

## Pirometalurjik Üretim Süreçleri

Metal sülfürler, karbonatlar ve hidratlar metal üretimi sırasında hammadde olarak kullanılmak üzere uygun değildirler. Çoğu metal sülfür yapıları karbon veya hidrojen gibi en sık kullanılan redükleyici malzemelerle dahi redüklenemezler. Bunun nedeni ise  $CS_2$  ve  $H_2S$  oluşum serbest enerji değişimleri çoğu metal sülfüre göre daha az negatif değerdedir. Aynı zamanda metal sülfür, karbonat ve hidratlar su içerisinde çözünmez ve hidrometalurjik üretim süreçlerinde de kullanılamazlar. Bu nedenle bu tür cevher konsantrelerini ya oksit formuna dönüştürerek karbon veya hidrojenle redüklenebilir hale getirmeli ya da sülfat formuna dönüştürerek su veya asit içerisinde çözünebilir hale getirmeliyiz.

### **Kurutma ve Kalsinasyon:**

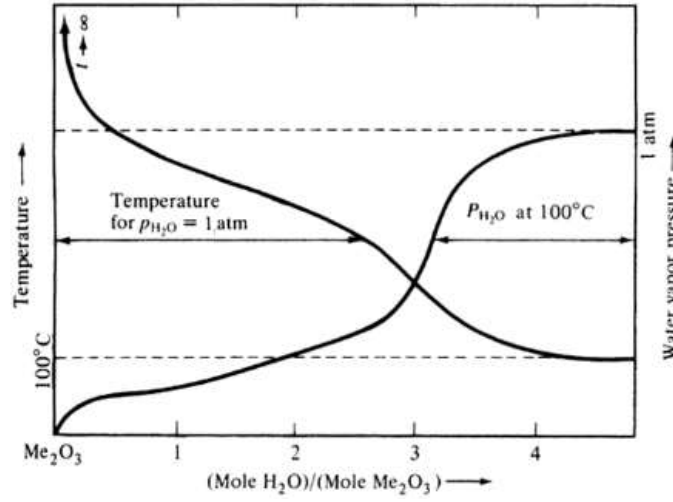
Konsantre bünyesinde bulunan ve fiziksel olarak bağlı suyun en basit şekilde uzaklaştırılması malzemelerin suyun buharlaşma sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılması (Kurutma) ile gerçekleşir. Suyun buharlaşması endotermik bir işlemdir (+ 44 kJ/mol) bu nedenle minerallerin istenilen sıcaklığa çıkarılması ve buharlaşma süresince enerji gerekmektedir.

Kalsinasyon mineralik kimyasal parçalanması olarak geçmekte; mineralin parçalanma sıcaklığının üzerine ısıtılması veya belirlenen bir sıcaklıkta parçalanma reaksiyonu sırasında oluşacak gaz ürünlerin kısmi buhar basınçlarının denge buhar basıncının altındaki değerlere azaltılmasıyla gerçekleşmektedir. Kalsinasyon, metal hidrat ve karbonat minerallerine kimyasal olarak bağlı olan su,  $CO_2$  ve diğer gazların görece düşük parçalanma sıcaklığına sahip minerallerde gerçekleşir. Kurutma ve kalsinasyon döner fırın, şaft fırını ve akışkan yataklı fırınlarda gerçekleşir.

Mineraller içerisindeki suyun istenmemesinin nedenleri olarak: (i) suyun uzaklaştırılması işlem görece hammadde azalmasını sağlamak; (ii) eğer malzeme elektrik ark fırını gibi yüksek sıcaklıklarda işlem gören bir fırına beslenecekse suyun aniden buhar fazına geçmesi büyük ölçekli saçılmalara neden olmak; (iii) bazı durumlarda su uzaklaştırıldıktan sonra malzemeler daha reaktif hale gelebilmektedir; (iv) suyun bulunması bazı istenmeyen reaksiyonlara neden olmakta ve zayıf ürün kalitesi ve verimine neden olmaktadır.

Su mineral yapısında; serbest su (nem), kristal suyu veya bileşik suyu şeklinde bulunabilir. Mineral yapısındaki kristal suyunun uzaklaştırılmasına dehidrasyon, bileşik suyunun uzaklaştırılmasına dehidroksilasyon işlemi (nedeni mineral bünyesindeki hidroksil bağı kopartılarak yapıldığı için) denir. Hidrat yapısındaki minerallerin kurutma sırasındaki denge buhar basınçları hidroksit yapısındaki minerallere göre daha yüksektir. Kurutma işleminin gerçekleşebilmesi için sistemdeki suyun kısmi buhar basıncı parçalanma reaksiyonunun denge buhar basıncı değerinden aşağıda olmalıdır.

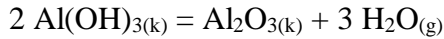
Kurutma sırasında, buharlaşma için gerekli olan durum; suyun buhar basıncının çevre koşullarında bulunan suyun kısmi buhar basıncından büyük olmasıdır. Bununla birlikte daha hızlı buharlaşma için buhar basıncının toplam atmosfer basıncından büyük olması yüksek olması gerekmektedir. Kurutma bu nedenle ya atmosferik koşullar altında malzemenin suyun buharlaşma sıcaklığının üzerine ısıtılmasıyla ya da belirlenen sıcaklıkta ortam buhar basıncı malzeme bünyesindeki suyun buhar basıncının altına düşürülmesiyle (vakum) gerçekleşebilir. Şekil 1'de  $Me_2O_3-H_2O$  sisteminde sabit sıcaklık altında su buharı değişimi ile sabit su buhar basıncında sıcaklık değişimi verilmiştir.



Şekil 1. Sağda sabit sıcaklıkta su buhar basıncı değişimi, solda sabit buhar basıncında sıcaklık değişimi verilmiştir.

Metalürjik süreçlerde kurutma işlemi malzeme yüzeyinden veya içerisinden sıcak yanma gazları geçirilerek yapılmaktadır. Genellikle de birkaç yüz santigrat derecedeki sıcak hava (başka bir proseste kullanılmayan) bu işlemlerde kullanılır. Eğer böyle bir sıcak hava mevcut değilse fazladan yakıt yakılıp enerji sağlanabilir. Genellikle malzemelerin 400 °C sıcaklığa ısıtılması ile kristal suyun tamamı giderilir. Daha kuvvetli su bağlarının olduğu durumlarda ise 400-600 °C sıcaklıklarına çıkılır. Bazı durumlarda, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısındaki suyun tamamen uzaklaştırılması, 1000 °C sıcaklığa kadar malzemelerin ısıtılması gerekebilir.

