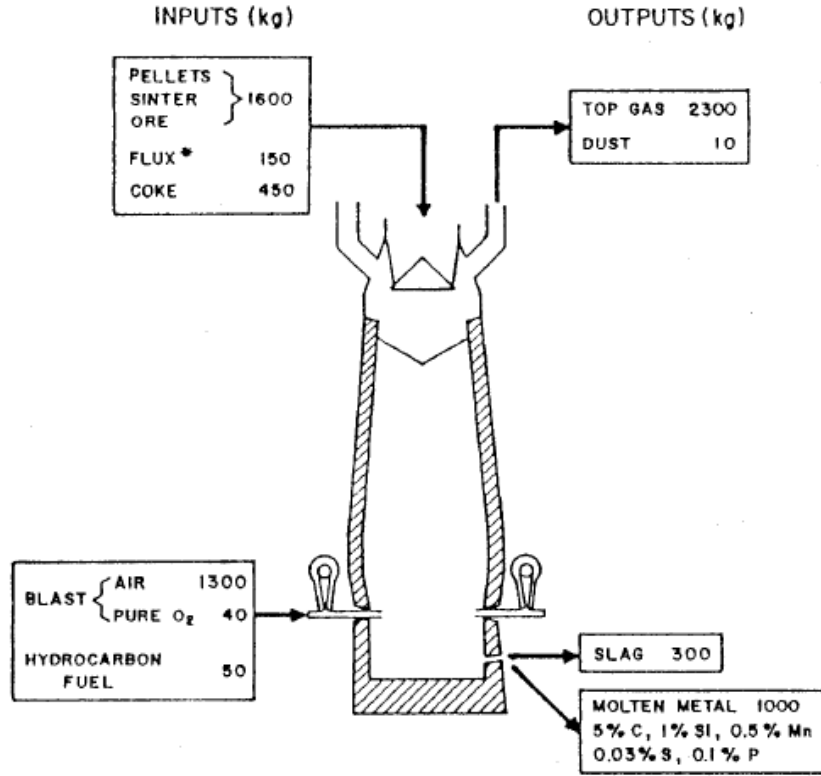
- 1,6 ton cevher
- 0,5 ton kok
- 0,2 ton kireç taşı + dolomit karışımı
- 1,7 ton hava

fırına yüklenir ve bu malzemelerden;

- 1 ton Fe pik demir

- 0,3 ton cüruf (%35–45 CaO, %30–35 SiO<sub>2</sub>, %10–15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %2–10 MgO, %0.1–1.2 Mn, %0.2–0.4 Fe, %1–2 S)
- <0,05 ton baca tozu
- 2,7 ton yüksek fırın gazı (%23–25 CO, %14–16 CO<sub>2</sub>, %3–5 H<sub>2</sub>, kalanı N)

üretilir.



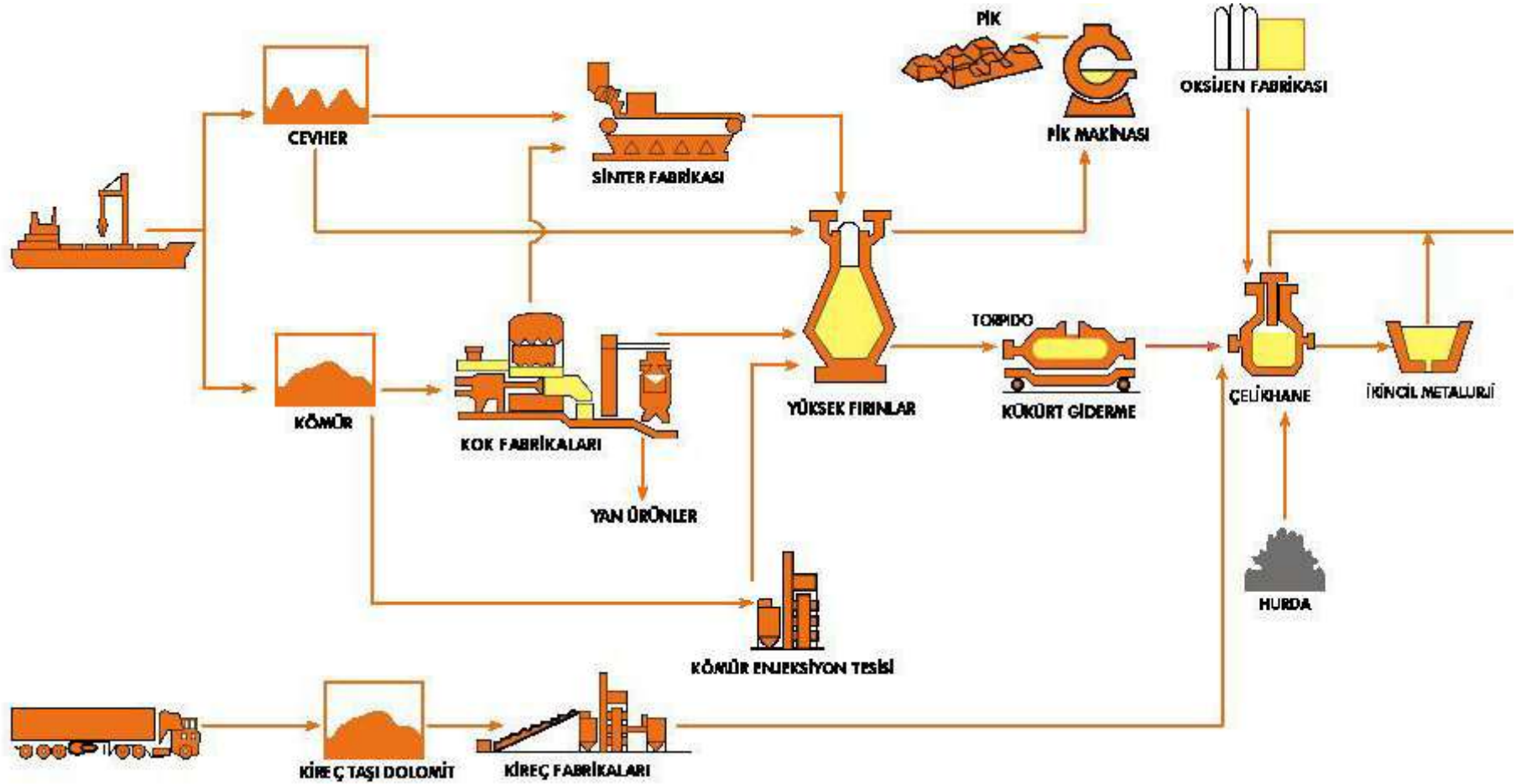
Şekil 27. PİK demirin üretiminde yüksek fırında malzeme akımı

