

METAL ARITMA (RAFİNASYON)

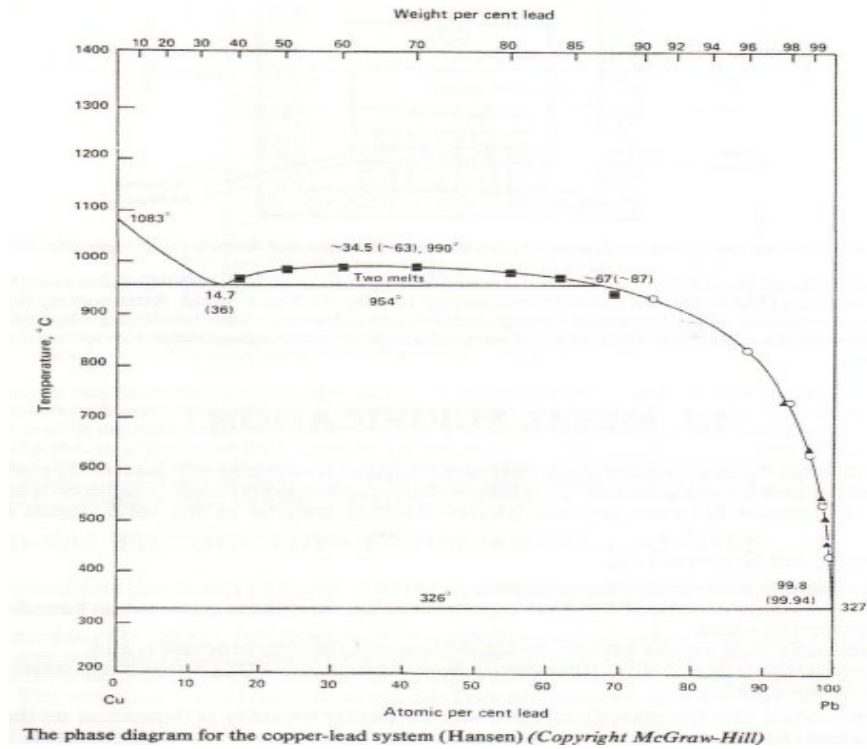
Pirometalurjik süreçler kullanılarak üretilen herhangi bir metalde az veya yüksek miktarlarda safsızlık bulunmaktadır. Safsızlıkların oluşumu; katı, sıvı veya gaz formundaki iki faz arasında elementlerin oranını ifade eden termodinamik koşullara bağlı olmaktadır. Safsızlıklar şu şekilde sınıflandırılabilir:

- Yan ürün olarak ekonomik şekilde kazanılan elementler,
- Ayrı olarak kazanılmasının bir değeri olmayan, fakat üretilen metal özelliklerine ve değerine zararlı olan elementler,
- İleriki arıtma süreçlerine yardımcı olarak kullanılan safsızlıklar,
- Ayrı olarak kazanılmasının bir değeri olmayan ve üretilen metal özelliklerine ve değerine zararı olmayan elementler.

Safsızlık elementlerinin bu sıralaması elbette çözücü olan metale göre değişiklik göstermektedir.

1. Ergitme Yoluyla Arıtma (Sıvılaştırma)

Bu yöntem demir-dışı metallerin üretimi sırasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Birbiri içerisinde çözünmeyen (karışım kesintisi olan) sıvıların bileşim farklarının çok yüksek olduğu veya solüdü ve liküdü fazları arasında geniş bileşim farklılıklarının olduğu metal sistemlerinde uygulanması gerekmektedir. Örnek olarak kurşun içerisinde safsızlık olarak bulunan bakır sistemini inceleyebiliriz.