Hidroksitlerin parçalanmasına en geniş örneklere hafif metaller olan alüminyum ve magnezyum metalürjisinde rastlanır. Alüminyum oksit teknik safiyette metal alüminyum üretiminin temel hammaddesidir. Bayer yöntemine göre boksitlerin çözümlendirilmesi sonucu çözeltiye geçen alüminyum kristalizasyon sonucunda Al(OH)<sub>3</sub> olarak katı bir ürün olarak elde edilir. Redüksiyon elektrolizine verilecek hammadde ise Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olmalıdır. Bu nedenle alüminyumun hidroksitin termik bir ayırma işlemine tabi tutulması gerekir (kalsinasyon):



Kalsinasyon terimi katı malzemelerin termal parçalanması olarak kullanılmakta ve genel reaksiyon: KATI 1 = KATI 2 + GAZ olmaktadır. Üretim metalürjisinde temel operasyon olarak kullanılmakta ve Katı 1 genelde karbonatlı yapıları Katı 2 ise oksitli yapıları göstermektedir. Bir karbonatlı yapının parçalanma reaksiyonu şu şekilde gösterilebilir:

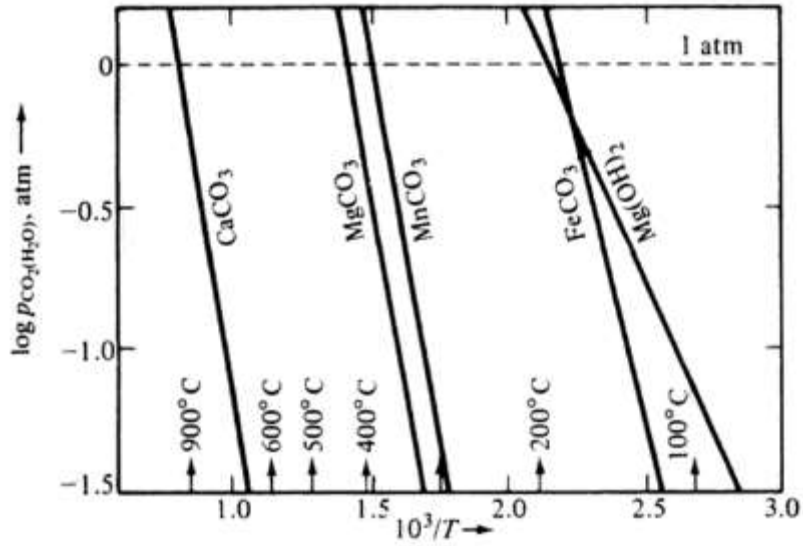


Katı fazların saf olduğu durumda karbon dioksitin denge buhar basıncının sıcaklıkla değişimi:

$$p_{\text{CO}_2} = f(T) = K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

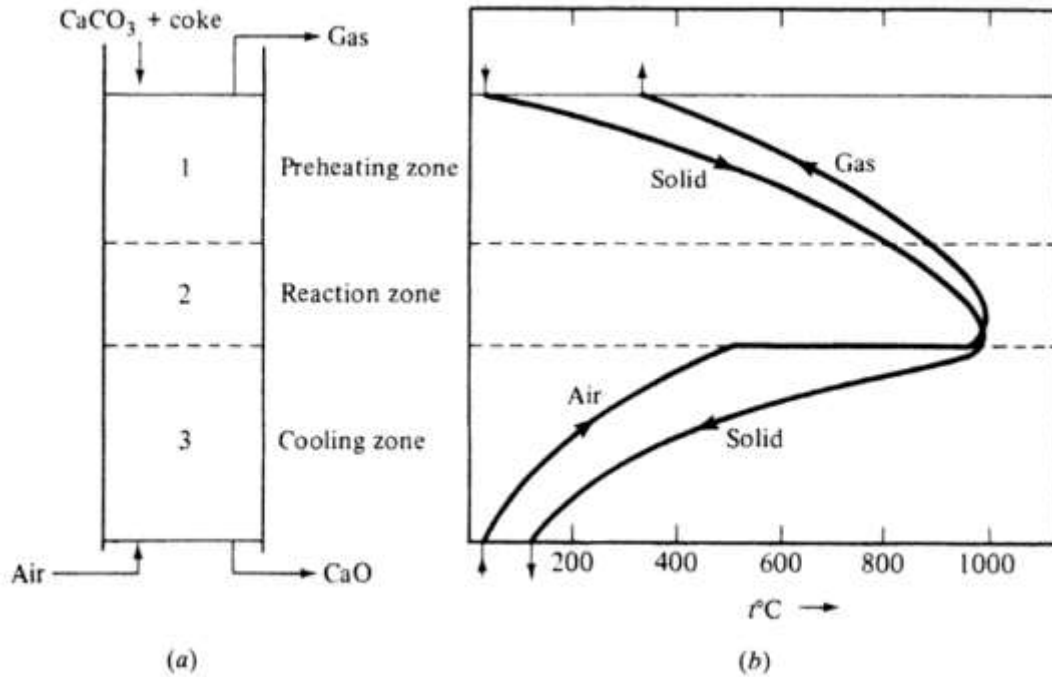
Karbon dioksitin denge buhar basıncının (bazı karbonat ve hidratların parçalanma basıncının) sıcaklıkla değişim grafiği Şekil 2'de verilmiştir. Her bir bileşiğin parçalanma basıncı olan 1 atm değerine ulaşması için gereken sıcaklık farklı olmaktadır. FeCO<sub>3</sub>'ün parçalanması için 200 °C; MgCO<sub>3</sub> için 400 °C ve CaCO<sub>3</sub> için 900 °C sıcaklığına çıkılması gerekmektedir. Kalsinasyon

reaksiyonları kurutmaya nazaran daha yüksek endotermik yapıdadır.  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$  reaksiyonunun entalpisi + 177,8 kJ'dür.



Şekil 2. Bazı karbonatların parçalanma basınçlarının sıcaklıkla değişimi.

Endüstriyel uygulamalarda, kaba taneli kireçtaşının yanması (parçalanması) için en uygun yöntem Şaft (Dikeç) Fırınıdır. Karışık tane boyutuna veya topaklaşmış boyuttaki malzemeler için döner fırın (Rotary kiln) daha uygundur. İnce ve eş tane boyutlu malzemelerin kalsinasyonu için Akışkan Yataklı fırın daha çok tercih edilmektedir. Gaz ve sıvı yakıt veya kok kullanılarak ısıtma gerçekleştirilebilir. Şaft fırınının şematik gösterimi Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. a) Şaft fırını, b) kok ısıtmalı bir şaft fırınında kireçtaşı kalsinasyonu sırasında gaz ve katıların sıcaklık değişimi.

Kireçtaşı ve kok karışımı şaft fırınına beslenmektedir. Hava fırının altında girmekte ve ürün CaO fırının altından alınmaktadır (ters akım). Fırın üç bölgeden oluşmaktadır:

- Ön ısıtma bölgesi: Bu bölgede katı hammaddeler ters akımlı sıcak baca gazları ile 800 °C sıcaklığına kadar ısıtılmaktadır. Kalsinasyon işlemi henüz başlamamış ve kokun yanması gerçekleşmemiştir.
- Reaksiyon bölgesi: Kokun yanması ve kireçtaşının parçalanması bu bölgede gerçekleşir. Yanmış kireç ortalama 1000 °C sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Gazlar bu bölgeden uzaklaşırken yaklaşık 900 °C sıcaklığındadır.
- Soğutma bölgesi: Yanmış kireç bu bölgede ters akımlı soğuk hava ile soğutulmaktadır. Katı ürünler fırını yaklaşık 100 °C sıcaklıkta terkeder.

Kokun tamamen yanması için % 25 fazla hava sisteme verilmektedir. Ayrıca, daha kolay hesap için kireçtaşının % 100 CaCO<sub>3</sub>, kokun % 100 karbon içerdiği varsayılmaktadır. Fırın duvarlarındaki ısı kayıpları ihmal edilsin. 1 kg kireçtaşının kalsinasyonu için ne kadar kok gereklidir. Bu hesap için izlenmesi gereken yol: (1) reaksiyon bölgesinde 1 mol CaCO<sub>3</sub> kalsinasyonu için ne kadar ısı gerekmektedir, (2) 1 mol karbonun yanması sırasında ne kadar ısı açığa çıkmaktadır. Isı hesaplamaları şu şekilde olmaktadır.