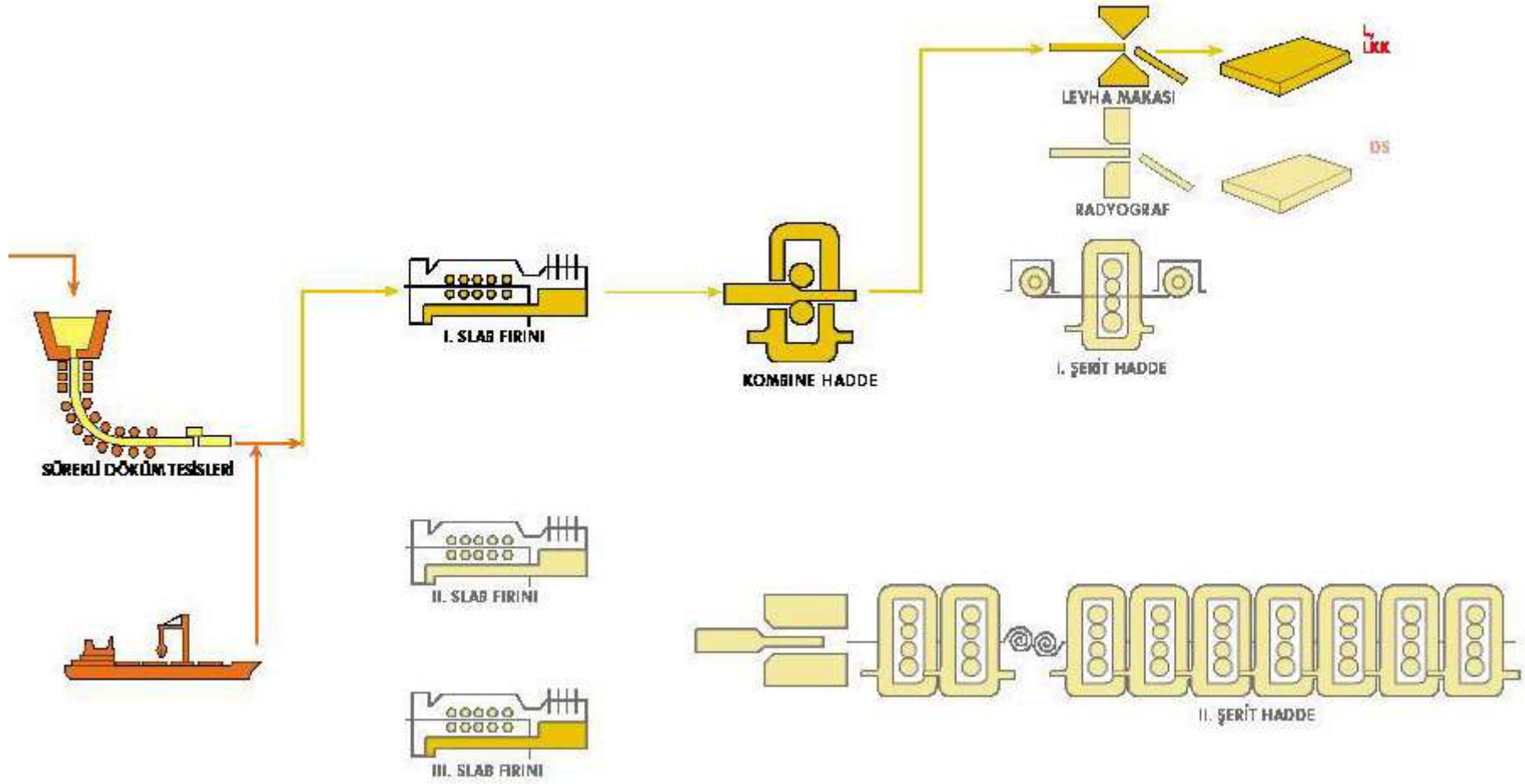
Fırına yüklenen demir, hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) veya manyetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) gibi mineraller içeren oksitli cevherlerden sağlanır. Saf hematit %70 Fe içerir, cevherler ise %50 civarında Fe içerir ve aralarındaki fark silika ve aluminattan oluşan gang ve nemden (~%12) oluşmaktadır. Birçok fırında, kendi kendine cüruf oluşturan sinter veya peletlerle hazırlanan şarj malzemesi kullanılır. Demir ayrıca, kaplama, çubuk, bilya gibi değirmen artıkları, sinter ve açık ocak fırınlarının veya konverterlerin artıkları ve hurda olarak ilave edilir. Kok işlem için yalnızca ısı sağlamaz aynı zamanda indirgeme reaktifi olarak görev yapar. Kireç taşı ve dolomit sıvı cüruf oluşturmak ve pİK Fe'e geçen Si ve S miktarlarını düzenlemek için katılır. Kokun yanmasını sağlamak ve indirgeme için gerekli CO'ı üretmek üzere işleme O<sub>2</sub> temin etmek üzere fırına sıcak hava basınçla üflenir. Basınçlı hava bazen doğalgaz veya sıvı yakıt ile

zenginleştirilerek gereksinilen kokun yerini alabilir. O<sub>2</sub> gazı genellikle bu yakıtlarla ilave edilir.

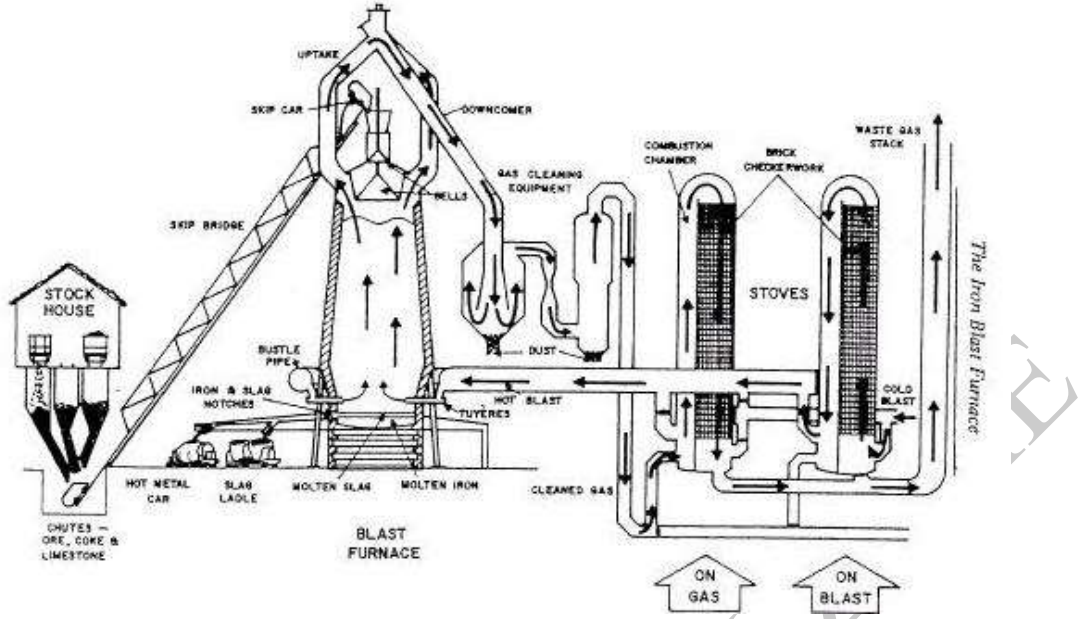
Yüksek fırın fabrikası, ana yapısı yüksek fırının kendisinin olduğu birkaç üniteden oluşur. Bir yüksek fırın fabrikası, temel ve yardımcı üniteleri ile birlikte akım şeması Şekil 28'de gösterilmiştir ( <http://www.steel.org//AM/Template.cfm?Section=Home> ). Basınçlı hava 800–1000 °C (1500–1800 °F) sıcaklığa ısıtıldığı ısıtıcılardan geçirilir (Şekil 29). Isıtıcılar tozdan arındırılan yüksek fırın baca gazlarından sağlanan ısının geri kazanımına olanak sağlar. Ayrıca yüksek fırın işlemleri için yüklem donanımı, metal ve cürufu taşımak üzere potalar gereklidir. İkincil donanım sinter fabrikasını kapsar, burada cevher tozları, çelikleştirme işlemlerinden elde edilen Fe-oksitler, yüksek fırın toz toplama ünitelerinden gelen tozlar kullanılabilir ürün haline sinterlenir. Kok ocakları da kömürden kok üretmek için gereklidir ve (entegre) tesislerde kok ocağı gazlarının yan ürün olarak üretilmesi de söz konusudur. Ayrıca tamamen tümleşik çelik üretim tesisinde çelik üretimi için gerekli ve yardımcı tüm tesisler de bulunmalıdır.