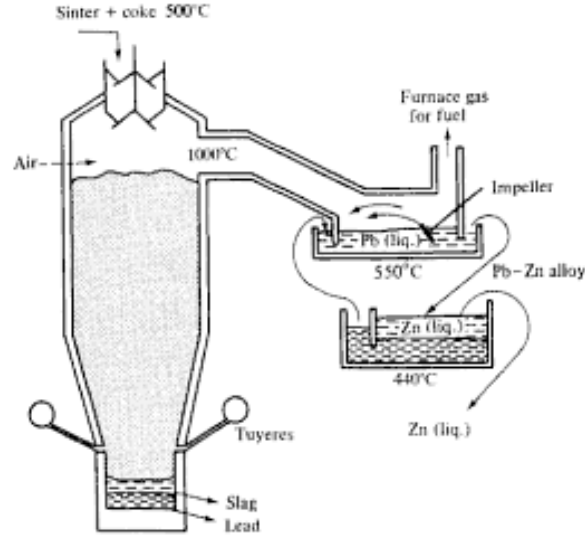


Şekil 1. Cu-Pb ikili faz denge diyagramı

Şekil 1'de verilen Cu-Pb faz-denge diyagramında 327 °C sıcaklığında ötektik nokta yer almakta. Ötektik sıcaklıkta ağırlık % 99,94 Pb içeren sıvı ile saf katı Cu denge halindedir. Üretim sırasında

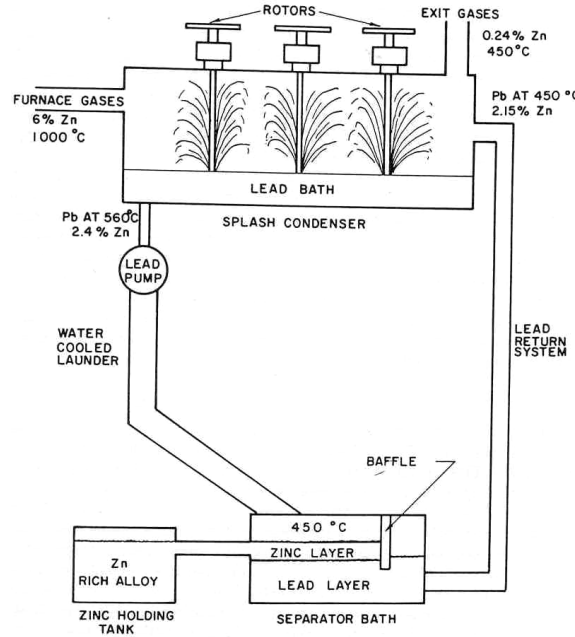
fırından 1100 °C sıcaklıkta üretilen Pb ağırlıkça % 1 Cu içermektedir. Alaşım 350 °C sıcaklığına yavaşça soğutulması sırasında Cu'nun büyük bir kısmı uzaklaştırılır. Cu'nun yoğunluğu sıvı Pb'dan az olduğundan soğuma sırasında Cu yüzeyde toplanır. % 96'ya varan verimlerde Cu uzaklaştırması gerçekleşmektedir.

Sıvılaştırmanın ticari uygulamasının bir örneği Pb yüksek fırınında ortaya çıkan Zn'un kazanılması için geliştirilen "Imperial Smelting Process" olup iki sıvı fazın ayırımını kapsayan sürekli bir süreçtir. Şekil 2'de kurşun yüksek fırını ve entegre edilmiş ISP süreci verilmiştir.



Şekil 2. ISP entegre edilmiş kurşun yüksek fırını.

Zn-Pb yüksek fırınında izabe edilir ve buradan Zn içeren baca gazı üretilir. Baca gazları, Pb içeren 'splash' yoğunlaştırıcılardan geçirilir (Şekil 3) ve bu sırada buhar fazından Zn'yu absorbe eder.



Şekil 3. Kurşun yüksek fırınından çıkan gazların işlendiği yoğunlaştırıcı.

Yoğunlaştırıcıda Meydana Gelen Olaylar :

- Yaklaşık 1040°C'de giren baca gazı, % 7-8 Zn, % 10-13 CO₂, % 23-20 CO, % 60-59 N₂ bileşimindedir.
- Baca gazlarının üzerine, sıvı kurşun içine daldırılmış sekiz adet pervaneyi kullanarak kurşun damlacıkları püskürtülür. Kondansör içinde kurşunun sıcaklığı 435°C'dir.
- Daha soğuk olan sıvı kurşunla temas eden 1040°C'deki baca gazları ani olarak soğutulmuş olur.
- Yoğunlaşan çinko, kurşun damlacıkları içinde çözünerek sıvı faza geçer ve sıvı kurşunun çinko içeriği % 2.5'a, sıcaklığı 550°C'ye yükselir.