**Table 8-1 Heat requirement per mole of CaCO<sub>3</sub>**

Reaction: CaCO<sub>3</sub> (800°C) = CaO (1000°C) + CO<sub>2</sub> (900°C)

Input	kJ		Output	kJ	
CaCO <sub>3</sub>	$H_{298}^{1073}$	87.0	CaO	$H_{298}^{1273}$	50.2
Heat deficiency		183.3	CO <sub>2</sub>	$H_{298}^{1173}$	42.3
			CaCO <sub>3</sub> = CaO + CO <sub>2</sub>	$\Delta H_{298}$	177.8
Sum		270.3	Sum		270.3

**Table 8-2 Heat available per mole of carbon**

Reaction: C (800°C) + (1.25O<sub>2</sub> + 4.7N<sub>2</sub>) (500°C) = (CO<sub>2</sub> + 0.25O<sub>2</sub> + 4.7N<sub>2</sub>) (900°C)

Input	kJ		Output	kJ	
C	$H_{298}^{1073}$	13.4	CO <sub>2</sub>	$H_{298}^{1173}$	42.3
1.25O <sub>2</sub>	$H_{298}^{773}$	18.4	0.25O <sub>2</sub>		7.1
4.7N <sub>2</sub>			64.9		4.7N <sub>2</sub>
C(coke) + O <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub>	$-\Delta H_{298}$	405.8	Available heat		327.6
Sum		502.5	Sum		502.5

1 mol CaCO<sub>3</sub> reaksiyonu için 183 kJ ısı gerekirken 1 mol karbonun yanması ile 328 kJ ısı açığa çıkmakta. Her bir mol CaCO<sub>3</sub> için 183/328=0.56 mol karbon gerekmektedir. 1 kg CaCO<sub>3</sub> = 10 mol CaCO<sub>3</sub> olduğuna göre: 5,6 mol C yani 0,067 kg C her 1 kg CaCO<sub>3</sub> için teorik olarak gerekmektedir. Fırın duvarından kaynaklanan ısı kayıplarını da hesaba kattığımız takdirde, teorik olarak 0,1 kg karbon kullanmamız yeterli olacaktır. Kireçtaşı kalsinasyonunda en fazla kullanılan şaft fırının şematik gösterimi şekilde verilmiştir.

1. Preheating zone

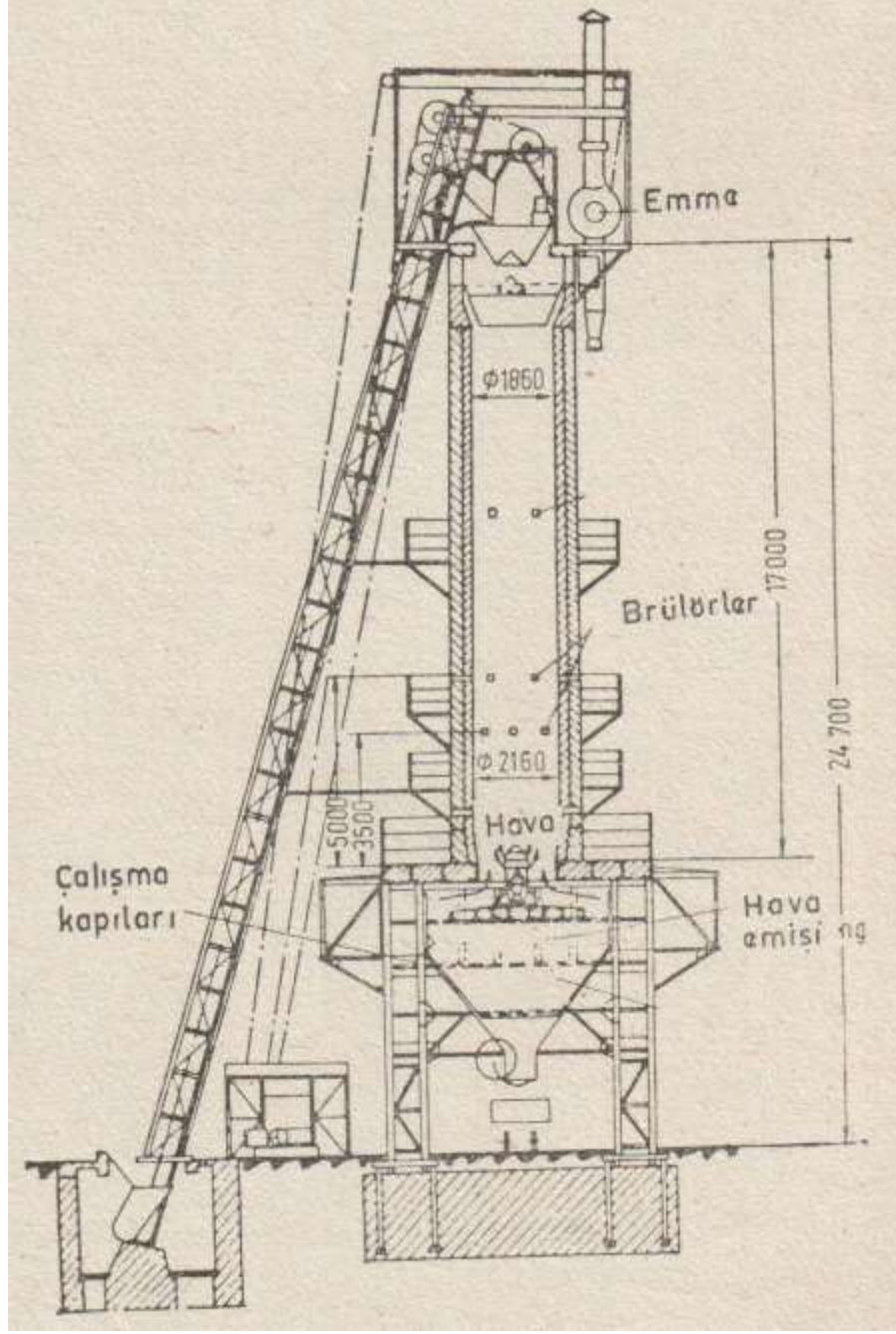
Input		kJ		Output		kJ	
10CaCO <sub>3</sub>	25°C	0		15.6CO <sub>2</sub>	340°C	461	
5.6C	25°C	0		1.4O <sub>2</sub>			
15.6CO <sub>2</sub>	$H_{298}^{1173}$	661	42	26.3N <sub>2</sub>	$H_{298}^{1073}$	870	75
1.4O <sub>2</sub>				10CaCO <sub>3</sub>			
26.3N <sub>2</sub>				5.6C			
Sum		1406		Sum		1406	

2. Reaction zone

Input		kJ		Output		kJ	
10CaCO <sub>3</sub>	$H_{298}^{1073}$	870	75	10CaO	$H_{298}^{1273}$	502	
5.6C				15.6CO <sub>2</sub>			661
7O <sub>2</sub>	$H_{298}^{773}$	105	364	1.4O <sub>2</sub>	$H_{298}^{1173}$	42	703
26.3N <sub>2</sub>				26.3N <sub>2</sub>			
5.6(C(coke) + O <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> )	$-\Delta H_{298}$	2272		10(CaCO <sub>3</sub> = CaO + CO <sub>2</sub> )	$\Delta H_{298}$	1778	
Sum		3686		Sum		3686	