METALURJİ & MALZEME





Şekil 28. Bir entegre demir-çelik tesisi akım şeması



Şekil 29. Demir yüksek fırını ve yardımcı üniteleri

#### 4.2.1. Demir Yüksek Fırınının Kimyası

Fe yüksek fırınında meydana gelen temel reaksiyon demiroksitlerin 'C' ile indirgenmesidir. Bu süreçte gerçekleşen mekanizma CO gazı ile



reaksiyonuna göre gaz indirgemedir. Yüksek sıcaklıklarda fazla C'nun bulunması durumunda CO<sub>2</sub>, CO'ye indirgenir (Boudouard reaksiyonu):



Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in CO ile indirgenmesi gerçekte üç aşamadan meydana gelir. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ardışık olarak Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO ve son olarak Fe'ye indirgenir, (pirometalurji II). Fe-oksitlerin indirgenmesinin yanı sıra Mn, Si ve P oksitleri;



reaksiyonlarına göre CO tarafından indirgenir. Burada "alt çizgi" metal çözeltileri içindeki elementleri göstermektedir (Şekil 30).



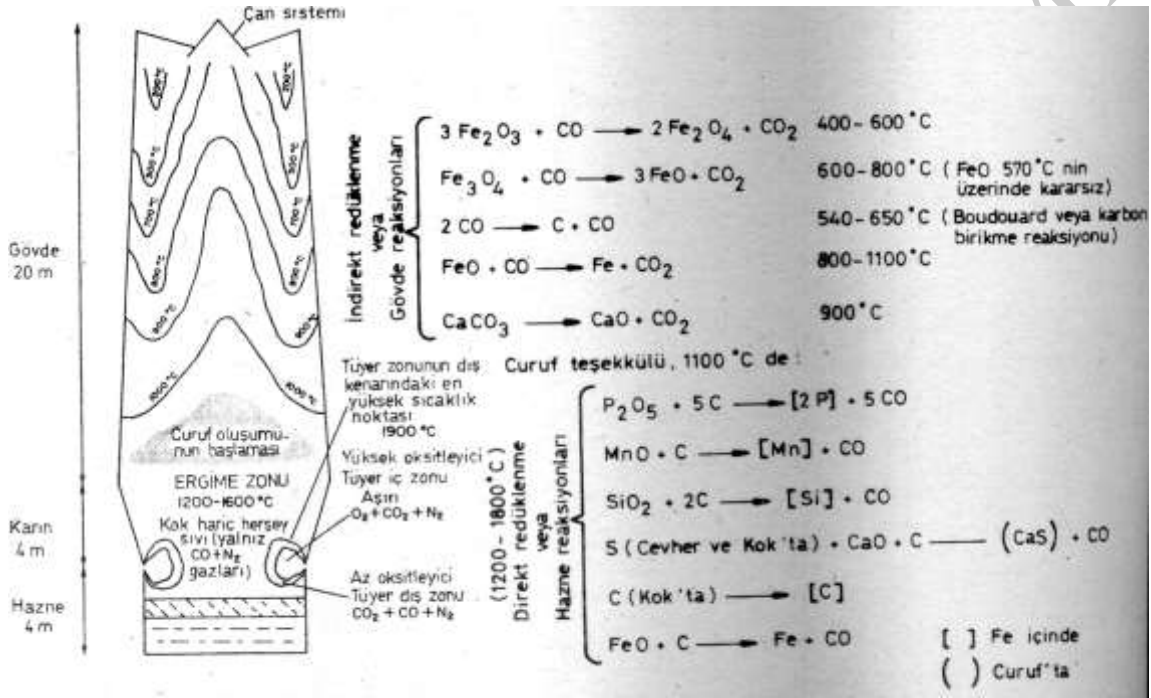
Basınçlı hava içindeki su buharı da süreçte etkindir:



Yukarıdaki reaksiyonda serbest kalan  $H_2$ , Fe-oksit ile etkileşebilir ve onu indirir:



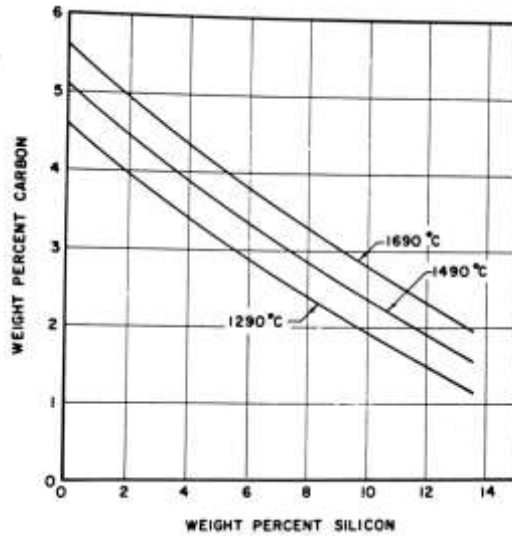
Bu yolla oluşan su tekrar bozunur. Dikkat edilmesi gereken bir konu reaksiyonlardan çok azı süreç için gerekli ısıya bir katkıda bulunur; karbonun oksitlenmesi, CO ile ilgili olarak bazı indirgeme reaksiyonları ham malzemeyi kurutmak, kireçtaşını bozmak, Fe ve cürufu ergitmek ve ısı kayıplarını karşılamak üzere ısı verir.