Sıvı kurşun kullanımının iki nedeni vardır:

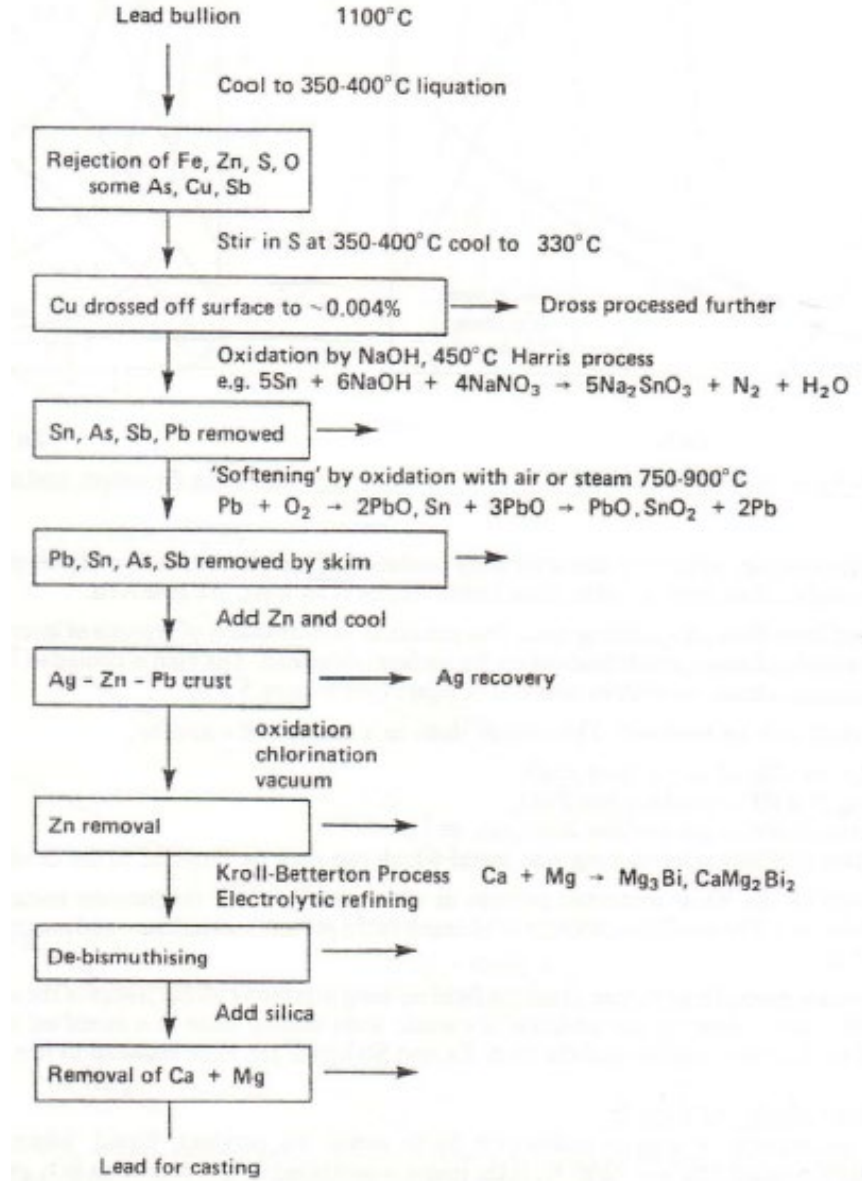
- kurşun içerisinde çinkonun çözünmesi ile çinko aktivitesinin düşürülmesi ve oksidasyonun zorlaşması ve
- kurşun içerisinde çinko çözünürlüğünün sıcaklığa bağlı olmasıdır.

Yoğunlaştırıcıdan alınan ve % 2.5 Zn içeren sıvı kurşun su soğutmalı kanallarda 435°C'ye soğutularak çözünen çinkonun sıvı halde kurşun banyosundan ayrılması sağlanır. Sıvı kurşun içinde % 2.25 Zn kalmıştır ve kondansöre baca gazı üzerine püskürtülmek için geri gönderilir. Sıvı çinko ise % 99.5 Zn içerir. En önemli safsızlığı kurşun ve kadmiyumdur. Bu iki element New Jersey rafinasyon prosesine göre, pirometalurjik rafinasyonla geri kazanılır.

Kondansörlerde 1 ton çinko üretimi için 400 ton sıvı kurşun sirküle ettirilmektedir. Kondansörlerden çıkan gazların sıcaklığına bağlı olarak bir miktar çinko ve kurşun baca gazları ile taşınmaktadır. Toplam çinko üretiminin yaklaşık % 5'i kurşunlu çinko tozu olarak gaz yıkama kulelerinde kazanılmaktadır. % 20 CO içeren ve 2300-3000 kJ m⁻³ kalorifik gücü olan baca gazı yıkandıktan sonra kokun ve havanın ön ısıtılmasında kullanılmaktadır.