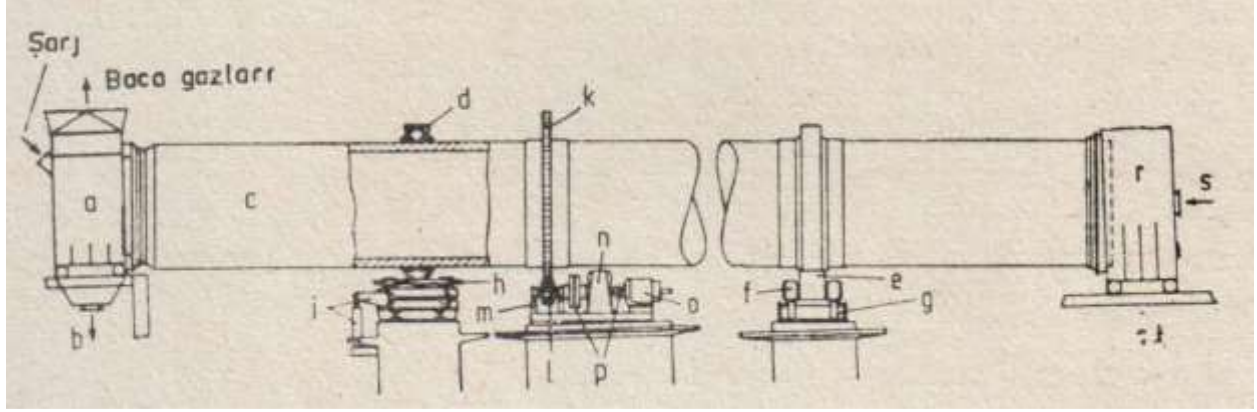
3. Cooling zone

Input		kJ		Output		kJ	
10CaO	$H_{298}^{1273}$	502		10CaO	$H_{298}^{373}$	33	
7O <sub>2</sub>	25°C	0		7O <sub>2</sub>	$H_{298}^{773}$	105	364
26.3N <sub>2</sub>				26.3N <sub>2</sub>			
Sum		502		Sum		502	



Şekil 4. Bir şaft fırınının şematik gösterimi

Aluminyum hidroksitin kalsinasyonu klasik olarak sıvı yakıt veya doğal gaz ile ısıtılan döner fırınlarda 1200-1250 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilir. Kullanılan fırınlar 2-3,5 m çapında ve 45-80 m boyunda olup günlük kapasiteleri 80-500 t  $Al_2O_3$  civarındadır. Şekil 5’de bir döner fırın şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 5. Alumina üretiminde kullanılan bir döner fırının şematik gösterimi a) Şarj bölümü, b) toz alımı, c) döner fırın, d) kaynaklı profil merdanesi, e) döndürme kasnağı, f) döndürme kasnağı yatağı, g) yatak ve taban plakası, h) baskı kasnağı, i) hidrolik itici, k) dişli kasnak, l) döndürme çarkı, m) döndürme çarkı yatağı, n) vites tertibatı, o) motor, p) debriyaj, r) genişleme boynu, s) brülör bağlantısı, t) ürün çıkışı.

### Kavurma

Cevher mineralleri metallere dönüştürülmek üzere her zaman uygun kimyasal ve fiziksel koşullarda değildir. Oksitli bileşikler (oksitler) kükürtlü bileşiklere (sülfürlere) oranla daha kolay ve uygun bir şekilde metal haline indirgenebilir. Bir metal sülfat, klorür veya oksit halinde bulunuyorsa daha kolay çözündürülebilir. Metalik cevherlerin yapılarında çeşitli amaçlarla kimyasal değişimler gerçekleştirmek üzere ergime sıcaklığının altında, ergime olmaksızın göreceli yüksek sıcaklıkta ve uygun atmosfer altında işlenmesine “KAVURMA” denir. Kavurma daha çok sülfürlü minerallerin kükürtlerini yakarak oksit durumuna çevirmek üzere uygulanıldığından esas itibariyle bir oksitleme işlemi olarak ele alınabilir. Kavurma süreçlerinde katı-gaz reaksiyonları egemendir.

Kavurma işlemi aşağıdaki amaçlarla uygulanmaktadır:

- Cevher veya konsantredeki metal bileşiğinin daha sonra uygulanacak süreçlere uygun bir bileşiğe dönüştürmek: örneğin cevheri pirometalurjik süreçlerde daha kolay indirgenebilir veya hidrometalurjik süreçlerde çözünür duruma getirmek.
- Bazı zararlı safsızlıkları buharlaştırıp uzaklaştırmak,
- Cevher veya konsantredeki metali doğrudan buharlaştırarak indirgemek veya gaz halinde bileşiklere dönüştürmek yoluyla gang minerallerinden ayırmak (uçurma),
- Malzemenin fiziki şeklini değiştirmek: örneğin toz cevherin sinter kavurma sonucu gözenekli ve iri parça haline getirmek veya metalik bileşikleri gözenekli hale getirip, çözünmeyi kolaylaştırmak,

Kavurma, pahalı bir işlem olduğundan yalnızca yüksek tenörlü cevherler, konsantreler ve spays (speiss) gibi ara ürünlere uygulanır.

Metalurjik Kavurma Çeşitleri:

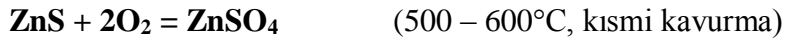
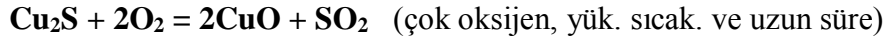
- Oksitleyici Kavurma (Tam kavurma, Kısmi kavurma)
- Redükleme Kavurması
- Klorürleştirme Kavurması
- Kalsinasyon Kavurması

- Sinterleme Kavurması
- Buharlaştırma-Uçurma Kavurması

### **Oksitleyici Kavurma:**

Oksitleyici kavurma, genel olarak sülfürlü cevher ve konsantrelerin: pirometalurjik işlem öncesi minerali bir indirgeme reaktifi ile kolaylıkla indirgenebilen oksit haline dönüştürmek; “S” uçurmak suretiyle bir sonraki işlem için metal tenörünü yükseltmek; Sulu ortamda kolayca çözünebilecek oksitler haline dönüştürülmesi için yapılır. Sülfürlerin kavrulması sırasında tüm kükürdün uçurulması söz konusu ise bu tür kavurma işlemine “tam kavurma” (dead or sweat roasting), yalnızca bir kısmının uçurulması durumunda ise “kısmi kavurma” (partial roasting) adı verilir. Tam kavurma, metal oksit “C” veya “H” ile indirgenecekse uygulanır. Kısmi kavurma sonrası kükürt, mineralin orijinal yapısında kalmakta veya sülfat bileşikleri oluşturmaktadır. Bir kısmi kavurma olan sülfatlama kavurması, suda veya zayıf asidik çözeltilerde kolay çözünebilen sülfatlar elde etmek için yapılır. Örneğin, pirit içerisindeki Cu ve Co sülfatlama kavurması ile suda veya zayıf asitli çözeltilerde çözünebilen  $\text{CuSO}_4$  ve  $\text{CoSO}_4$ ’a dönüştürülebilir. Bazı önemli kavurma reaksiyonlarının serbest enerji-sıcaklık değişim diyagramı Şekil 6’da verilmektedir.

Kalkosin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ve sfaleritin ( $\text{ZnS}$ ) tam veya kısmi kavurma reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Ellingham diyagramında reaksiyon çizgileri alt tarafta yer alanlar daha kolay ve hızlı oksitlere dönüşen metal sülfürleri göstermektedir.