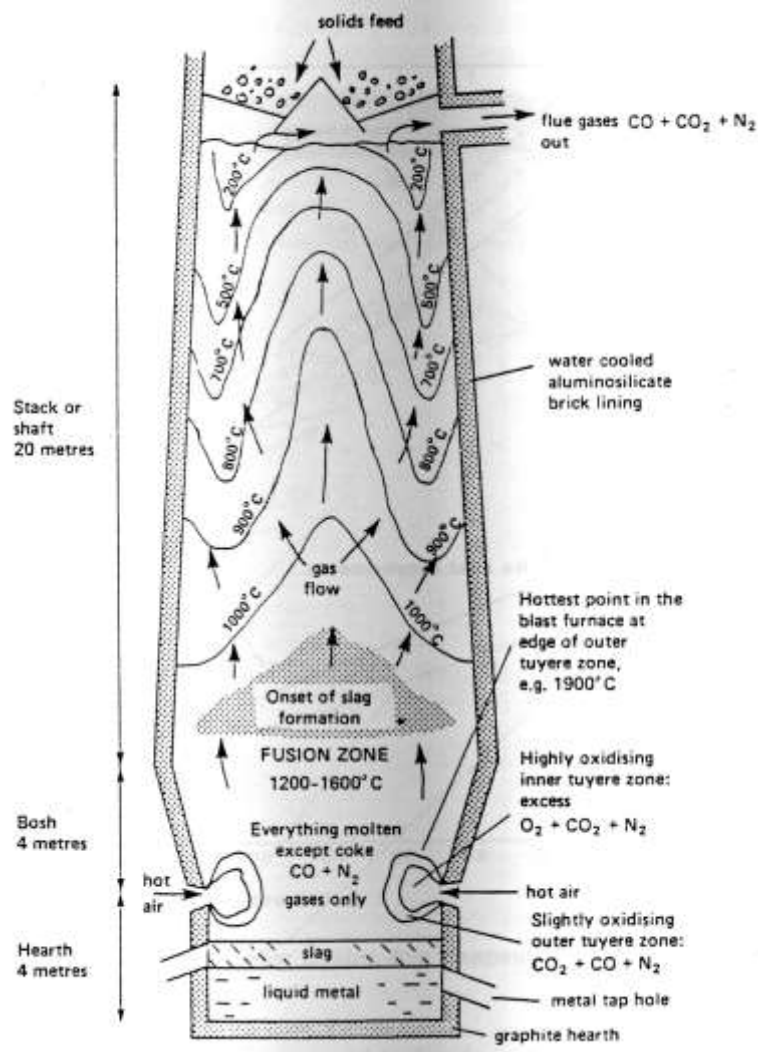
Şekil 30. Yüksek fırınlarda değişik bölgelerde oluşan reaksiyonların şematik gösterimi

Mn, Si ve S gibi elementlerin dağılımı temelde cüruf bileşimi ve ocağın sıcaklığı ile kontrol edilir, zira sıvı metal C ile doymuştur ve tüyerler civarındaki gazın bileşimi üfleme sıcaklığı ile kontrol edilir ve büyük bir değişim söz konusu değildir. Esas olarak cevherden kaynaklanan Mn miktarının %70-80'i pik demire geçer. Daha yüksek Mn miktarları daha yüksek ocak sıcaklığı ve bazik cüruflarla elde edilir. P'un tümü Fe içine indirgenir. 'S' esas olarak kök veya cevher ile fırına taşınır ve Fe "C" ile doymuş halde bulunduğu yüksek sıcaklıklarda büyük oranda bazik cüruf içinde kalabilir. Pik demirde çözünen Si miktarı, sıcaklık ve cüruf içindeki silikanın termodinamik aktivitesi ile kontrol edilir. Yüksek sıcaklıklar ve asidik cüruflar yüksek Si içeriğine yol açar. Yüksek fırın süreçlerinde cüruf bileşiminin oldukça fazla önemli rol oynaması, yüksek fırın cürufları üzerine çalışmaların yoğunlaşmasına neden olmaktadır.

Cüruf bileşiminin oynadığı role ilave olarak sıvı Fe içinde çözünmüş elementler arasındaki etkileşim de önemlidir. Yüksek fırın metalinde görülen temel bir etkileşim çözeltideki Si ve C arasındadır. Sıvı Fe içindeki C çözünürlüğü Şekil 31’den görüleceği gibi ‘Si’ mevcudiyeti ile önemli oranda azalır. Yüksek fırında pik Fe esas olarak ‘C’ ile doymuş halde olduğundan, cüruf içindeki silika ( $\text{SiO}_2$ ) aktivitesi metalin ‘Si’ içeriğini kontrol etmektedir. Si içeriği, uygun reaksiyon kinetiğinin olduğu kabul edilerek, C içeriğini kontrol etmektedir. Fe-Si alaşımlarında “C” çözünürlüğüne sıcaklığın etkisi de Şekil 6’da gösterilmiştir. Demir ve çelik üretiminde meydana gelen reaksiyonların kontrolü, önce Fe cevherinden pik demire indirmek üzere oksijen potansiyelinin ayarlanmasını ve sonra ham demirden çelikleştirme işleminde empüriteleri oksitlemek üzere oksijen potansiyelinin artırılmasını kapsamaktadır. Demir yüksek fırınında  $\text{O}_2$  potansiyeli hazne bölgesinde oldukça düşüktür (ŞEKİL) ve indirgeme gazları fırın içinde Fe-oksit ve kok ile (4–6) ve (4–7) bağıntılarına göre etkileşerek fırının üstüne doğru artar. Sıcaklık profili tüyerlerin tam üstündeki ergitme bölgesindeki  $1650^\circ\text{C}$  ( $3000^\circ\text{F}$ ) sıcaklıktan fırının tepesinde  $200^\circ\text{C}$  ( $400^\circ\text{F}$ ) ye düşer (Şekil 32). Fırın içindeki oksijen potansiyeli değişimi aşağıdaki örnek problemde gösterilmiştir.



Şekil 31. Fe-Si alaşımlarında karbon çözünürlüğünün Si miktarına ve sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 32. Demir yüksek fırınında sıcaklık dağılımı ile şarj ve gaz bileşenlerin hareketleri

### Örnek problem: 4-1

Yüksek fırın haznesi ile gövde arasındaki oksijen potansiyelini karşılaştırmız.

### Çözüm:

Ön ısıtılmış hava fırına üflendiği yerde oksijen hemen sıcak kok ile etkileşerek CO oluşturur.

Basınç yaklaşık olarak 2 atm ve gaz bileşimi 1/3 CO ve 2/3 N<sub>2</sub> şeklindedir.