Bileşik Oluşturarak Arıtma

Metal arıtma yöntemleri arasında en yaygın kullanılan tekniktir. Çözünen elementler bileşik oluşturarak fiziksel olarak üretilen metal bünyesinden uzaklaştırılmaktadır. Oluşturulan bileşikler katı, sıvı veya gaz formunda olabilirken; hızlı ve ekonomik bir arıtma için üretimi amaçlanan metalin ergimiş durumda olması gerekmektedir. Örnek olarak Kurşun metalinin arıtma adımlarını inceleyebiliriz (Şekil 4):



Şekil 4. Kurşun metalinin arıtma adımları.

Akım şemasından da görüldüğü gibi çoğu arıtma işlemi çeşitli ilaveler yapılarak gerçekleştiriyor.

Safsızlıklar sıvı veya katı fazlar oluşturarak kurşun bünyesinden uzaklaşmaktadır. Pb çok yoğun bir metal olduğundan dolayı ($11,34 \text{ g/cm}^3$) ayrılan bileşikler yüzeyde yüzmekte ve kolaylıkla uzaklaştırılmaktadır.

Arıtma süresince bir miktar Pb kaybediliyor görünse de yan-ürünler yeniden işlem görekerek kayıpların önüne geçilmektedir.

İlk ayırma işlemi sıvılaştırma yöntemi ile gerçekleşmekte ve Fe, Cu, Zn ayrılmakta.

İkinci olarak S sisteme eklenerek Cu_2S oluşmakta ve Cu tamamen uzaklaşmakta.

$450 \text{ }^\circ\text{C}$ NaOH ve NaNO_3 ilavesi yapılarak; Te, Sn, Sb, As oksitlenerek uzaklaşmakta (Harris süreci). Pb'dan daha az soy metal olan safsızlıklar daha kararlı oksit oluştururlar.

Daha sonra Zn ilave edilerek Ag ayrılmaktadır.

Ag ayrımı gerçekleştirildikten sonra geriye kalan Zn bir çok farklı şekilde ayrılmaktadır:

- Hava ile oksidasyon yaparak ZnO oluşturmak,
- NaOH ilavesi ile Na_2ZnO_2 oluşturmak,
- Klor gazı üfleyerek ZnCl_2 (g) oluşturmak,
- Vakum distilasyonu ile (Bu işlem sonrasında kazanılan metalik Zn bir önceki proses olan Ag gidermede tekrar kullanılabilir)
- Bizmut ise Kroll-Betterton süreci ile Mg ve Ca ilavesi yapılarak gerçekleştirilmekte. Bi içeren bileşik uzaklaşmaktadır.
- Pb-Ca-Mg-Bi sistemi şekilde verilmektedir.
- Ca ve Mg ilavesi yapıldıkça CaMg_2Bi_2 bileşiği oluşmakta ve Pb içerisindeki Bi içeriği azalmaktadır.
- Dökümden önceki son aşama ise Pb'dan daha hızlı oksitlenen elementlerin uzaklaştırılmasıdır. Bu işlem kostik soda ilavesi ile ve/veya Harris süreci ile yapılmaktadır.

Parkes Süreci

Sıvı Pb'dan Ag'ün ayrılması günümüzde genellikle “**Parkes**” süreci ile gerçekleştirilmektedir. Bu süreçte saf olmayan Pb'na bir miktar Zn ilave edilir. Pb ve Zn iki karışmayan sıvı oluştururken, Zn kolaylıkla Ag ile birleşerek sıvı Pb içinde çözünmeyen Ag_2Zn_3 intermetalik bileşiği oluşturur. Ag-Zn sistemi Rault kanunundan negatif sapma gösterirken, Ag-Pb sistemi pozitif sapma gösterir. Bu nedenle Ag, seçimli olarak Zn fazı içinde çözünür. Bu işlem 550°C civarında Pb'na yeterli miktarda (yaklaşık ağırlıkça %2) Zn ilavesi ile gerçekleştirilir. Sıvı Pb karıştırılır ve yavaşça soğumaya bırakılır ve banyonun üzerinde Ag bakımından zengin katı bir kabuk oluşur. Kabuk Ag ve Zn ile birlikte %70 kadar girift halde Pb içermektedir. En iyi ayırım, karışımının tam Pb'nun ergime noktası üzerine kadar soğutulmasıyla elde edilir. Bu durumda katı Zn-Ag bileşikler oluşur ve yüzeyden çekilebilir. Yüksek verim elde etmek için Zn ile çift işleme yaygındır. Zn ilavesi, Ag-Zn intermetalik bileşiklerinin sıvı kurşun yüzeyinde oluşmasına neden olmaktadır. Ag'nin maksimum ayrımı için ergiyik, ötektik sıcaklığının hemen üstü olan 320°C soğutulmaktadır.

