İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİNÇ KÜLLERİNİN PİROMETALURJİK DEĞERLENDİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. Özgenur KAHVECİOĞLU

Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı :ÜRETİM METALURJİSİ

MAYIS 2002

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİNÇ KÜLLERİNİN PİROMETALURJİK DEĞERLENDİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. Özgenur KAHVECİOĞLU
506991128

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Mayıs 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Mayıs 2002

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Onuralp YÜCEL**
Diğer Jüri Üyeleri **Prof. Dr. Ercan AÇMA (İ.T.Ü.)**
Yard. Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ (Y.T.Ü.)

MAYIS 2002

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarımda her zaman gerek bilgi gerekse maddi açıdan büyük destek veren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Onuralp Yücel'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Laboratuvar ve literatür safhasında bana yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Met. Yük. Müh. Bora Derin'e ve sevgili arkadaşım Met. Müh. Volkan Kızılırmak'a teşekkür ederim.

Kimyasal analizleri büyük titizlikle yapan Sayın Kim. Müh. Mahpare Demirkesen'e, elektron mikroskobu analizlerini yapan Sayın Hüseyin Sezer'e ve TÜBİTAK'ta X-ışınları analizlerini yapan Dr. Esin Günay'a teşekkürlerimi sunarım.

Bilimsel alanda çalışmamı her zaman destekleyen sevgili annem Şükriye Kahvecioğlu, babam Cemil Kahvecioğlu ve sevgili arkadaşım Güldem Kartal'a teşekkür ederim.

Mayıs 2002 **Met. Müh. Özgenur KAHVECİOĞLU**

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ii
TABLO LİSTESİ v
ŞEKİL LİSTESİ vi
ÖZET viii
SUMMARY x

1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. TEORİK İNCELEMELER 5
2.1. Bakır- Çinko Alaşımları, Pirinçler 5
2.1.1. Pirinç Alaşımlarının Hazırlanışı 5
2.1.2. Pirinç Ergitme Kayıpları 7
2.1.3. Pirinç Küllerinin Oluşumu ve Tozların Özellikleri 8
2.2. Metal Oksitlerin Redüksiyonu 9
2.2.1. Oksit Redüksiyonunun Termodinamiği 9
2.2.1.1. Hidrojenle Redüksiyon 13
2.3. Uçucu Metallerin Üretimi 15
2.4. Çinko Oksit Redüksiyonunun Fiziko Kimyası 16
2.4.1. Çinko Bileşiklerinin Redüksiyonu 19
2.4.2. Redüksiyon Kinetiği 20
2.4.3. Reoksidasyon ve Kondensasyon 20
2.5. Endüstriyel Çinko Üretim Prosesleri 21
2.6. Çinko Destilasyonu 25
2.6.1. Destilasyon Kayıpları 27
2.7. Çinko Gazlaştırma (Fuming) 27
2.8. Çinko Oksit İçeren Atıkların Pirometalurjik Değerlendirme Örnekleri 28

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 36
3.1. Kullanılan Hammaddeler 36
3.2. Kullanılan Cihaz, Alet ve Malzemeler 36
3.3. Deneylerin Yapılışı 37

4. DENEY SONUÇLARI 39

5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ 48
5.1. Çinkonun Kazanım Veriminin Hesaplanması 50
5.2. Çinkonun Uzaklaştırılması ile İlgili Kinetik Hesaplamalar 50

6. GENEL SONUÇLAR 55

KAYNAKLAR **57**

EKLER **60**

ÖZGEÇMİŞ **62**

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 1.1.	Ülkelere göre1999 yılı üretim miktarları ……...	1
Tablo 1.2.	Kıtalar bazında senelere göre bakır ve bakır alaşımlarının tüketimi.....	3
Tablo 2.1.	Bazı metal oksitlerin karbon monoksitle redüksiyonları ve reaksiyon entalpisi değerleri …….....	12
Tablo 3.1.	Redüksiyon deneylerinde kullanılan pirinç küllerinin bileşimi..	36
Tablo 5.1.	Zn, Pb ve Cu buhar basıncı verileri ….....	49
Tablo 5.2.	Redüksiyon sürelerine ve sıcaklığına göre çinkonun uzaklaşması ile ilgili değerler ve bunların düzenlenmiş değerleri	52
Tablo A.1.	Bazı pirinç alaşımlarının kimyasal bileşimi ve yoğunlukları.....	60
Tablo A.2.	Bazı pirinç alaşımlarının kimyasal bileşimleri.....	60
Tablo B.1.	Redüksiyon deneyleri kimyasal analiz sonuçları.....	61

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Bakır çinko faz diyagramı 6
Şekil 2.2. Farklı çinko içeriklerine bağlı olarak çinko buharının kısmı basıncı ve karbonla redüksiyonu..... 7
Şekil 2.3. Çeşitli oksitlerin redüksiyonu için denge gaz oranının (p_{CO_2}/p_{CO}) sıcaklığın tersinin fonksiyonu olarak gösterimi..... 10
Şekil 2.4. Çinko oksitin, karbonla redüksiyon koşulları..... 13
Şekil 2.5. Çeşitli oksitlerin redüksiyonu için denge gaz oranının (p_{H_2O}/p_{H_2}) sıcaklığın tersinin fonksiyonu olarak gösterimi..... 15
Şekil 2.6. Çinko oksitin karbonla redüksiyonunda gaz dengeleri..... 17
Şekil 2.7. Zn, CO ve CO_2 için denge basınçları..... 18
Şekil 2.8. (a) Yatay Çinko Retortu, (b) Düşey (New Jersey) Çinko Retortu..... 22
Şekil 2.9. Metalik çinko ve kurşun üretiminde kullanılan Imperial Smelting fırınının (ISP) şeması..... 24
Şekil 2.10. Çift sütunlu destilasyon prosesi..... 26
Şekil 2.11. Çinko destilasyon fırınının dikey kesiti..... 31
Şekil 2.12. Şaft fırınının kesidi..... 34
Şekil 2.13. Reaktörün dikey kesidi..... 35
Şekil 3.1. Pirinç külünün X-ışınları difraksiyon analizi..... 37
Şekil 3.2. Deneysel çalışmanın şematik görünümü..... 38
Şekil 4.1. Kalıntıdaki çinko konsantrasyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişimi..... 39
Şekil 4.2. Kalıntıdaki bakır konsantrasyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişimi..... 40
Şekil 4.3. Kalıntıdaki kurşun konsantrasyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişimi..... 41
Şekil 4.4. Kalıntıdaki SiO_2 konsantrasyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişimi..... 41
Şekil 4.5. Kalıntının X-ışınları difraksiyon analizi (1100 °C ve 120 dak.).. 42
Şekil 4.6. Kalıntının SEM mikroyapı fotoğrafı (1200 °C ve 90 dak.)..... 42
Şekil 4.7. Kalıntının EDS analizi (1200 °C ve 90 dak.)..... 43
Şekil 4.8. Kondanse tozdaki çinko konsantrasyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişimi..... 44
Şekil 4.9. Kondanse tozdaki kurşun konsantrasyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişimi..... 44
Şekil 4.10. Kodanse tozun X-ışınları difraksiyon analizi (1100 °C ve 180 dak.)..... 45
Şekil 4.11. Kodanse tozun SEM mikroyapı fotoğrafı (1200 °C ve 90 dak.).... 46
Şekil 4.12. Kodanse metalik fazın SEM mikroyapı fotoğrafı (1200 °C ve 90 dak.)..... 46

Şekil 4.13. Kodanse metalik fazın EDS analizi (1200 °C ve 90 dak.)..... 47
Şekil 5.1. Zn-Cu-Pb-C-O sisteminin 1000 °C sıcaklıktaki faz stabilite alanları..... 48
Şekil 5.2. Zn-Cu-Pb-C-O sisteminin 1200 °C sıcaklıktaki faz stabilite alanları..... 49
Şekil 5.3. Çinko kazanım verimine deney sürelerinin etkisi..... 51
Şekil 5.4. Çinko kazanım veriminin sıcaklığa bağlı değişimi (60 dakika)... 51
Şekil 5.5. Farklı sıcaklıklarda $[1 - (1 - R)^{1/3}]^2$ değerlerinin süreye bağlı değişimi..... 53
Şekil 5.6. Pirinç küllerinden çinkonun uzaklaşmasına ait Arrhenius Eğrisi.... 53

PİRİNÇ KÜLLERİNİN PİROMETALURJİK DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışma, önemli miktarda çinko ve bakır içeren pirinç küllerinden, çinkonun karbotermik redüksiyon yöntemiyle eldesini ve aynı zamanda bakırın ergimiş metalik fazda toplanmasını kapsamaktadır. Proses parametreleri olarak sıcaklık ve süre seçilmiştir. Bu parametrelerin metal kazanım verimi ve konsantrasyonlar üzerine etkisi araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalarda, pirinç üretimi yapan bir firmadan temin edilen "pirinç külü" olarak adlandırılan ve ağırlıkça % 59.67 Zn, % 9.22 Cu, % 2,61 SiO_2 ve % 1.45 Pb içeren pirinç ergitme atıkları 1000, 1100, 1200 °C sıcaklıklarda ve 15-180 dakika zaman aralığında, yatay bir tüp fırın içerisinde karbotermik redüksiyon esasına uygun olarak redüklenmiştir. Redüksiyon sonucunda pirinç küllerinden gaz fazına alınarak uzaklaştırılan çinko ve ergiyik kalıntı içerisinde redüklenen bakır, kurşun ve diğer elementlerin miktarları, kimyasal analiz sonuçlarına göre irdelenmiştir. Hammadde ve ürünleri karakterize etmek amacıyla kimyasal analiz, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-ışınları difraksiyonu (XRD) metotları kullanılmıştır.