Sıcaklığın 1550°C ve



reaksiyonu için dengenin olduğunu kabul ederek

$$K_a = \frac{a_c^2 P_{O_2}}{P_{CO}^2} = \frac{P_{O_2}}{(0,67)^2} \quad (4-1b)$$

Phelke Tablo A-11 den



$$-RT \ln K_a = -RT \ln \frac{P_{O_2}}{(0,67)^2} = 56,400 + 40,32T \quad (4-1c)$$

$$\log K_a = \frac{-56,400}{4,575(1823)} - \frac{40,32}{4,575} \quad (4-1d)$$

$$\log \frac{P_{O_2}}{(0,67)^2} = -6,75 - 8,81 \quad (4-1e)$$

$$P_{O_2} = 0,67^2 (10)^{-15,56} = 12,4 \times 10^{-16} \quad (4-1f)$$

Haznedeki oksijen potansiyeli, fırın içindeki en düşük oksitleme seviyesi olup  $10^{-16}$  atm mertebesindedir.

Fırın gövdesinin üstüne doğru gazlar daha indirgeyici hale gelir. Wustitin (FeO) Fe'e indirgediği noktayı dikkate alalım, sıcaklık  $750^\circ\text{C}$  civarındadır.



Bu reaksiyonun oluşabileceği maksimum oksijen potansiyeli



Reaksiyonu ile verilir. (4-1h) bağıntısı için S.S.E değişimi, Tablo A-11 de  $\delta - Fe$  için verilen değerlerin sıcaklıkla doğrusal değiştiğini kabul ederek en düşük sıcaklık için ekstrapolasyonu ile ve katı fazların aktivitesi '1' alınarak

$$K_h = \frac{a_{Fe}^2 P_{O_2}}{a_{FeO}^2} = P_{O_2}$$

$$\log K_h = \log P_{O_2} = -\frac{125,200}{4,575(1023)} + \frac{30,36}{4,575}$$

$$P_{O_2} = 10^{-20} (7,68 \times 10^{-21}) \quad (4-1i)$$

Oksijen potansiyeli  $10^{-20}$  atm, fakat sıcaklık  $750^\circ\text{C}$  dir. Eğer haznedeki ve gövdedeki oksijen potansiyelleri aynı sıcaklıkta karşılaştırılacak olursa, örneğin  $1550^\circ\text{C}$  de fırın gövdesindeki etkili  $O_2$  potansiyeli yalnızca  $2,5 \times 10^{-8}$  atm olacaktır.

#### 4.2.2. Yüksek Fırın İşlemlerindeki Gelişmeler

Tasarım iyileşmelerinin yanında yüksek fırın teknolojisinde son yıllardaki gelişmeler basınçlı hava neminin kontrolü, basınçlı havada  $O_2$  zenginleştirilmesi, doğal gaz veya diğer yakıtların

enjeksiyonu, basınçlı işlemler ve yararlı yardımcı malzemelerin daha fazla kullanılmasıdır. Yüksek fırınlarda gerçekleştirilen çeşitli modifikasyonlarla üretimde %15 artış sağlanırken, kok oranında %12,5 ve baca tozlarında %33 azalma sağlanmıştır.

Yüksek fırına giren malzemenin hemen hemen yarısı havadır. Bunun sonucu olarak, nemlilikte küçük değişimler fırına taşınan suyun miktarı açısından önemlidir. Tüyerlere komşu sıcak bölgede su buharının endotermik bozunması önemli miktarda ısı absorbe eder. Fırın haznesinden absorbe edilen bu ilave ısı, kok şeklindeki gerekli yakıt miktarını artırır. Basınçlı hava akımının soğutma (yoğunlaştırma) devresinden veya havanın uygun kurutma kolonlarından geçirilerek kurutulmasıyla bir miktar yakıt tasarrufu sağlanmaktadır. Fırın çıktısının artırılmasının bir yolu olarak üflenen havanın O<sub>2</sub> bakımından zenginleştirilmesi önerilmektedir ve havadan düşük maliyetli O<sub>2</sub> ayırımı süreçlerindeki gelişmeler bu öneriyi daha da ekonomik yapmaktadır. Üflenen havada %6 O<sub>2</sub> zenginleşmesi üretim hızını %20–25 artırmaktadır. Ayrıca O<sub>2</sub> zenginleşmesi üflenen hava içindeki N<sub>2</sub> oranını da azaltacağından çıkış gazları ile fırından daha az ısı uzaklaşacak, baca tozlarındaki indirgeme ile reaktif gazların hacmi ve hızı azalacak, kokun yanma verimi artarak daha yüksek ocak sıcaklığına ulaşacaktır. Belli bir gaz hızı için, fırından geçen O<sub>2</sub> miktarı fırın basınç altında çalıştırılırsa artırılabilir. Ancak yüksek basınç altında yüksek fırın işletiminde mekanik zorluklar vardır ve bazı fırınlarda tepe basınçları 1 atm (2 atm mutlak basınç) olarak korunmuştur.

Üflenen havanın doğal gaz ile zenginleştirilmesi kok oranının azalmasına neden olmuştur.

Pelletlenmiş konsantrelerin kullanımı yüksek fırın üretkenliğini önemli oranda artırmıştır. Örneğin, bir tesiste 1500 ton/gün olan pik demir üretimi pellet kullanımı ile 2700–2800 ton/gün olmuştur.

Malzemelerin zenginleştirilmesi şarjın özelliklerini ve aynı zamanda şarjın fiziksel şeklini de geliştirmiştir. Şarjın yıkanması ve boyutlandırılması optimum fırın performansının yakalanmasında önemli bir husustur. Aynı zamanda madende zenginleştirme şarj malzemesinin fırına taşınması ile ilgili olarak önemli tasarruf sağlamaktadır. Ayrıca malzemenin boyutlandırılması gazların geçişini kolaylaştırmakta ve fırın şaftında malzeme ve ısı iletiminde gelişmeye yol açmaktadır ve aynı zamanda şarjın fırın içindeki aşağıya doğru daha homojen hareket etmesini sağlamaktadır.