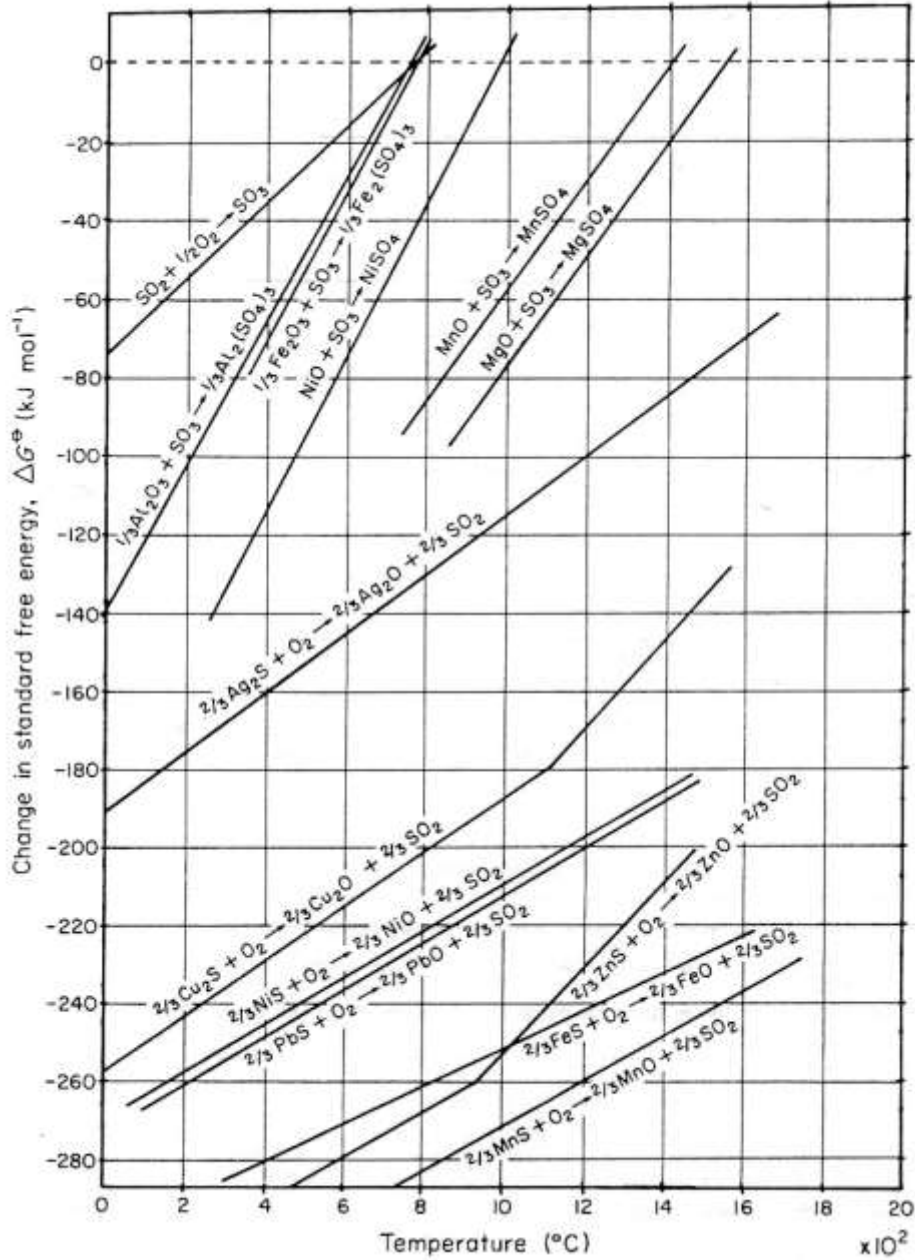
Kısmi kavurma: çeşitli metal sülfürler içeren metal konsantrelerinde safsızlık durumundaki metal sülfürlerin seçimli olarak oksitlenmesi ve/veya; mevcut “S” seviyesini azaltmak üzere de uygulanır. Böylece oluşan metal oksitler, sonradan izabe yoluyla ayrılabilir ve uygun bir cüruf içinde toplanabilir. Bu nedenle, kısmi kavurma kolayca oksitlenebilen safsızlık sülfürlerin daha kararlı metal sülfürlerden ayrılması için uygulanır.

Kalkopirit konsantresi kavrulurken, demir çözünmeyen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  haline dönüştürülmeye çalışılır;



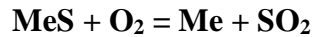
Ayrıca, Cu ve Co örneğinde olduğu gibi, kısmi kavurma yoluyla hidrometalurjik süreçlerde çözünebilen ve çözünmeyen bileşikler haline dönüştürülerek ayırım sağlanır.





Şekil 6. Bazı önemli kavurma reaksiyonları için serbest enerji – sıcaklık diyagramı.

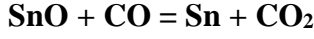
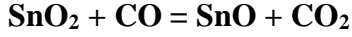
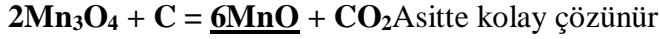
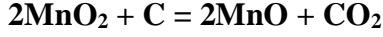
### İndirgeyici Kavurma:



Metal sülfürlerin doğrudan indirgenmesi amacıyla nadiren uygulanır, zira bu reaksiyon Ni-S-O sistemindeki gibi çok düşük ( $P_{\text{O}_2}$ ) değerleri ve yüksek sıcaklıklar gerektirmektedir.

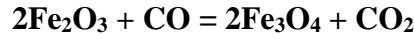
Aşağıdaki gibi durumlarda uygulanmaktadır:

- Çözünmeyen metal bileşiklerinin karbon, CO, H<sub>2</sub> gazları reaksiyonu sonucu, çözünebilen bileşiklere dönüştürülmesi veya doğrudan indirgeme, örneğin;



b. Manyetik kavurma; cevher veya konsantreye manyetik özellik kazandırmak için uygulanır.

500–700°C’de ve kontrollü indirgeme ile hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) haline dönüştürülür. Bu işlem sonunda zayıf manyetik özellikli demir minerallerine yüksek manyetik özellik kazandırılmış olur. Böylece cevher manyetik ayırma ile gang minerallerinden ayrılarak zengin konsantre elde edilir.



### **Klorlayıcı (Halojenür Yapıcı) Kavurma:**

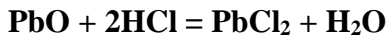
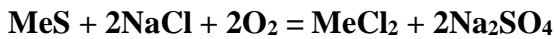
Metalurjik bir süreçte halojenürlerin (Cl, F, I gibi halojen bileşiklerinin) kullanılmasının nedenleri:

- Halojenürlerin metal içindeki düşük çözünürlükleri saf metal üretimini olanaklı kılar.
- Yüksek buhar basınçları, buhar fazında ayrımı ve arıtmayı mümkün hale getirir.
- Düşük ergime noktaları ve yüksek elektrik iletkenliği özellikleri nedeniyle yüksek sıcaklık-elektroliz süreçlerini olanaklı hale getirir.
- Halojenürlerin sulu çözeltilerdeki yüksek çözünürlükleri bileşiklerin ayrılmasını ve arıtılmasını sağlamaktadır.