Ateşte (Alevle) Arıtma (Fire-refining)

“Alevle” veya “ateşte” arıtma (fire-refining), çökelen katı eriyikler ve metaller arası bileşikler gibi bir metalik fazın veya oksitler gibi ametalik fazların sıvı metal içinde sınırlı çözünmesinden yararlanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu yolla arıtma, metal-cüruf süreçleri arasında şimdiye kadar en önemli ve en yaygın süreç olup, daha az asil olan elementlerin oksidasyon yoluyla cürufa alınması şeklinde gerçekleştirilir. Ateşte arıtma, farklı elementlerin farklı oksijen afinitesine sahip olmalarına dayanır. Oksitleme, genellikle hava, saf oksijen veya arındırılacak metalin oksitlerinden yararlanarak gerçekleştirilir. İstenmeyen element çözünmeyen bileşikler halinde çöktürülebilir; örneğin kurşundan bakırın droslama ile ayrılması ve çelikten kükürt giderme. Buna göre bazı elementlerin metalik fazda ve bazı oksitlerin cürufta çözünmesinden yararlanmak üzere arıtılacak sıvı metal oksitleme işlemine tabi tutulur.

Ateşte arıtmanın örnekleri;

- pik demirin hava veya demir cevheri ile
- saf olmayan kurşunun hava veya kurşun oksit ile oksitlenmesi ve
- saf olmayan kalayın, kalay cevheri ile ikinci kere ergitilmesi.

Bakır matlarının konvertisaj işlemi sonunda elde edilen metalik ürün Blister Bakır olmaktadır. Blister bakır 1200 C sıcaklıkta yaklaşık % 0,02 S ve % 0,5 O içermektedir. Eğer bu şekilde soğutulursa çözünmüş elementlerden SO₂ gazı oluşacaktır ve döküm sırasında büyük kabarcıklara neden olacaktır. Bu kabarcıklar anot dökümünde istenmemektedir. Bu sebeple S ve O'nin sıvı blister bakırdan arındırılması gerekmektedir. S bileşimi kontrollü olarak, sisteme oksijen üflenerek azaltılmaktadır. S bileşimi azaldıkça sıvı bakır bünyesindeki oksijen miktarı artacaktır. Oksijen miktarı ise sıvı bakır içerisine doğal gaz gibi hidrokarbon esaslı gazların üflenmesi veya Kavaklama adı verilen C ve H'ce zengin kavak ağaçlarının atılması ile gerçekleşmektedir.

GAZ GİDERME

Metallerin üretiminde çözünen gazlar sorun oluşturmakta ve bu nedenle gaz kontrolü önem kazanmaktadır.

Hidrojen ingotlarda kırılganlık, düşük duktilite ve gaz boşluklarının oluşmasına yol açması nedeniyle çok sorun yaratan bir gazdır.

Azot bir metalin, özellikle çeliklerin, özellikleri üzerine metalin bileşimine, gördüğü işlemlere ve kullanım yerlerine bağlı olarak istenen veya istenmeyen etkilere sahiptir.

Oksijen temel arıtma reaktifi olarak, metalin nihai özelliklerini ve bileşiminin belirlenmesinde etkin rol oynar.

Bu temel gazlara ilaveten CO, CO₂, SO₂ ve H₂O gibi molekülünde farklı atomlar içeren karmaşık gazlar da sorun yaratır.

Metal içindeki bu gazları kontrol etmek üzere özellikle sıvı halde süreç tasarımında çözünürlük, çözelti oranları ve metal içinde oluşum veya bozunmayla ilgili kimyasal reaksiyonlar hakkında verilere gereksinilir.