Pirinç küllerindeki çinkonun redüklenerek uzaklaşma oranının artan sıcaklık ve süreyle arttığı ve bu artışta sıcaklığın daha etkin olduğu belirlenmiştir. Çinko kazanım veriminin en yüksek olduğu şartlar, 1100 ve 1200 °C de 120. dakikada elde edilmiştir. Bu şartlar altında kazanım verimleri sırasıyla % 96.49 ve % 94.64 olarak bulunmuştur. 1100 °C ve 60 dakikada elde edilen % 90'lık çinko kazanım verimi 1000 °C de ancak 180. dakikada elde edilebilmiştir. 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda ve 180 dakika sürelerde kalıntı içerisindeki çinko içerikleri sırasıyla % 18.31, % 8.2 ve % 9.01 olarak bulunmuştur. Bakırın konsantrasyonunun kalıntı içerisinde metalik hale redüklenerek arttığı anlaşılmıştır. Kalıntıda bakır konsantrasyonu, 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda ve 180 dakika sürelerinde sırasıyla, % 29.57, % 53.10 ve % 55.55 olarak bulunmuştur. Hammadde içerisinde bulunan kurşunun deney şartları altında değişken davrandığı görülmüştür. 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda ve 180 dakika deney sürelerinde kalıntıdaki kurşun konsantrasyonu sırasıyla % 1.7, % 1.47 ve % 0.49 olarak bulunmuştur.

Kondanse tozda çinko içeriği artan sıcaklık ve sürelerle artmıştır. 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarında çinko konsantrasyonu 30. dakikada sırasıyla % 55.69, 74.01 ve 80.52 şeklinde iken, bu durum 180. dakikada % 71.78, 83.78 ve 94.55 olmuştur. Kondanse tozdaki bakır içeriğinin çok düşük olduğu (ağırlıkça % 0.06 - 2.32 aralığında) ve deney sıcaklıklarında artan sürenin tozdaki bakır konsantrasyonunu etkilemediği görülmüştür.

Deneysel çalışmalardan elde edilen kalıntıların kimyasal analiz sonuçları üzerinden çinko kazanım verimi değerleri (%R) bulunmuştur. Bu değerler kinetik hesaplamalarda kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Hesaplamalara göre aktivasyon enerjisi 87.3 kj/mol olarak bulunmuştur. Bu değer saf çinko oksit redüksiyonunda ölçülen aktivasyon enerjisinden (230 kj/mol) daha düşük olduğu

görülmüştür. Aktivasyon enerjisinin nispeten düşük bulunmasının sebebinin pirinç küllerinde bulunan bakır, kurşun ve demir oksit gibi bileşenlerin redüksiyonunun ısı veren karakterde olması nedeniyle çinko oksit redüksiyonunu kolaylaştırdığı anlaşılmıştır.

PYROMETALLURGICAL EVALUATION OF BRASS ASHES

SUMMARY

Brass producing plants annually generate large quantities of furnace emission dust, slags and other by-products containing zinc and copper values. In the melting of brass alloys, an economically significant amount of slag is generated. In order to separate the metallic parts from non-metallic parts in this slag, first the slag is broken, wet-milled and subsequently sieved. While the metallic parts are returned to melting furnace, the non-metallic parts, named "brass ash", are deposited to reevaluate via hydrometallurgical or pyrometallurgical processes. Because of the increasing demand on brass alloy, it is expected that there will be a growing necessity for recovering zinc and copper from that kind of residues in the brass industry.

In this study, brass ash containing 59.67 wt % Zn, 9.22 wt % Cu, 1.45 wt % Pb, and 2.61 wt % SiO_2, was pyrometallurgically treated in a temperature controlled tube furnace via carbothermic reduction. The evaluation studies were directed towards collecting zinc in the form of metallic zinc and/or zinc oxide in the gaseous phase. Temperature (1000-1200 °C) and time (15-180 minutes) were selected as reaction parameters. The effects of these parameters on the recovery of metallic values and on the concentrations were investigated.

This experimental work relates to a carbothermic reduction process for the separation of zinc from brass ash. The process parameters were taken as reduction temperature and time that have an effect on both concentration and recovery of the zinc and copper values. Chemical analysis methods, Scanning Electron Microscope (SEM) and X-Ray diffraction techniques (XRD) were used to determine the variations in the sample composition.

For the zinc recovery, the optimum parameters were found to be at 1100 and 1200 °C and 120 min. The results obtained indicate a considerable amount of zinc and copper can be recovered using the carbothermic reduction method.

The effect of time and temperature on the recovery of zinc and copper from brass ashes was investigated in this work. The recovery of zinc increases with increasing of time and temperature. The best recovery results were obtained in 120 min., which are 96.49 and 94.64 %, respectively, for both temperatures of 1100 and 1200 °C. The recovery of zinc obtained at 1100 °C and 60 min. was obtained at 1000 °C and 180. min. The concentration of zinc in the remaining residue decreases with the increasing of time and temperature. The zinc concentration decreases to 18.31, 8.20, 9.10 % in 180 min. with the temperatures of 1000, 1100 and 1200 °C, respectively. The copper concentration in the remaining residue increases with an increase in temperature and time mainly due to the evaporation of zinc. The concentrations of copper in the residue were determined to be 29.57, 53.10, 55.55 % in 180 min. with the temperatures of 1000, 1100 and 1200 °C, respectively. It is seen that the lead

concentration in the raw material varied under experimental conditions. It is determined to be 1.7, 1.47 and 0.49 % at 1000, 1100 ve 1200 °C and 180 min.

The concentration of zinc in condensed powder increases with an increase in time and temperature. The concentrations were found to be 55.69, 74.01 and 80.52 % at 1000, 1100 and 1200 °C and 30. min. respectively whereas at 180. min. the concentrations were 71.78, 83.78 and 94.55 % respectively. The copper content of the condensed powder was relatively low (0.06-2.32 % wt.).

The results obtained from the chemical analysis were used to determine the recovery yield (% *R*) of zinc. These values were used in the calculation of the Activation Energy, which was found to be 87.3 kj/mole. This value was less than the value that was obtained from the reduction of pure zinc oxide (230 kj/mole). This was due to the reduction reaction of copper, lead, iron oxides in exothermic nature, in the raw material, accelerating the reduction of zinc oxide.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünyada yılda çeşitli kalitelerde 6.200.000 ton pirinç alaşımı üretilmektedir [1]. Hem üretilen metalik değerlerin zamanla kullanım dışı kalan kısımları, hem de üretim esnasında açığa çıkan atıkların değerlendirilmesi, birincil kaynakların azalması sebebiyle, metalurjik açıdan giderek artan öneme sahip olmaktadır.

Tablo 1.1 de 1999 yılı itibariyle ülkelere göre pirinç üretim miktarları verilmektedir. Ülkemiz dünya pirinç üretiminin yaklaşık % 0.8'ini karşılamaktadır [1].

Tablo 1.1. Ülkelere 1999 yılı göre pirinç üretim miktarları.

Ülke	**Metal İçeriği (bin ton)**
Beneluks	131.1
Fransa	336.6
Almanya	1051
İtalya	865
Japonya	1054
Meksika	80
İskandinavya	184
Güney Kore	294
İspanya	128
İsviçre	46
Türkiye	49
İngiltere	177
A.B.D.	1797
Toplam	6192.7

Dünya çinko üretiminin % 30'u galvaniz atıkları, çelik endüstrisi filtre tozları, pirinç ve sürekli döküm atıkları gibi farklı seviyelerde empürite içeren ikincil kaynaklardan elde edilmektedir [2, 3, 4]. 1996 yılında, geri dönüşüm ile elde edilen çinko miktarı

2.9 milyon ton olmuştur. Geri dönüşümdeki en önemli kaynaklardan biri olan pirinç hurdaları tüm kaynaklar içerisinde % 42 oranında bir yere sahip olmaktadır [2].

International Copper Study Group [5], dünya ikincil bakır üretiminin 2000 yılında % 3 oranında artarak 2.1 milyon tona yükseleceğini öngörmüştür. World Bureau of Metal Statistics [6] ve US Geological Survey, 2000 yılında 3.13 milyon ton bakırın, bakır hurdalarının direk ergitilmesinden kazanıldığını ve 1999 yılına oranla 60.000 tonluk bir düşüşün olduğunu ifade etmişlerdir. Geri kazanılan bakırın % 64'ü pirinç haddehanesinden, % 9'u pirinç ve bronz ingotlardan, % 11'i alüminyum ve çelik alaşımı üretim fabrikalarından ve kimyasal madde üretim tesislerinden, % 16'sı da bakır, alüminyum, nikel ve çinko bazlı alaşımlar ile bakır ergitme fabrikaları ve rafinerilerinden elde edilir [7].