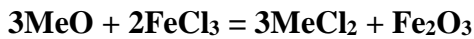
Oldukça kararlı oksitler oluşturan Ti, Zr ve U gibi reaktif metallerin daha az kararlı halojenür bileşikleri haline dönüştürülmesi için kavurma uygulanmaktadır. Halojenürlerin, kararlı halidler oluşturan diğer elementler ile indirgenmesi göreceli daha kolaydır. Klorürleştirme kavurmasının iki amacı vardır;

1. Çözünmeyen metal bileşiklerinin HCl, NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> gibi klorür bileşikleriyle tepkimesi sonucu çözünebilir metal klorürlere dönüştürülmesi:

Bu çeşit bir kavurma ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretimi için kavurulmuş pirit artıklarındaki Cu, Zn, Pb, Ag ve Au’ın asitte çözünür bileşiklere dönüştürülmesi mümkündür. Bu sırada demir, oksit halinde kalır. Çeşitli miktarlarda Pb, Ni, Cu, Zn, Co, As ve S içeren pirit sinteri, yaklaşık %10 NaCl ile karıştırılır ve 500–600 °C sıcaklıkta havada kavrulur;



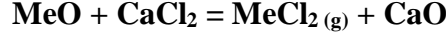
Demir oksit kolayca klorür oluşturmaz, oluştursa bile;



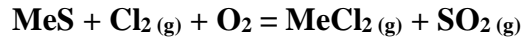
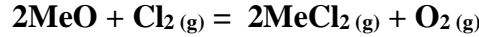
reaksiyonu kuvvetle sağa yönelmiştir. Kavrulan üründe değişen miktarlarda SO<sub>2</sub>, HCl ve Cl<sub>2</sub> oluşur. Kavrulan ürün ardından asit içinde çözülerek demir dışı metaller kazanılır.

2. Demir dışı metallerin uçucu klorür bileşiklerine dönüştürülmesi için uygulanır.

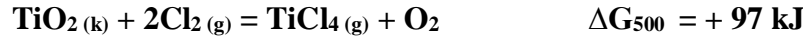
Böyle bir işlem göreceli yüksek sıcaklıklarda kalsiyum klorür veya klor gazı yardımıyla gerçekleştirilir. “**kalsiyum klorür**” için şu reaksiyonlar geçerlidir, (sıcaklık yaklaşık 1250 °C civarındadır);



“**Klor**” gazı kullanıldığında, (sıcaklık yaklaşık 900–1000 °C);

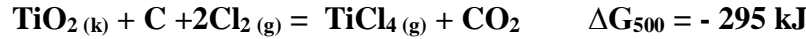


“C” gibi indirgeyici reaktiflerin ortamda bulunması, bu tip reaksiyonlar için gerekli sıcaklığı önemli oranda düşürmekte ve hızlandırmaktadır. Örneğin, termodinamik açıdan TiCl<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> den daha az kararlı olduğundan, rutil (TiO<sub>2</sub>) içeren konsantrelerden Ti üretiminde;

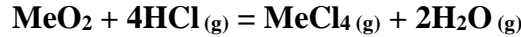


reaksiyonun gerçekleşmesi olanaksızdır.

Ancak, benzer konsantreye 500 °C’de “C” ilave ederek klorürleme kavurması uygulandığında;



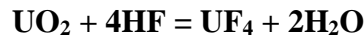
Buna göre reaksiyonun oluşum serbest enerji değişimini negatif (ekzotermik) yapmak üzere “C” ilave edilmelidir. Zirkon oksit için de benzer durum söz konusudur. HCl gazı,



reaksiyonuna göre metal oksitlerin klorürlere dönüştürülmesinde kullanılabilir.

Sn ve W, klor veya hidroklorik asitli ortamlarda kavurma ile kısmen ayrılmaktadır. 600 °C’de Sn ve bir miktar W buharlaşır ve daha yüksek sıcaklıklarda geriye kalan W, Fe ve Mn klorür bileşiklerine haline gelir.

Florürleştirme kavurması, metal oksitlerin florür bileşiklerine dönüştürülmesi için yapılır. Örneğin, 500-700 °C sıcaklıklarda uranyum oksit;



### **Sinterleyici Kavurma:**

Sinterleme kavurması, kimyasal ve fiziksel değişimin bir arada olması bakımından yalnızca kimyasal değişimin söz konusu olduğu kavurma işleminden farklılık göstermektedir. Yüksek fırın uygun büyüklükte parça boyutu gerektirir ve bu nedenle sülfürlü Fe veya Pb cevherlerine sinterleme kavurması uygulanır. İnce kurşun sülfür konsantreleri düşey fırında izabe öncesi 800–950 °C sıcaklıkta uygulanan sinterleme kavurması işlemiyle iri parçalar haline getirilir. Bu sırada,



reaksiyonuna göre düşük ergime noktalı ürün oluşmakta, karbonla indirgenebilen bir oksit bileşiği haline dönüşmektedir. Sinterleme kavurmasında, cevher içindeki “S” yakıt olarak davranır.

Genellikle, göreceli yüksek sıcaklık ve oksitleme koşullarında düşük “S” içeriği elde edilir. “S” içeriği düşük olan veya oksitli cevherlerde yakıt ilave edilir.

### **Buharlaştırıcı-Uçurucu Kavurma:**

Sülfürlü cevherlerin kavurma işlemi, sülfürlerin oksit veya sülfata dönüşmesinin yanında uçucu bileşiklerin buharlaşmasına da olanak sağlamaktadır. Özellikle, iz elementler olarak Sb ve As içeren bir şarj malzemesinin (cevher veya konsantre) kavurulması sırasında baca tozlarında önemli miktarda bu metallerin oksitleri toplanır. Bu yolla Cd, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZnO gibi kolayca buharlaşabilen empurite elementleri uçurularak uzaklaştırılır. Örneğin, sülfürlerin 400 °C gibi düşük sıcaklıklarda ısıtılmasıyla oluşan As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksitleri kavurmanın son aşamalarında katı halden sıvı hale geçmeden doğrudan buharlaşarak gaz fazına geçmektedir. Bunlar, torba filtreler kullanılarak işlem dumanından tekrar geri kazanılabilir. Zn ve Cd ise indirgeyici koşullar altında ısıtıldıklarında buharlaşmaktadır.

Kavurma Reaksiyonlarının Termodinamiği:

Metal-kükürt-oksijen dengesi dikkate alındığında  $\text{MeS} + \text{O}_2 = \text{Me} + \text{SO}_2$  reaksiyonu için denge sabiti;

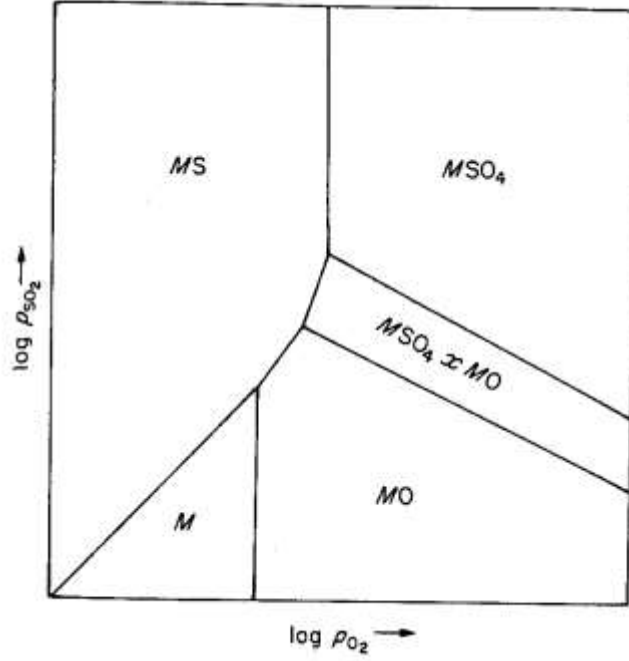
$$K_1 = \frac{a_{\text{Me}} P_{\text{SO}_2}}{a_{\text{MeS}} P_{\text{O}_2}}$$