**Tablo 3:** Ham demir çeşitleri

	% C	% Si	% Mn	% S	% P
Bazık ham demir	3.8 – 4.2	0.8–1.2	1.0–2.0	0.04	0.04
Hematit piki h1	4.5 max	2.3–3.0	1.7–2.0	0.05	0.05
<i>Hematit piki h2</i>	4.5 max	1.7–2.3	1.2–2.3	0.05	0.05
Döküm piki 1	3.5–4.2	1.8–2.25	1.0 MAX	0.04	1–1.4 *
Döküm piki 2	3.5–4.2	1.8–2.25	1.0	0.04	1.4–2 *



İSDEMİR ÜRÜNLER KATALOĞU ISDEMİR PRODUCTS CATALOGUE

**PİK DEMİR (CAST PIG IRON)**

STANDARD DIN EN - 10001 - 1991

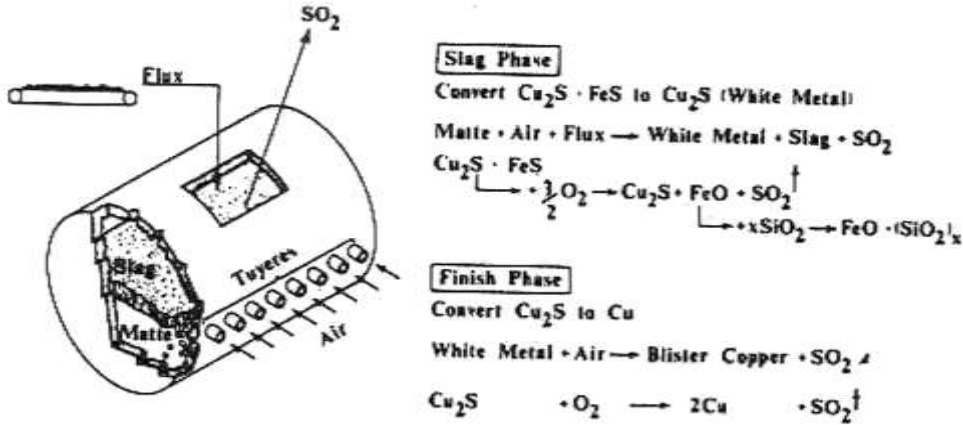
PİK DEMİRLER (PIG GRADES)	SİMGESİ (SYMBOLS)	KİMYASAL ANALİZ (%) (CHEMICAL ANALYSIS)				
		C	Si	MN	P	S
HEMATİT-I PİKİ HEMATITE PIG IRON - I	H-1	3.3-4.5	2.01-2.60	0.4-1.2	0.12 Max	0.06 Max
HEMATİT-II PİKİ HEMATITE PIG IRON - II	H-2	3.3-4.5	1.40-2.00	0.4-1.2	0.12 Max	0.06 Max
ÇELİK -I PİKİ CONVERSION IRON -I	C-1	3.3-4.8	1.01-1.39	0.5-1.5	0.25 Max	0.06 Max
ÇELİK -II PİKİ CONVERSION IRON -II	C-2	3.3-4.8	1.00 Max	0.5-1.5	0.25 Max	0.06 Max

## AÇIKLAMA:

- Bu Standartların dışındaki pikler , fabrika imkanları dahilinde özel anlaşmaya tabidir.

## 5. Bakırın Konversitajı (Mat Dönüştürme)

Cu matının metalik Cu'a dönüştürülmesi, Fe ve S'ü oksitlemek üzere mat içine hava üflenmesi yoluyla yapılır. Dönüşüm iki aşamada gerçekleştirilir (Şekil 3).



Şekil 33. Bakır konverterinin şematik görünüşü ve işlemlerin gelişimi

Konverter sürecinin ilk aşaması demir sülfürün oksidasyonu ve cürufa alınmasıdır. Bu işlem, ergimiş mata silika ( $SiO_2$ ) ilavesi ile birlikte hava üflenerek yapılır. Demir sülfürün oksitlenmesi, sıcaklığı  $1300^\circ C$ 'de tutmak için gerekenden daha fazla ısı verir ve bazen aşırı ısınmayı önlemek için soğuk malzeme ilave edilir. Birinci aşamada (slag phase-cüruf oluşturma) Fe-sülfür, Fe-O haline



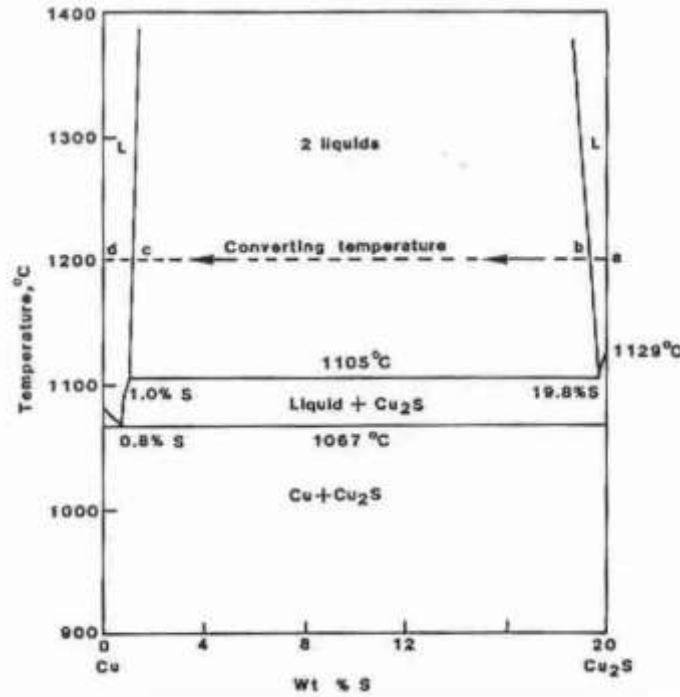
reaksiyonuna göre oksitlenir. Daha sonra FeO silika esaslı cüruf oluşturuçularla birleşerek cürufu oluşturur. Burada elde edilen cüruf mat ergitme cüruflarından daha düşük silika içeriğine sahiptir. Kalan mattaki Cu içeriği arttıkça katı manyetit olduğu bir noktaya ulaşılır. Bu nedenle konverter cürufları daima önemli miktarda dağılmış manyetit kristalleri içermektedir. Aynı zamanda Cu içeriği de yüksek olup %4 civarındadır. Daha önce de belirtildiği gibi, bu cüruf genellikle mat ergitme fırınına geri döndürülür. Pratik olarak tüm demir cürufa toplanıp alındıktan sonra konvertere daha fazla mat ilave edilir ve işlem yeteri kadar büyük hacimde ve gerekli saflıkta  $Cu_2S$  elde edilinceye kadar tekrarlanır. Buna "**Beyaz Metal**" denir. Birinci aşama üfleme sırasında yaklaşık %1 kadar  $Cu_2O$  cüruf içinde yer alır. Cüruf içindeki Cu-oksit, mat içindeki FeS derişimi çok azalınca kadar FeS ile indirgenme eğilimindedir. Fe'nin oksitlenmesi oldukça fazla ekzotermiktir ve düşük tenörlü matlarda,

başka bir ifade ile yüksek Fe içerikli matlarda, konverter içinde oksitlenmenin olduğu sıcaklığı sürdürmek için sıklıkla Cu hurdası ilave edilir.

Üfleminin ikinci aşaması (finish phase- Cu eldesi) “Beyaz Metalin”



reaksiyonuna göre oksitlenmesini kapsamaktadır. (4-15) reaksiyonundan anlaşılacağı gibi bu sırada konverter içinde biri diğeri içinde çözünmeyen iki sıvı faz bulunmaktadır (Şekil 34).