Avrupa ve Orta Avrasya ülkelerinde 1999 yılında çinko ve bakır metallerinin birincil ve ikincil üretim miktarları sırasıyla çinko için 2.918.000 ve 100.000 ton, bakır için 3.050.000 ve 994.000 ton ve ayrıca bu metallerin toplam dünya üretim miktarları sırasıyla çinko için 8.087.000 ve 309.000 ton, bakır için 12.500.000 ve 1.900.000 ton olarak verilmiştir [7].

Galvanizli çeliğe olan talep, rafine çinko metalinin tüketimini arttırmıştır. Dünyada rafine çinko tüketimi 1999'da % 7 artarak 8.4 milyon tona yükselmiştir. Tüketimin 2000'de yaklaşık 8.7 milyon tona ulaşması öngürülmüştür. Batı dünyasının 2001 yılında çinkoya olan ihtiyacının artmasıyla, dünyada çinko tüketimi % 0.2 artarak 8.83 milyon ton olmuştur. Çinkoya olan talebin yılda ortalama % 3.4'lük bir artışla 2005 yılında 10 milyon ton olması beklenmektedir [8].

Çinko % 48'lik bir oranla öncelikle galvanizleme endüstrisinde, % 32'lik bir oranla da çinko alaşımları, pirinçler ve bronzların üretiminde tüketilmektedir [9].

Tablo 1.2 de 1993- 1997 yılları itibariyle kıtalara göre bakır ve bakır alaşımlarının tüketimi görülmektedir [10].

Tablo1.2. Kıtalar bazında senelere göre bakır ve bakır alaşımlarının tüketimi [10].

Global Bakır & Bakır Alaşımları Tüketimi						
	Bin Metrik Ton					
Ülke	**1993**	**1994**	**1995**	**1996**	**1997**	**93-97 %Değişim**
Avrupa ve Avrasya						
TOPLAM	4,546.9	4,721.1	4,984.0	4,858.2	5,166.8	2.8
Afrika						
TOPLAM	134.2	155.5	143.4	145.1	150.8	1.5
Asya						
TOPLAM	4,809.0	4,934.1	5,500.5	5,702.2	5,997.0	6.0
Amerika						
TOPLAM	4,017.9	4,537.6	4,365.1	4,554.4	4,754.1	3.4
Okyanusya						
TOPLAM	188.4	184.0	205.3	225.8	224.0	5.5
Diğer	17.0	16.0	16.0	16.8	16.8	0.3
DÜNYA TOPLAM	13,713.4	14,548.3	15,214.3	15,502.5	16,309.5	4.1

Pirinç alaşımı üretimi esnasında yüksek miktarlarda çinko ve bakır içeren fırın emisyon tozları, curuf ve diğer ikincil ürünler oluşur. Pirinç alaşımlarının ergitmesi esnasında oluşan çok miktardaki curufun ekonomik olarak anlamı büyüktür. Bu yüzden curuftaki metalik kısımları oksitli kısımdan ayırmak için curuf kırılarak sulu öğütme yapılır. Ayrılan metalik kısımlar tekrar ergitme fırınına gönderilirken, "pirinç külleri" olarak adlandırılan oksitli kısımlar da hidrometalurjik veya pirometalurjik olarak değerlendirilmek üzere depolanır. Pirinç alaşımlarına olan artan talep sebebiyle, çinko ve bakırın bu tür ikincil ürünlerden kazanılması bir gereksinim olmuştur [11].

Ülkemizde bulunan metal sanayi işletmelerinde proses atığı olarak elde edilen pirinç alaşımı atıkları metal sektöründe faaliyette bulunan firmalar tarafından toplanarak oldukça düşük fiyatlarla ihraç edilmektedir. Yapılan araştırmalara göre bu atıklar % 45-60 Zn ve % 8-11 Cu içermektedir. Ülkemizde çubuk, profil, tel, levha olarak yılda yaklaşık 100.000 ton pirinç alaşımı üretilmektedir. Bu üretim esnasında 7000 t/yıl curuf oluşmakta, curufun metalik kısımlarının ayırmak üzere işlenmesiyle de pirinç külü adı verilen 3.500 t/yıl miktarında atık oluşmaktadır [12].

Türkiye'nin 1999 yılında çinko metali üretimi 27.000 ton, tüketimi ise 200.000 ton [1] olup, ülkemiz çinko metali talebini karşılamada dışa bağımlıdır. Ülkemizdeki tek çinko üreticisi olan ÇİNKUR A.Ş.'nin çeşitli sebeplerden 1999 sonlarında kapatılması sebebiyle tüketimin % 100'ü ithalat yoluyla karşılanmaktadır [13].

Türkiye'de bakır ithalat değeri 1999 yılında 180 milyon $ iken bu miktar 2000 yılında 221 milyon $'a yükselmiştir [14].

Bu deneysel çalışma, önemli miktarda çinko ve bakır içeren pirinç küllerinden, çinkonun karbotermik redüksiyon yöntemiyle eldesini ve aynı zamanda bakırın ergimiş metalik fazda toplanmasını kapsamaktadır. Proses parametreleri olarak sıcaklık ve süre seçilmiştir. Bu parametrelerin metal kazanım verimi ve konsantrasyonları üzerine etkisi araştırılmıştır. Hammadde ve ürünleri karakterize etmek amacıyla kimyasal analiz, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-ışınları difraksiyonu (XRD) metotları kullanılmıştır.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1. Bakır- Çinko Alaşımları, Pirinçler

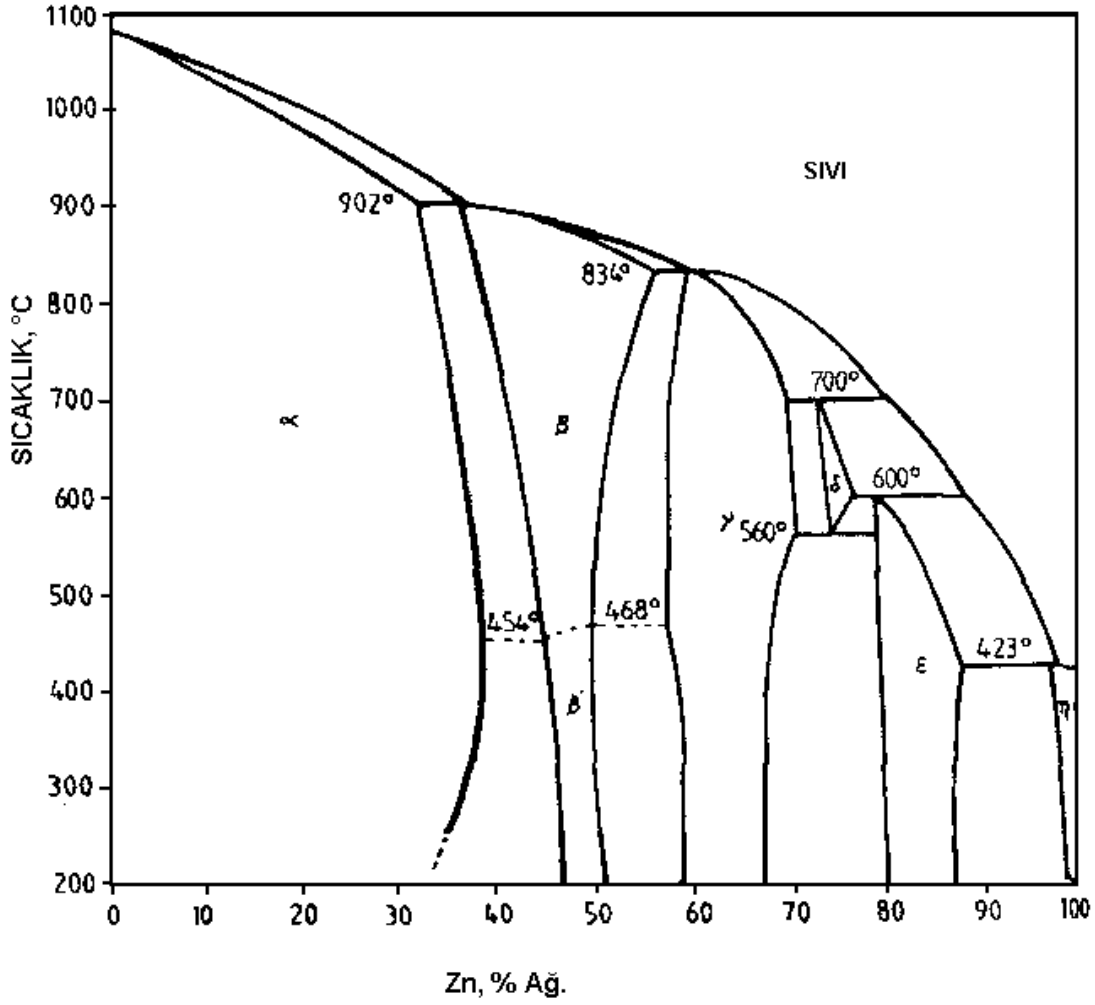
Pirinçler özel amaçlı kullanıma yönelik olarak düşük miktarlarda diğer metalleri içermekle birlikte, temelde bakır-çinko alaşımı olarak tanımlanmaktadırlar. Bu alaşımlar mekanik mukavemetleri, renkleri işlenebilme kolaylıkları ve belli korozyon türlerindeki dirençlerinden dolayı endüstriyel amaçlı kullanımda büyük önem taşımaktadırlar [15]. Bazı önemli pirinç alaşımlarının kimyasal bileşimleri Tablo A.1 ve Tablo A.2 de verilmiştir [16].