şeklinde yazılır ve bu eşitlik

$$\log P_{\text{SO}_2} = \log K_1 + \log P_{\text{O}_2}$$

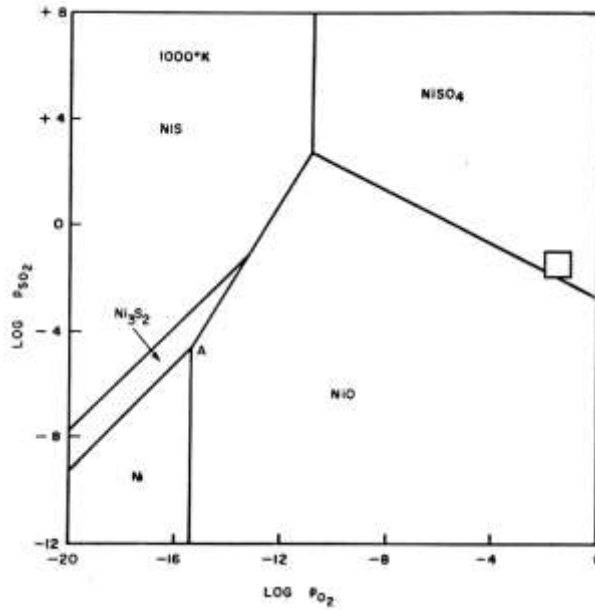
şekline dönüştürülerek Me-S-O sisteminin termodinamiği ( $\log P_{\text{SO}_2} - \log P_{\text{O}_2}$ ) diyagramları ile incelenebilmektedir. Bu diyagramlara “**Stabilite-kararlılık diyagramları**” (**Kellog diyagramları**) denilmektedir. Bir Me-O-S sistemine ait kararlılık diyagramı Şekil 7’de verilmiştir.

Metal MeS<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, MeSO<sub>4</sub> ve MeSO<sub>4</sub>.xMeO gibi çeşitli sülfürler, oksitler, sülfatlar ve temel sülfatlar oluşturabilir. Bu kavurma reaksiyonlarının her birinin denge sabitinin incelenmesi ile sabit bir sıcaklıkta metal sülfür ile dengede bulunan kavurma ürünlerinin (kalsine) her biri için P<sub>O<sub>2</sub></sub> ve P<sub>SO<sub>2</sub></sub> değerlerinin belirlenmesi olasıdır. Sıcaklığın bu dengelelere olan etkisi kararlılık alanlarının konumlarını öteleyer ve bu şekilde, istenen son ürünü elde etmek üzere bu avantajdan yararlanılır.



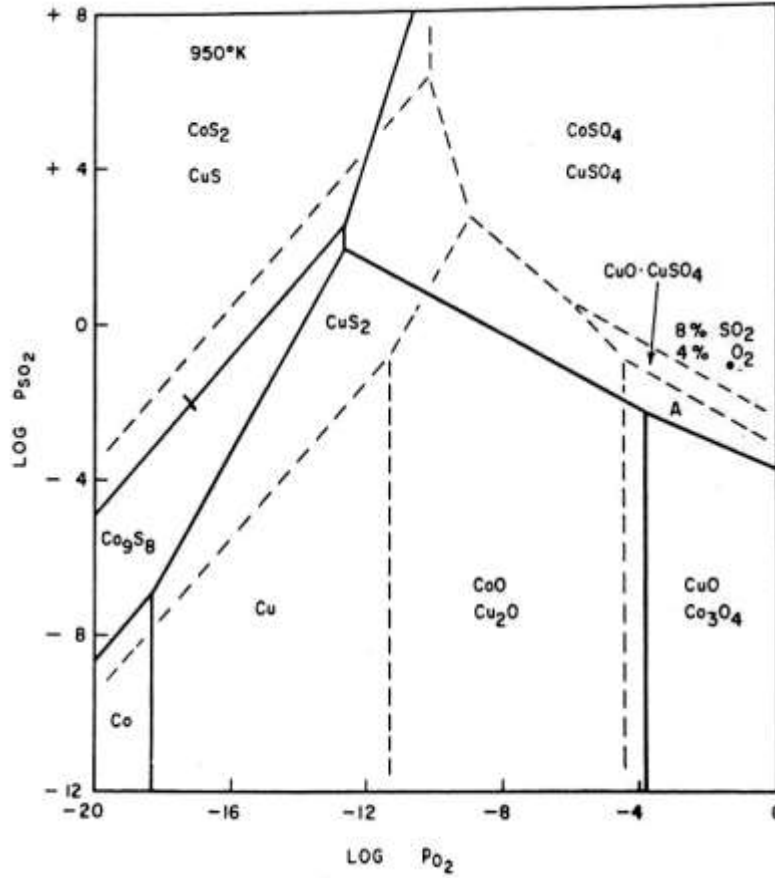
Şekil 7. Bir Metal-Oksit-Kükürt sisteminin T sıcaklığındaki Faz-denge kararlılık diagramı

Şekil 8’de 1000 K sıcaklıkta Ni-O-S sisteminin faz-kararlılık diyagramı verilmiştir. Şekildeki küçük kare ile çevrili alan “O” ve SO<sub>2</sub> basınçlarının 10<sup>-1</sup>-10<sup>-2</sup> atm aralığında olduğunu göstermektedir. Toplam 1 atm basınçtaki işlemlerde %3–10 O<sub>2</sub> ve %3–10 SO<sub>2</sub> gaz bileşenlerinde NiSO<sub>4</sub>(k) kararlı katı faz olacaktır. %1 O<sub>2</sub> ve %1 SO<sub>2</sub> bileşimli bir gaz atmosferinde NiO kararlı olacaktır. Şekildeki A sabit noktasında (P<sub>SO2</sub> = 2,5x10<sup>-5</sup> atm ve P<sub>O2</sub> = 5x10<sup>-16</sup> atm) gerekli koşullar, ticari kavurma işlemleri ile metalik Ni üretilmesinin olanaksız olduğunu göstermektedir.



Şekil 8. 1000 K sıcaklıkta Ni-O-S sistemi faz-kararlılık diyagramı.

Bakır cevherlerinin veya konsantrelerinin hidrometalurjik süreçlerle işlenmesi için kazanılmak istenen metallerin mümkün olduğunca suda çözünebilir sülfatları oluşturulmalıdır. Sülfürlü Cu-Co konsantrelerine akışkan yataklı bir fırında, 950 K sıcaklıkta sülfatlayıcı kavurma uygulanır. Kavurma sonrası açığa çıkan gazın bileşimi %8 SO<sub>2</sub> ve %4 O<sub>2</sub> olurken %97 oranında çözünebilir Cu ve %93,5 oranında çözünebilir Co elde edilir. Cu ve Co cevherlerinin ticari olarak kavrulabileceği nokta, CuSO<sub>4</sub> ve CoSO<sub>4</sub> in her ikisinin de kararlı olduğu bölgede yer almalıdır. Cu ve Co'ın çözüldürme işlemi ile ayrılması için şekil 9'da A ile işaretli alandaki bir kavurma işlemi ile çözünmeyen CuO ve çözünebilir CoSO<sub>4</sub> oluşacaktır. Bu işlem endüstriyel olarak uygulanabilir.



Şekil 9. 950 K sıcaklığında Cu-O-S (—) ve Co-O-S (- - -) sistemlerinin faz-kararlılık diyagramı.