**Şekil 34.** Bakır-bakır sülfür faz diyagramı ve 1200°C’de matın (a) bakır metaline (c) dönüştürülmesinin son aşamasında reaksiyonların izlediği yol (a,b,c,d)

İlk aşamada oluşan son cürufun alınmasından sonra üfleme devam edilir ve Cu<sub>2</sub>S oksitlenerek metalik Cu oluşur. Bu aşamanın sonunda üretilen Cu metaline, katılma sırasında çözülmüş az miktardaki S ve O’nin birleşmesiyle oluşan gaz gözenekleri nedeniyle “Blister Bakır” denir ve çoğunluğu Fe, S ve O olan yaklaşık %2 empürite içerir. Aynı zamanda başlangıç cevherindeki ve cüruf yapıcılarda mevcut tüm daha asil metaller de burada toplanır. (4-15) reaksiyonu aynı zamanda gerekli sıcaklığı sürdürmeye yetecek kadar ekzotermiktir. Bu durumda ilginç olan bir sülfürün doğrudan metale oksitlenmesidir. Üfleme sırasında oluşan herhangi bir bakır oksit, sülfür ile reaksiyona girer:

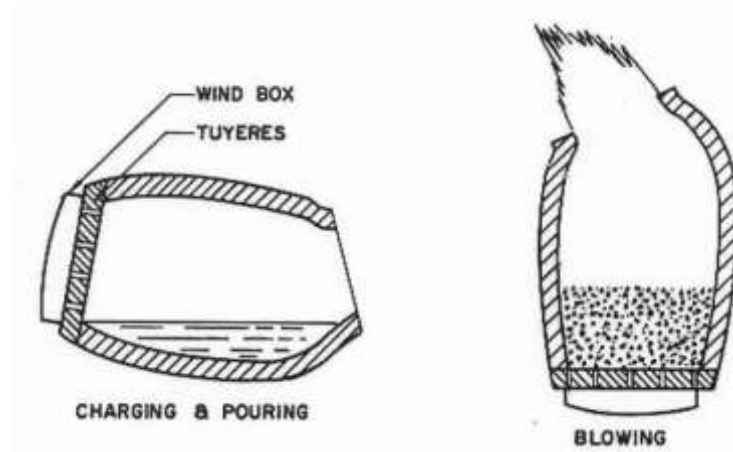




Bir kısım sülfürün önce oksit haline dönüştüğü ve bunun tekrar kalan sülfür ile reaksiyona girdiği düşünüldüğünden bu son reaksiyona bazen “Kavurma Reaksiyonu” denir.

### 5.1. Bakır Dönüştürmenin Endüstriyel Uygulaması

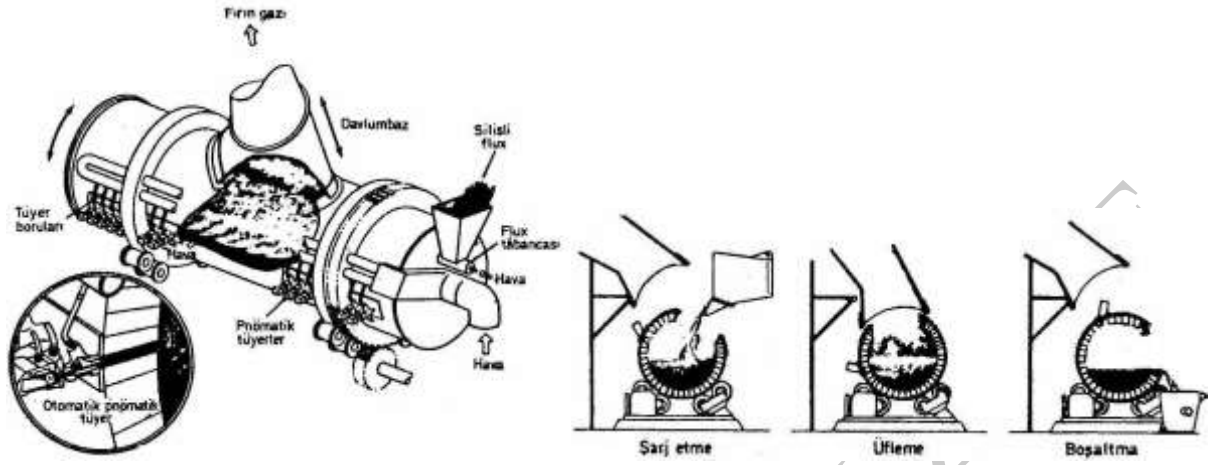
Mattan bakır elde edilmesinde genel olarak iki tip konverter kullanılmaktadır: Bunlardan ilki armut şekilli Bessemer konverterine benzer “Great Falls konverteri” (Şekil 35) ve yatay konumda silindirik “Pierce-Smith” konverteri (Şekil 36).



Şekil 35. Bessemer konverterinin işletim konumları

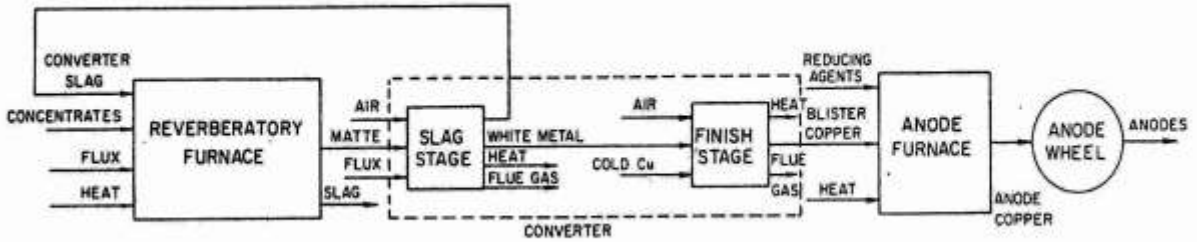
Mat ergitme fırınından alınan Fe-Cu matının Bessemer konverterinde işlenmesinde: Uygulamada, önce konvertere sıvı mat ve silika esaslı cüruf oluşturuçu yüklenir. Bessemer konverterinde sıvı mat, tüyerler üstte iken doldurularak tüyerlerin tıkanması önlenir, hava üflendikten sonra çalışma konumuna döndürülür. Fe oksitlenip cüruf oluştukça, daha fazla mat ve silika ilave edilir. Bu tekrarlı işleme tüm şarj esasen “beyaz metale” dönüşünceye kadar devam edilir. Beyaz metalin dönüştürülmesinde Cu üzerinde bir  $Cu_2S$  tabakası bırakarak kabın dibine çökelir. Cu endüstrisinde Bessemer konverterinin uygulanması konverterin altı yerine kenarlarına tüyerlerin yerleştirilmesine kadar başarısızdı. Alttan üfleminin başarısızlığı konverter içinde Cu ve  $Cu_2S$  bakımından zengin tabakaların ayrılmasına bağlanmaktadır. Alttan üfleme Cu’ı oksitleyerek birbiri içinde çözünmeyen iki sıvının (4–16) reaksiyonuna göre etkileşimini gerektirmekte iken yandan üfleme ile  $Cu_2S$ ’ün oksitleyici hava kabarcıkları ile doğrudan temasına olanak sağlamaktadır. Bu nedenle, daha yaygın olarak kullanılan Pierce-Smith konverteri’nin genel prensibi (Şekil 36)’da gösterilmiştir. Konverter yatay silindirik tambur şeklindedir ve magnezit tuğlalarla

kaplanmıştır. Süreç sırasında manyetitin bu tuğlaların içine emprenye olur. Hava açıldıktan sonra konverter (Şekil 36)'da şematik olarak gösterilen konuma döndürülür.