İki atomlu gazlar

Bir gazın sıvı metal içindeki çözünürlüğü dengedeki gazın basıncının bir fonksiyonudur. İki atomlu bir gazın çözünürlüğü, örneğin N₂, sıvı metal ile dengedeki gazın (azotun) basıncının karekökü ile orantılıdır. Bu bağıntı **Sievert kanunu** olarak bilinir ve

$$1/2N_2 = \underline{N} \quad (5.52)$$

reaksiyonunun dengesini doğrudan dikkate alır, burada denge sabiti

$$a_N = f_N (\%N) \quad K_{s2} = \frac{a_N}{\sqrt{P_{N_2}}} = \frac{f_N (\%N)}{\sqrt{P_{N_2}}} \quad (5.53)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Azotun çözünürlüğü azot kısmi basıncının karekökü ile doğrudan orantılı olması nedeni ile sıvı saf metal içindeki azotun aktivite katsayısı ($f_N=1$) birdir ve konsantrasyondan bağımsızdır.

Bu nedenle, azot gibi iki atomlu bir gaz yüksek sıcaklıklarda sıvı metal içinde tek atomlu olarak çözünür. (5.53) eşitliği **Sievert kanununa** uygun olarak

$$\%N = K_{52} \sqrt{P_{N_2}} \quad (5.54)$$

şeklinde yeniden yazılabilir.

Bir alaşım içinde bir gazın çözünürlüğü de alaşımdaki çözünenlerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonudur.

Asal Gaz Kabarcıkları İle Gaz Giderme (Inert Flush Degassing)

Asal gaz kabarcıkları ile gaz giderme, sıvı metalde çözünmüş bir gazın, asal veya çözünmeyen bir gazın kabarcıklarının sıvı metal içinden geçirilerek uzaklaştırılması işlemidir. Gazın sıvı metal içindeki çözünürlüğü, metal ile temasta olan gaz fazı içindeki kısmi basıncının bir fonksiyonudur. Sıvı metalin, çözünmüş gaz bakımından çok seyreltik bir atmosfere maruz kalması çözünmüş gazın giderilmesi için itici güç oluşturacaktır.

Sıvı metalden çözünmüş gazın uzaklaştırılmasındaki mekanizma;

- sıvı metal yüzeyine yayılmayı,
- yüzeyde reaksiyonu ve
- ardından uzaklaştırılmasını

kapsamaktadır. Bu hususlar dikkate alınır;

- seyreltik atmosfer ve
- yayınma mesafesini kısaltan veya
- daha büyük yüzey alanı sağlayan

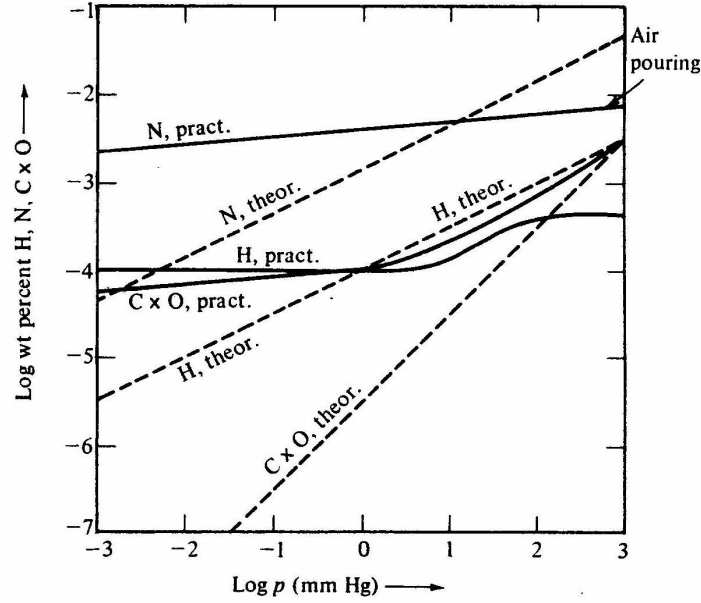
herhangi bir süreç çözünmüş gazların daha hızlı yollarla uzaklaştırılmasını sağlayacaktır.

Sıvı metal içine ince dağılmış kabarcıkları oluşturacak şekilde asal veya çözünmeyen gazın üflenmesi böyle bir süreçtir. Vakum veya vakum ve daha büyük gaz-metal yüzey alanı ve sonucunda gaz giderme hızında bir artış sağlamak için asal gaz kabarcıkları ile kombinasyonunu kullanan çeşitli gaz giderme süreçleri önerilmiştir.