### Kavurma Süreçlerinin Endüstriyel Uygulaması

**Mekanik veya Çok Katlı Fırınlarda Kavurma:** Mekanik kavurma, dışı 6–7,5 m çapında ve 9–10 m yüksekliğinde, 8–12 katlı yatay ocaklardan oluşan dik silindirik şekilli “çok katlı fırınlarda” gerçekleştirilir. Fırın iç duvarları ateş tuğlası ile kaplanmıştır. Bu tip bir cihazda günde 100–200 ton malzeme kavrulabilir. Kavurma gazı ve kavrulacak malzeme karşı akım ilkesine göre hareket eder. %20 nem içeren sülfürlü cevher taneleri veya konsantresi üstten girer ve bir kattan diğerine düşerken yukarı yükselen gaz ile temas ederek önce kurur ve sonra kavrulur. Disk şekilli yatay ocak katları, cevherin hareketini ve karışmasını sağlayacak şekilde merkezi aksa bağlı döner taraklı kanatlarla donatılmıştır. Cevher dönen taraklarla katlardaki ocakların iç veya dış kenarlarına doğru

itilerek aşağı kattaki ocağa düşer. Döner tırmıklı kanatlar aşırı ısınmayı önlemek üzere soğutulur. Kavrurma işlemi kuvvetli ekzotermik olduğundan süreç genellikle otojendir. Gerekğinde ısı ek yakıt ile sağlanır. Malzemenin oksitlenmesi sisteme termal enerji sağlamak için yeterlidir. Çok katlı fırınların şematik gösterimi Şekil 10'da verilmiştir.

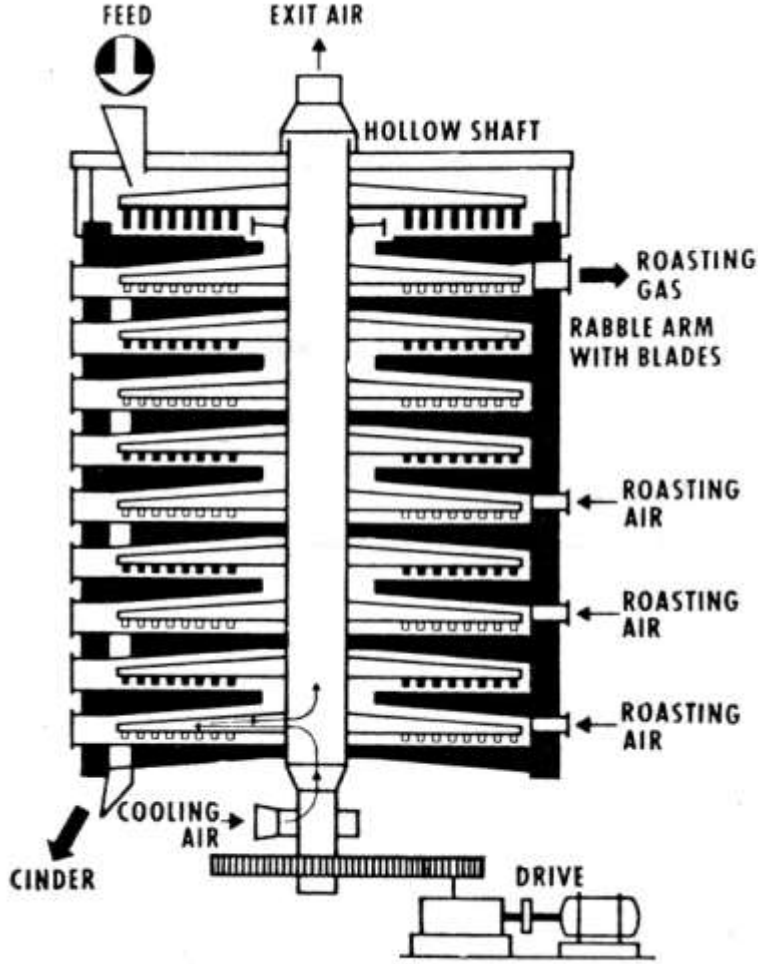


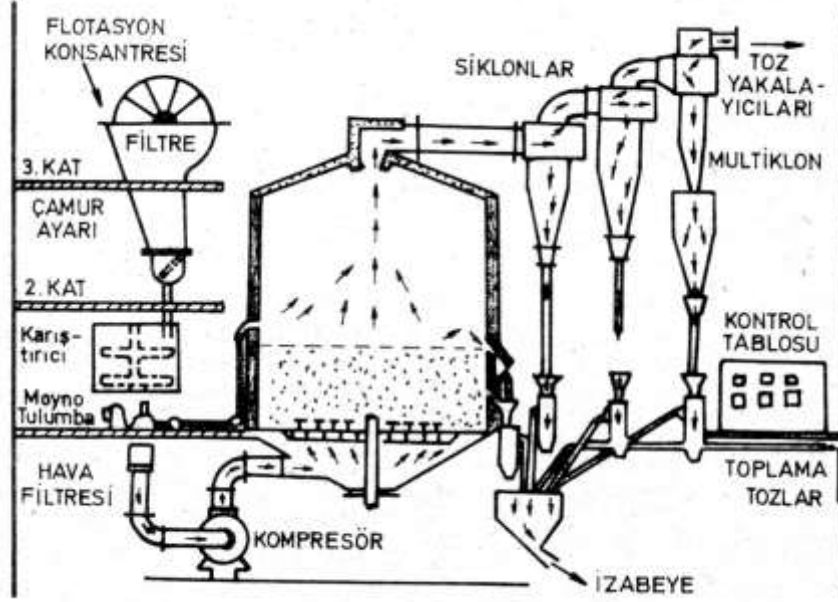
Fig. 2-3. Multiple Hearth Roasting Furnace

Şekil 10. Çok katlı kavrurma fırınının şematik gösterimi.

**Flash kavrurma:** Flash kavrurma çok katlı kavurucuların uyarlanmış bir şeklidir. Oksitlenmenin, cevherin kavrurma gazlarına teması ile ve özellikle ocak katları arasında düşmesi sırasında olduğu gözlemlendikten sonra flash kavrurma geliştirilmiştir. Bu nedenle katlar arası mesafe daha uzun tutulur. Bu işlem çok katlı kavrurma işlemine benzer şekilde gerçekleştirilir, ancak ara katlardaki ocaklar kaldırılmıştır. Sıklıkla yaş olan konsantre en yukarıdaki bir veya iki katta kurutulur sonra yanma odası boyunca düşer. En alttaki ocaklara çöktükten sonra kalsine (kavrurma ürünü) toplanarak fırından dışarı alınır. Kendi kendine yanmanın olmadığı durumda, işlem sıcaklığını korumak için ilave yakıt yakılır. Zn kavurmada sülfata dönüşümü sağlamak için en alttaki ocakların üzerindeki atmosferi kontrol amacıyla sıklıkla  $SO_2$  ilave edilir.

**Akışkan yataklı fırınlarda kavrurma:** Fe-sülfürler ile bazı Cu, Co ve Ni sülfürlerin cevher veya konsantrelerinin kavurulmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Akışkan yatakta en önemli

parametreler tane ortalama boyutu ve yūzeysel gaz hızıdır. Akışkan yatak içindeki tanelerin kendi aralarındaki etkileşim nedeniyle iri ve ince taneler akışkan durumda altta veya üstte yer alacak ve akışkan yatak oluşacaktır. Bunun sonucunda, kabul edilebilir bir boyut aralığında ortalama çap yatağın davranışını belirlemek üzere kullanılabilir. Akışkan yatağın sıcaklığı, besleme ve hava miktarlarının ayarlanması ile kontrol edilebilir. Yatakta yanma başladığında kendiliğinden devam eder. Hava ve besleme malı sürekli olarak verilir. Ortama devamlı olarak yeni pulp (%80 konsantre + %20 nem) ilave edilirken kavrulmuş kısım taşımak suretiyle fırından dışarı alınır. Bu nedenle kavurma işlemi sürekli dir. Bir akışkan yataklı kavurma sisteminin şematik gösterimi Şekil 11’de verilmiştir.



Şekil 11. Akışkan yataklı kavurma işleminin şematik gösterimi.