Şekil 36. Pierce-Smith konverteri ve işletim konumları

Cu konverterinin ürünü, yaklaşık %98–99 saflıktaki Blister Cu, bir miktar Fe, S ve O ile birlikte matta bulunan kıymetli metalleri içermektedir ve daha fazla arıtma işlemlerinin uygulanmasını gerektirir. Cu izabesi ve konversitajında malzeme akımı Şekil 37'de gösterilmiştir.

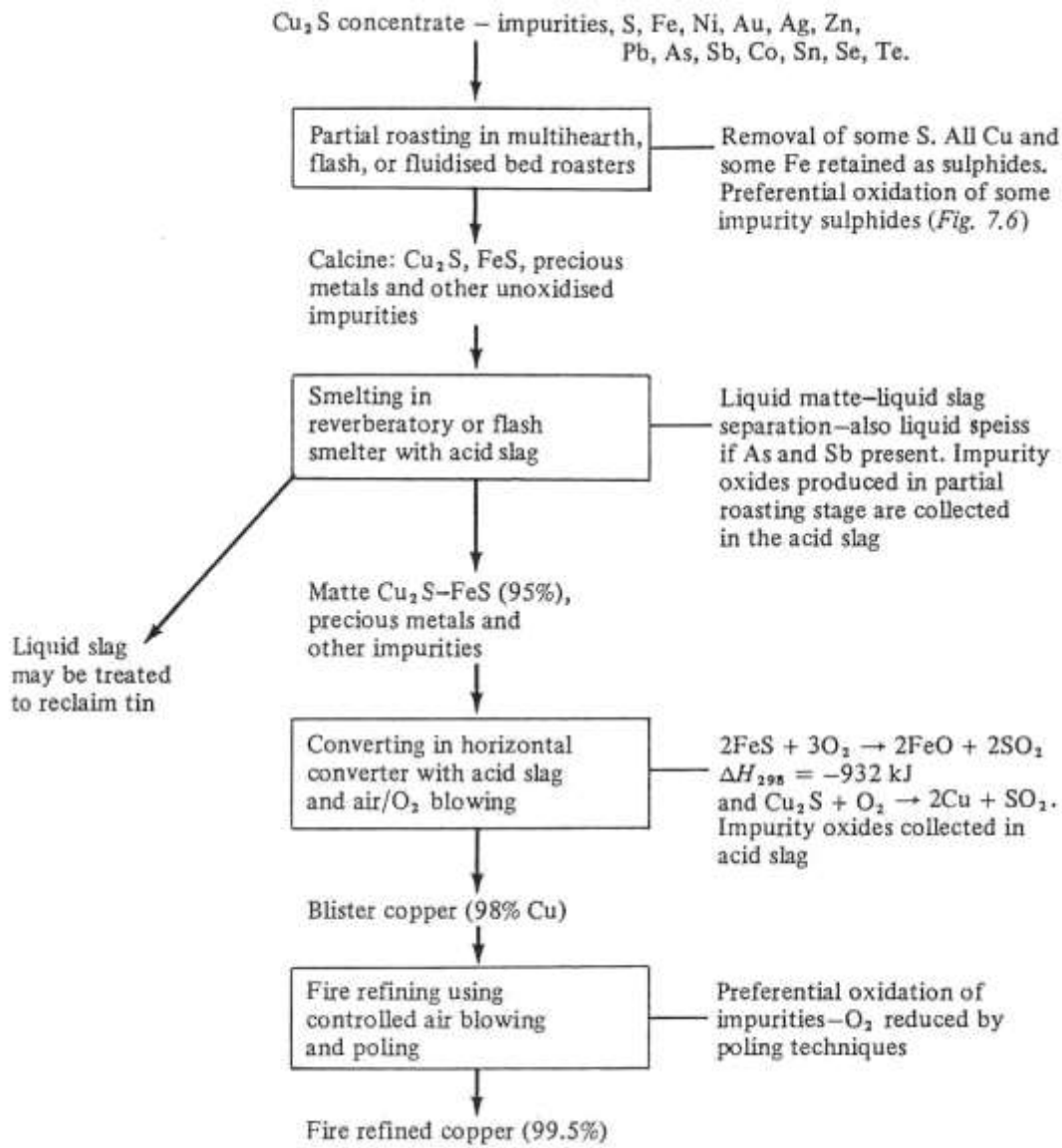


Şekil 37. Bakır izabe ve dönüştürme işlemlerinde malzeme akışı

İşlem sırasında, Cu konverterlerindeki tüyerler zımbalama ile sürekli açık tutulmalıdır. Tüyerlerin tıkanmasına yol açan mekanizmalardan biri, birinci kademe üfleme sırasında cürufu manyetit oluşumudur. Konverterler otomatik tüyere açma cihazları ile donatılmıştır.

Cu izabesinin toplam verimi konverter işlemine çok bağlıdır. %2–5 Cu içeren konverter cürufu, reverber fırınına geri döndürülür ve bu nedenle izabe oranları geri döndürülen konverter cürufundaki silika ve manyetit derişimlerinden etkilenir. Reverber fırın ve konverter işlemlerindeki kaplama ömrü sıcaklık ve cüruf tarafından kontrol edilir.

Sülfürlerin doğrudan metale oksitlenmesi yalnızca kavurma reaksiyonunun serbest enerji değişimi negatif olan metaller için olasıdır. Cu ve Pb için 900 °C üzerinde ve daha asil metaller için (Bak Rosenqvist Bölüm 8.4) bu durum geçerlidir. Bu durum Fe için geçerli değildir. Nikel aradaki bir durumu temsil eder. Cu-Ni matı normal olarak metale üflenmez, fakat özel yöntemler uygulanmaktadır (Bak P3 Bölüm Cu-Ni matı).



**Şekil 38.** Sülfürlü bakır konsantrelerinden rafine bakır üretimine kadar uygulanan pirometalurjik süreçler