2.1.1. Pirinç Alaşımlarının Hazırlanışı

Pirinç alaşımlarının hazırlanmasında ergitme işlemi genellikle, alçak frekanslı endüksiyon ocakları, küçük işletmelerde ise katı, sıvı veya gaz yakıtla çalışan pota ocakları kullanılarak yapılır [17]. Pirinçler, saf bakır, hurda bakır, pirinç ve bakır talaşı ile çinkonun ergitilerek alaşımlandırılması sonucu elde edilir. Pirinçlerin ergime sıcaklıkları çinko miktarına bağlı olarak 850-1000 °C arasında değişir. Özgül ağırlıkları ise 8.4-8.7 kg/dm^3 arasında değişmektedir. Pirinçler döküm yöntemi ile şekilllendirilebildikleri gibi plastik şekil verme yöntemleriyle de şekillendirilebilmektedir [15].

Bakır-çinko ikili sisteme ait faz diyagramı Şekil 2.1 de görülmektedir. Bakır-çinko ikili faz diyagramında temelde üç ayrı tip faz bulunmaktadır. Bunlar alfa, beta ve gama fazlarıdır. Bakır-çinko alaşımları yaklaşık % 37 çinko içeriğine kadar sadece alfa karışık kristal yapılı tek fazlı homojen alaşımlardır. % 37'ye kadar çinko içeren bakır-çinko alaşımlarının kristal yapıları yüzey merkezli kübik kafes sistemine sahiptir ve bu katı çözelti alfa fazı olarak tanımlanır. Bu faz yüzey merkezli kübik kafes yapısına sahip olduğundan kolay deforme edilerek talaşsız şekillendirilebilir. Alaşımın çinko içeriği arttıkça mukavemeti de artar. Alfa fazı bakır içerisinde çinko çözünürlüğünün düşük olduğu fazdır. İyi mukavemet ve iyi süneklik özellikleri bulunur. Ayrıca korozyona karşı direnci oldukça iyidir. Beta fazı ise bakır içerisinde çinko çözünürlüğünün yüksek olduğu bir fazdır. Pirinç alaşımlarında, hacim merkezli

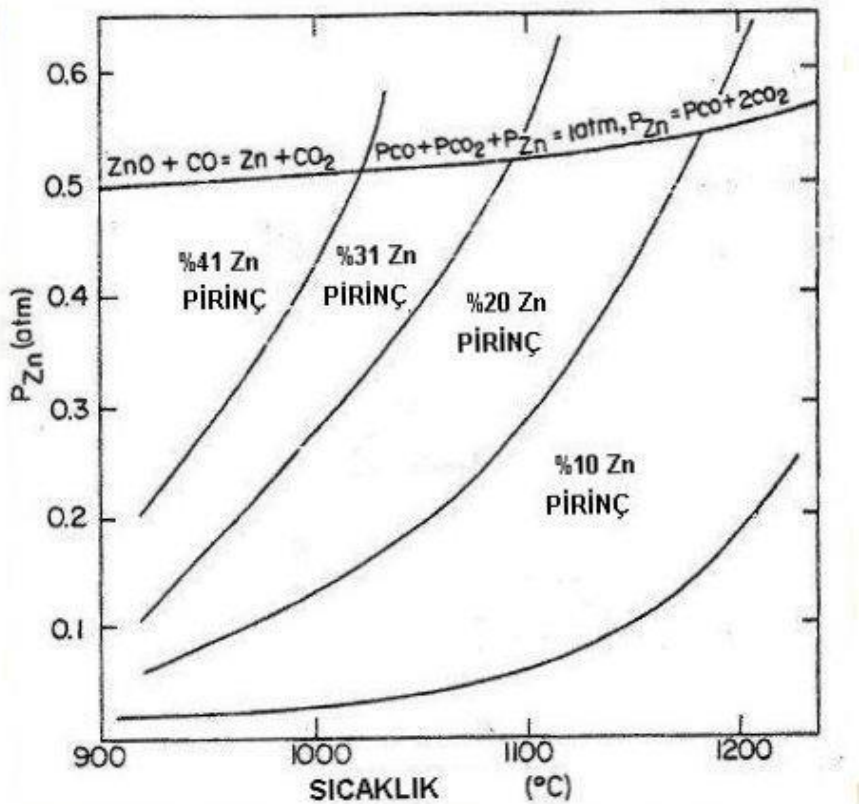
kübik kristal yapı beta fazı olarak tanımlanmaktadır. Beta fazı, alfa fazına nazaran kırılgan ve sertliği daha yüksektir. Bununla beraber, artan sıcaklıkta çok iyi şekillenebilirlik özelliklerine sahiptir. Pirinç alaşımlarında mevcut diğer bir faz olan gama fazının endüstriyel kullanım alanı yoktur. Gama pirinci % 45 çinkodan sonra görülmeye başlar ve ne sıcakta ne de soğukta işlenebilme özelliğine sahiptir [15].



Şekil 2.1. Bakır- çinko faz diyagramı [15].

Üretilen pirinç içindeki Zn/Cu oranının elde edilebilmesi için, üretim sırasında çinko kayıpları gözönüne alınarak, başlangıç malzemesinde ayarlanmalıdır. Şekil 2.2 de, üretilen pirinç içindeki çinko içerikleri ile çinko oksitin karbon monoksitle redüklenme sıcaklığı arasındaki ilişki gösterilmiştir. Burada, çinko oksitin karbon monoksit ile atmosferik basınçta redüksiyonu ile üretilen çeşitli pirinç alaşımları ve saf çinkonun kısmi basınçları verilmiştir. Pirinç alaşımlarının, çinko tutucu olarak davranması için ergiyik pirinç alaşımının üstündeki çinko buhar basıncının, çinko oksitin karbonla redüksiyonunda oluşan çinko buhar basıncından düşük olması

gerekmektedir. Şekil 2.2 ye göre 1000 °C de ağırlıkça % 41 çinko içeren pirinçler üretilebilmektedir. Ancak, 1100 °C ağırlıkça % 31 den fazla çinko içeren pirincin buhar basıncı, redüksiyon sonucu oluşan çinkonun kısmi buhar basıncından daha yüksektir ve ağırlıkça % 30 çinko içeren pirinç üretilebilmektedir. Örneğin, 1100 °C için % 10 Zn içeren alaşım üzerindeki çinko buhar basıncı 0.04 atm iken % 31 Zn içeren pirinç alaşımı üzerindeki çinko buhar basıncı 0.6 atm değerindedir. Bu sebeple, pirinç ürünlerinde bulunan çinko içeriği ile redüksiyon sıcaklığı bağıntılıdır ve fırının tepesinden içeri yüklenen şarjdaki çinkonun bakıra oranı ayarlanarak termodinamik koşullar sağlanmalıdır [18].



Şekil 2.2. Farklı çinko içeriklerine bağlı olarak çinko buharının kısmı basıncı ve karbonla redüksiyonu [18].

2.1.2. Pirinç Ergitme Kayıpları

Pirinç üretiminde ergitme kayıpları oldukça fazladır. Bu kayıplar ergitme koşullarına ve üretimde kullanılan malzemelere bağlıdır [15, 16].

Kayıplar, baca kayıpları ve kül kayıpları olmak üzere ikiye ayrılır. Baca kayıpları, uçucu partiküller ve gazlar ile katı tanecikler olmak üzere iki kısımda incelenir. Pirinç üretimi sırasında, buharlaşarak atmosfere karışan tüm elementler çevre sağlığı açısından tehlike oluşturduğundan bu kayıpların azaltılması gerekir [15, 16, 17].

Kül kayıpları ise oksijene afinitesi yüksek olan metallerin yol açtığı kayıplardır. Bu metalller aynı zamanda düşük buharlaşma sıcaklığına sahiptirler. Bu sebeple, pirinç ergitmesinde, en fazla metal kaybı çinkodur [15, 16].

2.1.3. Pirinç Küllerinin Oluşumu ve Tozların Özellikleri

Pirinç küllerinin değerlendirilebilir bir hammadde olup olamayacağının anlaşılabilmesi için bunların oluşumu ve karakterisitiğinin belirlenmesi önemlidir. Küçük ölçekli pirinç döküm firmalarının pirinç ergitme atıklarını değerlendirmek üzere geri dönüşüm birimleri bulunmamaktadır. Bunun sebebi muhtemelen firmaların kısıtlı bütçeleri veya çevre yönetmeliğinin yetersizliğindendir. Bazı küçük fabrikalar bu curufları kısmi olarak değerlendirmek üzere satın alıp önce merdaneli değirmende yaş öğütüp daha sonra metalik bulyonlar halinde yassılaştırarak geniş yüzey alanları elde ederler. Öğütülmüş curuftaki camsı kısımlar su ile taşınırken bulyonlar taban kısımında biriktirilir. Metalik kısımlar tekrar değerlendirilirken "pirinç külü" olarak adlandırılan bu öğütülmüş curuflar değerlendirilmeyerek atılır [11].