Süreç için gerekli süreyi kısıtlayıcı etken işlem sırasında metal sıcaklığının düşmesi nedeniyle sıvı metallerin işleme tabi tutulmasında gaz giderme hızının yüksek olması özellikle önemlidir.

Vakum ile Arıtma

Döküm sırasında oksitlenmenin önlenmesi için kullanılan Vakum ergitme işleminden farklı olarak gerçekleştirilen vakum ile arıtma işlemlerinde amaç safsızlıkların uzaklaştırılmasıdır. Çelik sektöründe çoğunlukla kullanılmaktadır. Vakumla oksijen ve gaz giderme uygulamasında ergimiş çeliğin olası en büyük yüzeye sahip olmasına çalışılır. Yöntemlerin birinde sıvı çelik, içinde ingot kalıbı veya ikinci bir pota bulunan vakumlu bir odaya bir delikten dökülür. Çelik akımı odaya girdiğinde ince damlacıklar halinde düş şeklini alır ve gaz giderme hızla meydana gelir. Diğer bir yöntemde sıvı çelik havası alınmış bir pipet içine çekilerek tekrar potanın içine boşaltılır. Son olarak gaz giderme ingotun, vakumlu elektrik ark fırınında tekrar ergitilmesiyle yapılabilir. Tüm süreçlerde 1 mm Hg mertebesindeki basınçlar kullanılır ve daha düşük basınçlar herhangi bir yarar sağlamamaktadır.



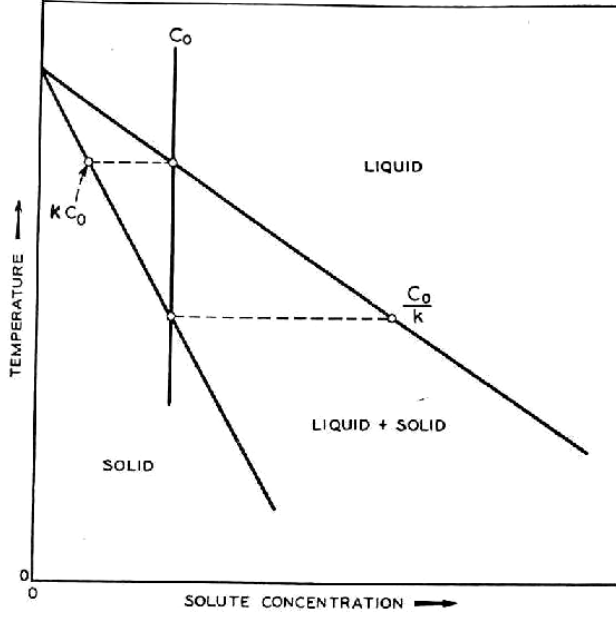
Şekil 5. 1600 C sıcaklıkta farklı basınçlarda çelik içerisindeki elementlerin çözünürlükleri.

1600 C sıvı çelik içerisindeki N, H, CxO çözünürlükleri üzerine buhar basıncının etkisi grafiğine bakıldığında, denge buhar basıncı azaldıkça elementlerin çözünürlükleri de azalmaktadır.

Çeliğe vakum uygulanmasıyla ayrılabilen diğer metaller Cu, Zn ve Mn dir. Özellikle Cu'ın diğer yöntemlerle sıvı çelikten kolayca ayrılmaması nedeniyle vakum ile işlenmesi önemli olmaktadır. Deneyler 0,1 mm Hg basıncında Cu % 0,01'in altına indirilebileceğini göstermiştir. İlginç olan saf As, saf Cu'dan çok daha uçucu olmasına rağmen vakum ile As uzaklaştırılmaz. Çelik içindeki As'in aktivite katsayısı çok düşük iken Cu çelik içinde Rault kanunundan pozitif sapma gösterir. Çelik içinde istenmeyen başka bir bileşen Sn dir ve genel arıtma yöntemleri ile ayrılmaz. Aynı zamanda Sn düşük buhar basıncına sahiptir. Ancak "S" bulunması durumunda uçucu Sn sülfür oluşabilir ve bu bileşiğin vakum işlemeyle uzaklaştırılma olasılığı vardır. Ferro alaşımların ve nadir metallerin vakum ile indirgenmesi ve arıtılması daha önceki bölümlerde incelenmiştir.