Pirinç külleri ekonomik değeri olan, ZnO, SiO_2, Al_2O_3, Cu-Zn, CuO ve Cu gibi fazlardan oluşmaktadır. Pirinç küllerinin ana bileşeni çinkodur. Bunun nedeni ise; çinkonun oksijene olan afinitesinin yüksek olması ve pirinç ergitmesi sırasında sıcaklığın, çinkonun buharlaşma sıcaklığı civarında olmasıdır. Oksitlenen çinko ZnO olarak curuf fazına bağlanır. Bakır da, kullanılan metalik malzemedeki oksitlenmiş olan bakırdan ve ergitme sırasındaki oksitleyici ortamdan etkilenerek oksit oluşturup curuf fazına geçer. Curuf bileşimindeki demir ise; alaşıma katılan demirin oksitlenmesinden, ergitme ve döküm sırasında kullanılan aletlerden (kepçe, bara vb.), curufun ve pirinç külünün açık sahada tutulması sonucu çevredeki tozlaşmadan, öğütücü değirmenler vb. etkenlerden curuf ve pirinç külü bileşimine girer. SiO_2 de katılan curuf yapıcılar içerisinde SiO_2 fazının bulunması ve alaşıma katılan silisyumun oksitlenmesi sonucu pirinç külü bileşimine girer [11].

2.2. Metal Oksitlerin Redüksiyonu

Metallerin bir çoğu oksitli hammaddelerden üretilmektedir. Demir, manganez, krom ve kalay gibi metallerin hemen hemen hepsi sadece oksitli cevherlerden üretilmektedir. Kurşun ve çinko metalleri ise sülfürlü cevherlerden kavurma yoluyla oksit halinde kazanıldıktan sonra metalik hale redüklenirler.

Sadece soy metallerin oksitleri termal ayrışma yoluyla metalik hale dönüşebilirler. Bu duruma örnek olarak, 200 °C nin üstündeki sıcaklıklarda gümüş oksit $2Ag_2O = 4Ag + O_2$ reaksiyonuna göre ayrışır. Benzer şekilde, PtO 500 °C ve PdO 900 °C nin üzerinde ayrışır.

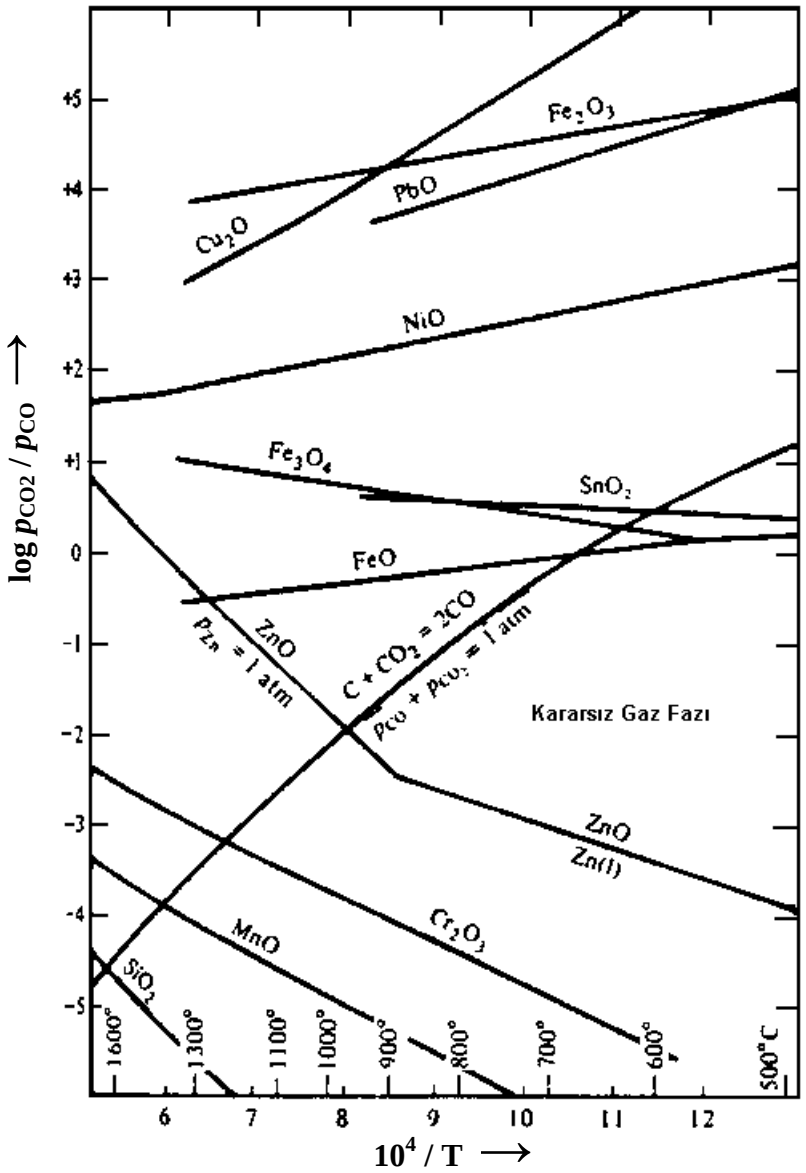
Diğer bütün oksitler bir redükleyici ajan yardımıyla ayrışır. Redükleyici malzeme olarak karbon, karbon monoksit, hidrojen ve bazı özel durumlarda oksijene afinitesi yüksek olan bir metal kullanılabilir. Karbon, karbon monoksit ve hidrojen endüstriyel ve ekonomik olarak önem arz eden redükleyici malzemeler olup, kömür, yağ ve doğal gaz gibi hammaddelerden üretilebilirler [19].

2.2.1. Oksit Redüksiyonunun Termodinamiği

Karbon ve karbon monoksit ile redüksiyon, her metalürjik reaksiyon gibi, kimyasal denge ve reaksiyon kinetiği göz önünde bulundurularak yönetilir. Termodinamik verilerden standart Gibbs enerji değişimi ve denge sabiti çeşitli reaksiyonlar için hesaplanabilir. Bu reaksiyonlar $MeO + CO \leftrightarrows Me + CO_2$ şeklindedir. Şekil 2.3 de uygun gaz oranları $p_{CO_2} / p_{CO,}$ endüstriyel öneme sahip metaller için gösterilmiştir. Metal ve oksidin kondanse fazda bir arada bulunmaları durumunda, örneğin, etkinlikleri birleşmeye eşit veya yakınsa, bu gaz oranının belirli bir değeri vardır ve bu da sadece sıcaklığın bir fonksiyonudur. Cu_2O' den Cu'a ve Fe_2O_3'den Fe_3O_4'e redüksiyon için gaz oranı 10^5'den 10^{-5} veya daha azına çeşitlilik gösterir.

ZnO'in redüksiyonu istisnai bir durumdur. Düşük sıcaklıklarda ZnO redüklenerek sıvı çinko oluşturur ve gaz oranı sadece sıcaklığın bir fonksiyonudur. Yüksek sıcaklıklarda çinko buharı oluşur: $ZnO + CO \leftrightarrows Zn_{(g)} + CO_2$. Bu durumda gaz oranı $p_{CO_2} / p_{CO} = K / p_{Zn}$ olur. K, denge sabiti ve p_{Zn}, çinko buharının kısmi basıncıdır. Bunlardan denge sabiti sadece sıcaklığın bir fonksiyonu olup, p_{Zn} herhangi bir değeri alabilir. Şekil 2.3 de p_{CO_2} / p_{CO} oranı p_{Zn}= 1 atm için gösterilmiştir. Bu eğri, çinkonun buharlaşma sıcaklığında (907 °C), sıvı çinko için verilen eğriyle kesişmektedir, yani, sıvı ve gaz halindeki çinko aynı atmosferde

denge halindedir. 0.1 atm'lik bir çinko kısmi basıncı için, gaz oranı logaritmik olarak yukarı doğru bir birim kayar ve sıvı çinko eğrisiyle kesişme yaklaşık 740 °C de olur. Bu nokta 0.1 atm'deki çinko buharı için yoğuşma noktasıdır. 10 atm'lik bir çinko basıncı için eğri logaritmik olarak bir birim aşağı kayar ve böyle devam eder [19].



Şekil 2.3. Çeşitli oksitlerin redüksiyonu için denge gaz oranının (p_{CO2}/p_{CO}) sıcaklığın tersinin fonksiyonu olarak gösterimi

Şekil 2.3 de Boudouard reaksiyonu için p_{CO_2}/ p_{CO} oranı da verilmiştir:

$$C + CO_2 \leftrightarrows 2CO \qquad (2.1)$$

Bu durumda gaz oranı; $p_{CO_2}/p_{CO} = p_{CO} / K$, yani, p_{CO}'nın bir fonksiyonudur. Sonuç olarak toplam $p_{CO_2} + p_{CO} = 1$ atm'dir. Toplam basıncın daha yüksek veya daha düşük değerleri için eğri denge şartına göre aşağı veya yukarı kayar.

Katı karbonun olmadığı durumlardaki metal oksidin CO ile redüksiyonunda, Boudouard reaksiyon eğrisi göz ardı edilebilir. Bu durumda atmosferdeki gaz oranı , denge çizgisinin altına düşer ve oksidin redüksiyonu bu bölgede yer alır. Bundan dolayı bakır, kurşun ve nikel oksitler gaz oranı 10^5 ve 10^2 arasındayken yani gazdaki çok düşük CO konsantrasyonlarında redüklenirler. Eğer saf CO kullanılırsa, reaksiyon durmadan önce CO_2'e dönüşür. Manganez ve silisyum oksitlerin redüksiyonunun CO_2'siz bir gaz oranında olması gerekir. Bunun anlamı, saf CO kullanıldığında, CO_2 oluşur oluşmaz reaksiyon duracaktır. Başka bir deyişle, Cr_2O_3, MnO ve SiO_2'nin CO gazıyla redüksiyonu pratikte imkansızdır.

Reaksiyon karışımında katı karbon varsa, birbirini takip eden iki reaksiyon yer alır:

$$C + CO_2 \leftrightarrows 2CO \qquad (2.1)$$

ve

$$MeO + CO \leftrightarrows Me + CO_2 \qquad (2.2)$$

MeO, Me ve C arasındaki denge, bu iki reaksiyon eğrilerinin kesiştiği sıcaklıkta ortaya çıkar. Yaklaşık 610 °C ve $p_{CO} + p_{CO_2} = 1$ atm basıncında SnO_2, Sn ve C dengede olabilir. Bunun anlamı, 610 °C üzerindeki herhangi bir sıcaklıkta SnO_2, karbonla redüklenebilir. Benzer şekilde; Fe_3O_4 FeO'e 650 °C nin üzerinde, FeO Fe'e 700 °C nin üzerinde redüklenebilir.1 atm'lik toplam gaz basıncında MnO ve SiO_2, 1400-1600 °C nin üzerinde karbonla redüklenebilir.

Reaksiyon denge sıcaklığında yer alırsa, iki eğrinin kesiştiği yere denk gelen değer, sonuç gaz karışımını verir. 610 °C de SnO_2'nin redüksiyonunda p_{CO_2} / p_{CO} oranı yaklaşık 3 ve 1500 °C de MnO redüksiyonu için yaklaşık 10^{-4}'dür. Reaksiyon, denge sıcaklığının üstünde meydana gelirse oluşan gaz karışımı, reaksiyon (2.1) ve (2.2) için olan ara değerlerden reaksiyon hızı en yüksek olan değere yakın bir değer alır. Bu yüzden $MeO + C \leftrightarrows Me + CO$ reaksiyonu için karbonla redüksiyon her zaman olur diye bir şey söylemek doğru olmaz. Bu durum sadece kararlı oksitlerin redüksiyonunda, sonuç gaz karışımındaki CO_2 konsantrasyonunun oldukça düşük olması halinde geçerlidir.

Şekil 2.3 den görüleceği gibi, NiO ve daha soy metallerin eğrileri, düşük sıcaklıklarda bile, karbon eğrisiyle kesişmez. Bu durumda, redüksiyon sıcaklığı ve reaksiyon gaz karışımı bileşimi geniş anlamda reaksiyon kinetiği ile belirlenir. Oksitlerin redüksiyonunun en az bir kaç 100 °C gerektirdiği genel bir kanıdır. Karbonun yüzeyindeki reaksiyon sadece kızıl ısının üzerinde oluşur. Pratikte daha yüksek sıcaklıklara bile ihtiyaç olabilir.

Şekil 2.3 de farklı reaksiyonların entalpilerine, eğrilerin eğimlerinden Van't Hoff bağıntısı yardımıyla karar verilebilir. Daha soy metal oksitlerin CO ile redüksiyonu ekzotermik iken soyluğu az olan metal oksitlerin redüksiyonu endotermiktir. C ile CO_2 arasındaki reaksiyon da endotermiktir. Bu sebeple, tüm metal oksitlerin karbonla redüksiyonu pratikte endotermiktir, ve redüksiyon entalpisi oksitlerin kararlıklarının artmasıyla artar. Böylelikle, kararlı oksitlerin karbonla redüksiyonu sadece yüksek sıcaklık değil aynı zamanda bu sıcaklıkta yüksek miktarda ısı gerektirir. Pratikte bunun anlamı, yeterli yakıt ve enerji ihtiyaçlarının, oksitlerin kararlılıklarındaki artış ile artmasıdır [19].

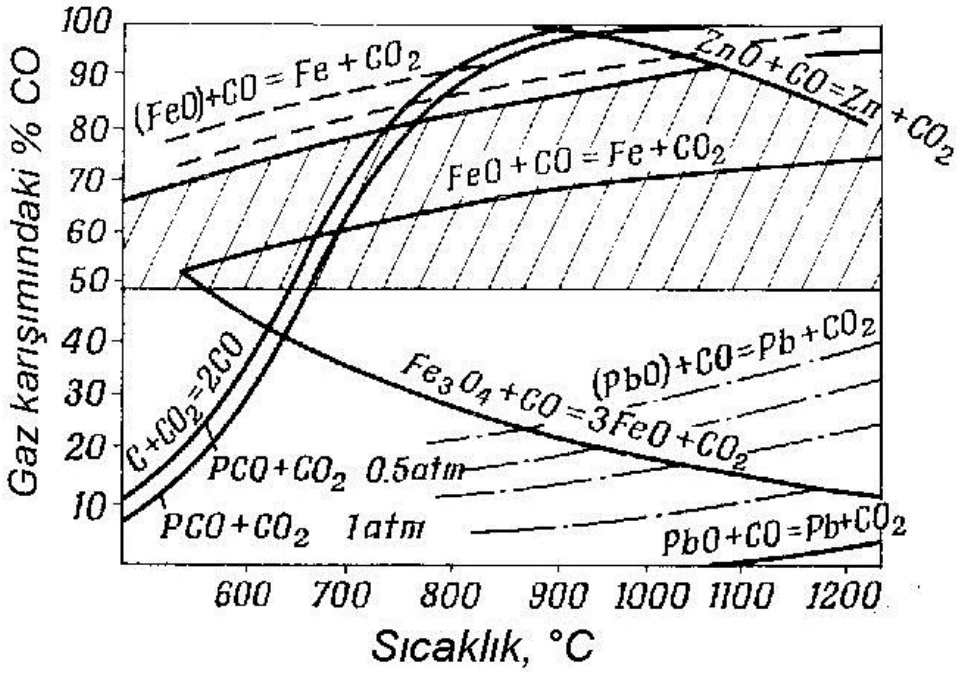
Metallerin doğasına bağlı olarak oda sıcaklığındaki reaksiyon entalpi $\Delta H_{25\ °C}$ değerleri değişir. Tablo 2.1 de bazı metal oksitlerin karbon monoksit ile redüksiyonunda çıkan $\Delta H_{25\ °C}$ ve $\Delta H_{1200\ °C}$ değerleri verilmiştir [28].

Tablo 2.1. Bazı metal oksitlerin karbon monoksitle redüksiyonları ve reaksiyon entalpisi değerleri.

No	Reaksiyon	$\Delta H_{25\ °C}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{1200\ °C}$ (kJ/mol)
1.	$Cu_2O + CO = 2Cu + CO_2$	-112.257	-89.805
2.	$PbO + CO = Pb + CO_2$	-64.902	-95.661
3.	$FeO + CO = Fe + CO_2$	-15.694	-16.311
4.	$ZnO + CO = Zn + CO_2$	67.496	185.519

Tablodan görüldüğü gibi hem oda sıcaklığında hem de 1200 °C de pirinç külleri içerisinde bulunan Cu, Fe, Pb gibi metal oksitlerin CO ile redüksiyonunda, reaksiyon entalpileri negatif (ekzotermik) iken çinkonun oldukça pozitifdir (şiddetli endotermik). Yani, Cu, Fe ve Pb oksitlerin CO ile redüksiyonu sonucunda çıkan ısı enerjisi çinko oksitin redüksiyonunu kolaylaştırmaktadır [20].

Metal oksitlerin redüksiyon reaksiyonlarındaki gaz fazının denge bileşimleri Şekil 2.4 de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, çinkonun redüksiyonu yaklaşık 950 °C de başlamaktadır. Diyagramın alt kısmında, redüksiyonu gaz fazında çok düşük CO konsantrasyonu gerektiren (K_P >1 olarak) oksijene afinitesi düşük olan metaller (Pb gibi) bulunmaktadır. Diyagramın üst kısmında ise redüksiyonu gaz fazında önemli miktarda CO konsantrasyonu gerektiren (K_p < 1 olarak) oksijene afinitesi yüksek olan metaller (Zn gibi) bulunmaktadır [20, 21].



Şekil 2.4. Çinko oksitin, karbonla redüksiyon koşulları.