Zon Arıtma

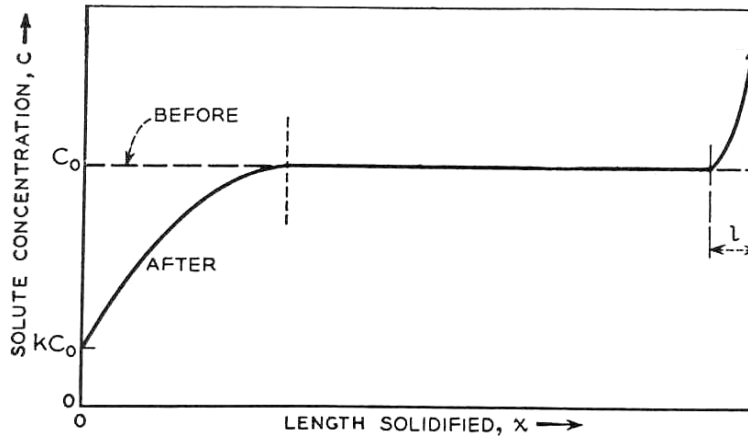
Metallerin dengedeki katı ve sıvının bileşimlerinin önemli oranda farklı olacak şekilde bir sıcaklık aralığında katılaşması nedeniyle ergiterek tekrar katılaşma ile arıtma olasıdır. Bu durum Şekil 6'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 6. Zor arıtma sırasında oluşan katı ve sıvının bileşim farkının gösterimi.

Başlangıç bileşimi C_0 olan bir sıvı metalden oluşacak ilk katının bileşimi kC_0 olur. Dağılım sabiti, k , sıvı-katı ara yüzeyindeki katı içinde çözünen derişiminin, sıvı derişimine oranı ($k=C_k/C_s$) olarak tanımlanır. Şekilde gösterildiği durumda, dağılım katsayısı, k , birden küçüktür ve katılaşma sırasında sıvı çözünen bakımından zenginleştirilecektir, başka bir ifade ile çözünen atomları sıvı fazında toplanacaktır.

Çok yüksek saflıkta malzemeler gerektirmesi nedeniyle yarı iletken endüstrisindeki ilerlemeler zon arıtmanın gelişmesine yol açmıştır. Uzun bir çubuk şeklindeki metal, dar ve sıcak bir zona sahip fırın veya indüksiyon bobini içinde yavaşça hareket ettirilir. Sıcak zon veya bobin içinden geçerken metalin bir ucu ergirken diğer ucu katılaşır. Sıvı ve kristalleşen katı fazlarda çözünen safsızlık derişimlerindeki fark, safsızlıkların ilerleyen sıvı zonuna ayrılmasını ve buna karşılık katılaşan metalleri saflaşmasını sağlar. Bu işlem tüm çubuk ergiyip katılaşınca kadar sürdürülür ve sonuçta ergimiş sıvı faz içinde toplanan empuriteler çubuğun ucuna taşınmış olur. Ergimiş zonun tüm katı malzeme boyunca bir kere geçirilerek yapılan zon arıtma Şekil 7’de gösterilmiştir.



Şekil 7. Tek seferde yapılan zor arıtmada meydana gelen bileşim değişimi.

Ergimiş zon ilerledikçe, l uzunluğundaki zondan Şekilde gösterildiği gibi kC_0 çözünen derişimli bir katı donar. Böylece sıvı zon çözünen zenginleşir ve zon ingot boyunca ilerledikçe derişimi C_0/k değerine ulaşınca kadar zenginleşmeye devam eder. Bu noktada, zonun derişimi değişmez, zira zona giren ergimemiş katının derişimi ile donan kısmınki farklıdır. Geçişin sonunda, çözünen yavaş yavaş artar.

Şekil 7'de zon ergitmenin bir kere yapılması durumunda derişim dağılımını göstermektedir. Şekildeki derişim gradyanı matematiksel olarak

$$\frac{C}{C_0} = 1 - (1 - k).e^{-kx/\lambda}$$

şeklinde ifade edilir.

Burada;

C : çözünen derişimi,

C_0 : başlangıçtaki çözünen derişimi,

k : dağılım katsayısı,

x : katılan kısmın toplam uzunluğu,

l : ergimiş zonun uzunluğudur