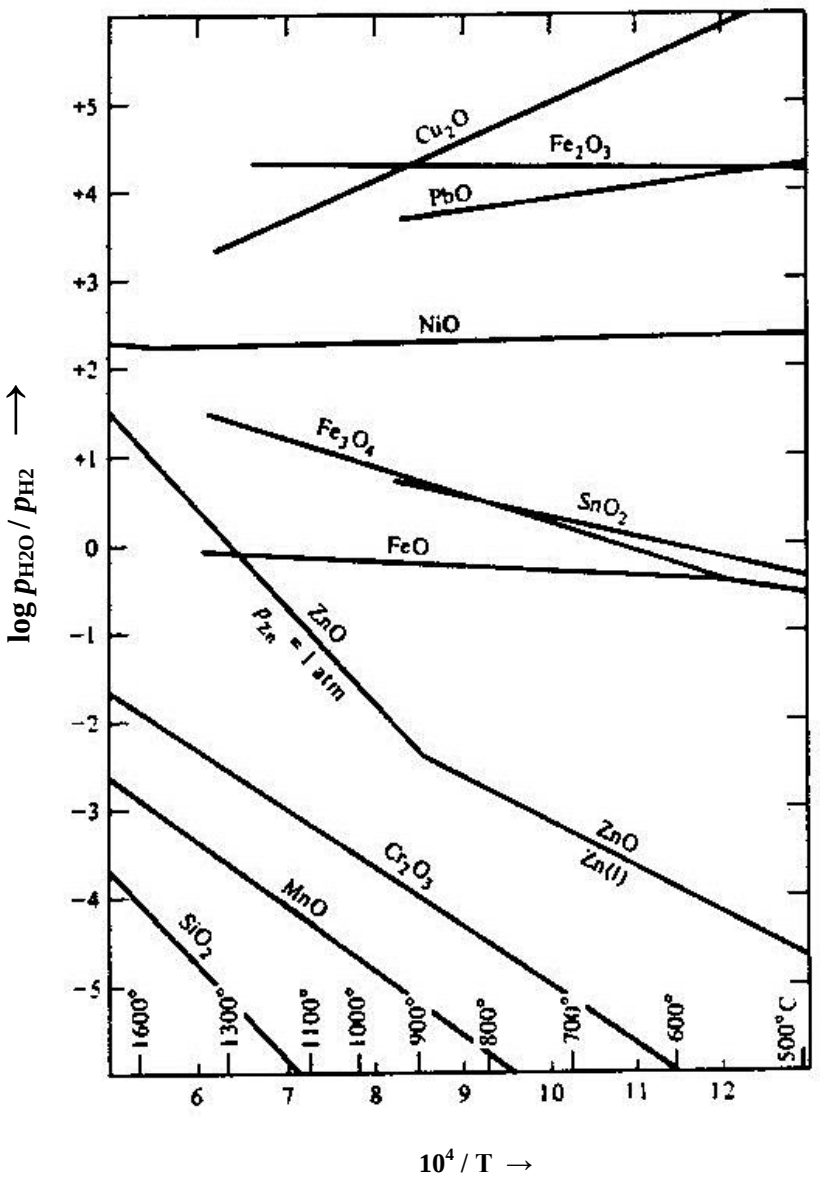
2.2.1.1. Hidrojenle Redüksiyon

Oksitlerin redüksiyonunda, hidrojenin karbon ve karbon monoksit kadar endüstriyel bir önemi yoktur ancak özel koşullar için kullanılabilir. Şekil 2.5 de önemli metal oksitlerin redüksiyonu için p_{H_2O} / p_{H_2} gaz oranı gösterilmiştir. Eğriler, CO ile redüksiyon eğrileri için benzer ve bunların sırasıyla aynıdır. $H_2 + ½O_2 \leftrightarrows H_2O_{(g)}$ reaksiyonu $CO + ½O_2 \leftrightarrows CO_2$ reaksiyonundan daha az egzotermik olduğundan, MeO'in H_2 ile redüksiyonu CO ile olan reaksiyondan daha az egzotermiktir. Bu da, eğrilerin eğimlerinde kolaylıkla görülmesine sebep olur. Yüksek sıcaklıklarda hidrojen, karbon monoksitten daha iyi bir redükleyicidir fakat düşük sıcaklıklarda en zayıf olanıdır.

Redüksiyon çoğu durumda, CO ve H_2 karışımıyla yürütülmektedir. Böyle bir durumda oluşan, $CO + H_2O \leftrightarrows CO_2 + H_2$ reaksiyonu, su-gaz dengesi sağlandığında meydana gelir. Bu reaksiyon düşük sıcaklıklarda sağa kayar, bu da düşük sıcaklıklarda karbon monoksitin hidrojenden daha iyi bir redükleyici olduğunu söylemenin başka bir yoludur.

Büyük öneme sahip bir başka redükleyici de önemli miktarda metan gazı içeren doğal gazdır. $4MeO + CH_4 \leftrightarrows 4Me + CO_2 + 2H_2O$ reaksiyonu için denge sabiti hesaplanırsa, yüksek sıcaklıklarda metanın CO veya H_2'den daha iyi bir redükleyici olduğu görülür. Bu termodinamik datanın dikkatsiz uygulaması durumunda ortaya çıkabilecek çok sayıda hataya bir örnektir. Metan 500 °C üzerinde kararsızdır ve karbon ve hidrojene ayrışır. Hidrojen kendi denge sabitine göre metali redüklerken karbon da kendi denge sabitine göre redükler. Bu sebeple, doğal gaz redükleyici olarak kullanıldığında, örneğin; sünger demir üretiminde, öncelikle CO ve H_2 oluşması için kısmi oksidasyon sınırlanmalıdır [19].

Redüksiyon dengesinin hesaplamasında yapılan diğer bir hata, gerçekte oluşan kondanse fazların, hesaplamada kabul edilen fazlar olmayışıdır. Bu da bir çok metal oksitin karbonla redüksiyonuna, şayet metal karbür oluşturucu ise, iyi bir örnektir. Bu durumda toplam reaksiyon $MeO + 2C = MeC + CO$ ve ürün metalden ziyade bir karbür olacaktır. Metal oluşturmak için yapılan denge hesaplaması gerçek dışı olacaktır [19].



Şekil 2.5. Çeşitli oksitlerin redüksiyonu için denge gaz oranının (p_{H2O}/p_{H2}) sıcaklığın tersinin fonksiyonu olarak gösterimi

2.3. Uçucu Metallerin Üretimi

Uçucu metaller diğer metaller gibi cevherlerinden elde edilebilir. Bu sebepten civa oksit, 450 °C nin üzerine ısıtıldığında ayrışabilir. Bu sıcaklık civanın normal kaynama sıcaklığının üstünde olduğundan buhar oluşur: $2HgO_{(k)} \leftrightarrows 2Hg_{(g)} + O_2$. Benzer şekilde HgS kavurma yoluyla ayrışabilir: $HgS + O_2 \leftrightarrows Hg_{(g)} + SO_2$. Her iki reaksiyon soğutmada sola kayar ve eğer denge kurulursa, ürünün kondensasyonu sırasında reaksiyonlar tümüyle geri döner (tersinir). Tersinir reaksiyonların bu sıcaklıklarda çok yavaş olması büyük bir şanstır. Bu durum civanın ekstarksiyonunu

çok basit bir proses haline getirir. Böylelikle tek işlemde hem metal üretilir hem de bu metal uçucu olmayan diğer metallerden ve gangdan ayırılabilir.

Civa sülfürün ayrışması başka reaktanlarla da yürütülebilir:

$$HgS + Fe = Hg_{(g)} + FeS \qquad (2.3)$$

$$4HgS + 4CaO = Hg_{(g)} + 3CaS + CaSO_4 \qquad (2.4)$$

bu durumlarda buhar sadece civa içerir ve soğutma ile kondensasyon sırasında tersinir reaksiyonun bir tehlikesi yoktur.

Civa, üretimi kolay olan soy bir metaldir. Daha az soy metallerin üretimi iki koşula bağlıdır: (1) gerekli reaksiyon dengesi sağlanmalı, ve (2) soğutma ve kondensasyon sırasındaki tersinir reaksiyonlar önlenmelidir. Çinko ve magnezyum üretimi bu duruma örnektir [19].

2.4. Çinko Oksit Redüksiyonunun Fiziko Kimyası

Dünya çinko üretiminin yaklaşık % 50'si, çinko cevherlerinin karbon ile sinterleyici kavurma yoluyla redüksiyonu şeklinde yapılır. ZnO redüksiyonunun termodinamik durumu Şekil 2.3 de gösterilmiştir. Şekil 2.6 de aşağıdaki reaksiyon gereğince oluşan p_{CO_2} / p_{CO} oranı verilmiştir:

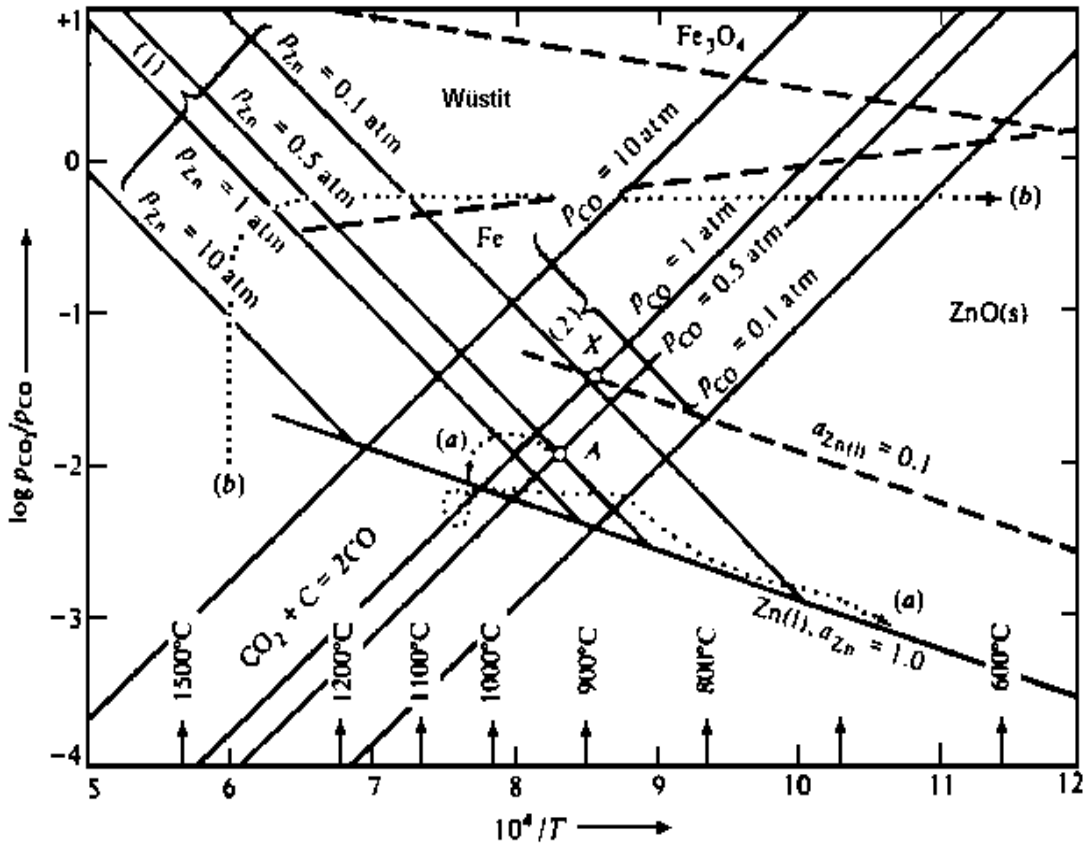
$$ZnO + CO \leftrightarrows Zn_{(g)} + CO_2 \qquad p_{CO_2} / p_{CO} = K_1 / p_{Zn} \qquad (2.5)$$

Gaz oranı, çinko basıncının bir fonksiyonu olduğundan p_{Zn} için 0.1, 0.5, 1 ve 10 atm değerleri verilmiş, ZnO'in sıvı çinkoya dönüşüm eğrisi de ayrıca gösterilmiştir.
Boudouard reaksiyonu;

$$CO_2 + CO \leftrightarrows 2CO \qquad p_{CO_2} / p_{CO} = p_{CO} / K_2 \qquad (2.6)$$

Karbonun ZnO'i sürekli redüklemesi için, her iki denge durumu (2.5) ve (2.6) sağlanmalıdır. Ayrıca, saf ZnO'in karbonla retort fırınında redüksiyonunda çinko ve oksijen atomlarının sayıları eşittir. Bu sebeple, Zn, CO ve CO_2 basınçları, $p_{Zn} = p_{CO} + 2p_{CO_2}$ sitokiyometrik denklemiyle bağıntılıdır. Faz kuralına göre ZnO-C sisteminde 3 bileşen (Zn, O ve C) ve bir kısıtlama ($n_{ZnO} = n_O$) vardır. Üç faz ile (ZnO, C ve gaz) ancak sıcaklık ve basınç verildiğinde sonuca gidilebilir. Öncelikle redüksiyon koşulları altında p_{CO_2}'in , p_{CO}'a oranla daha küçük olduğu farzedilirse, $p_{Zn} \approx p_{CO} \approx$

½p_{top} elde edilir. Böylelikle, toplam 1 atm'lik reaksiyon basıncı için p_{Zn} ve p_{CO}'in 0.5 atm olarak uygulanması gerekir. Bu eğrilerin yaklaşık 920 °C de (A noktası) kesiştikleri görülür. Bu nokta 1 atm'lik toplam basınçta katı karbonun ZnO'i redükleyebildiği en düşük sıcaklıktır. Ayrıca, kesişme noktasında, CO_2 / CO oranının yaklaşık 1.2 x 10^{-2} olduğu görülür. Buradan CO_2 basıncı yaklaşık 0.6 x 10^{-2} atm olduğuna göre, CO basıncına oranla daha düşük olduğu görülür [19].



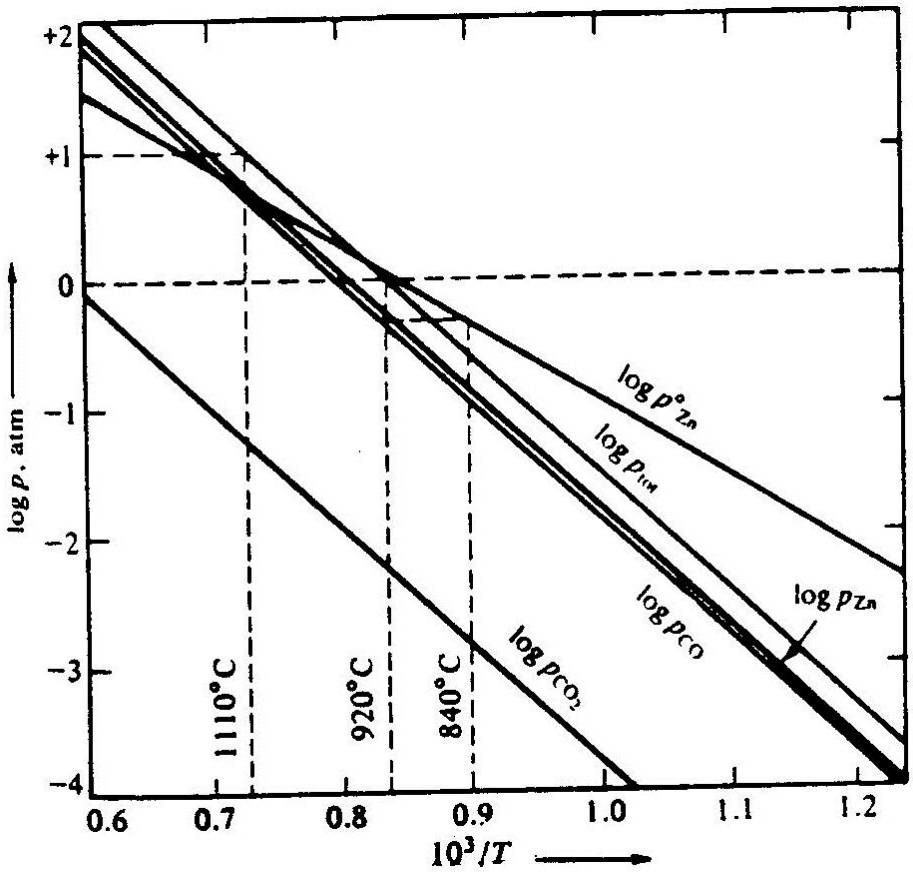
Şekil 2.6. Çinko oksitin karbonla redüksiyonunda gaz dengeleri [19].

Redüksiyon sıcaklığını belirlemek için alternatif bir metot daha vardır: Eğer (2.5) ve (2.6) numaralı reaksiyonların denge sabitlerini, $p_{Zn} = p_{CO} + 2p_{CO_2}$ sitokiyometrik bağıntısı ile kombine edip p_{CO_2}'in p_{CO}'a oranla daha düşük olduğunu kabul edersek, aşağıdaki sonucu elde ederiz:

$$K_1 = \frac{(P_{CO} + 2P_{CO_2}) x P_{CO_2}}{P_{CO}} \approx P_{CO_2} \qquad (2.7)$$

$$K_2 = \frac{(P_{CO})^2}{P_{CO_2}} \approx \frac{(P_{CO})}{K_1} \qquad (2.8)$$

Farklı sıcaklıklardaki bilinen K_1 ve K_2 değerlerini yerine koyduğumuzda p_{CO_2} ve p_{CO} değerlerini hesaplayabiliriz. Bunun yanında p_{Zn} ve p_{top} değerlerini de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplayabiliriz. Şekil 2.7 de toplam basıncın 920 °C civarında 1 atm'e ulaştığı görülür.



Şekil 2.7. Zn, CO ve CO_2 için denge basınçları [19].

Şekil 2.7 de saf sıvı çinkonun buhar basıncı, p^o_{Zn}, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Bunun 920 °C'de, reaksiyona girenlerin karışımındaki çinkonun kısmi basıncından daha büyük olduğu görülür. Böylece, redüksiyonla, çinko doymamış buhar olarak oluşur. Ancak, eğer daha yüksek sıcaklık ve basınçlara gidildiğinde, redüksiyondaki çinko basıncının, doymuş basınçtan daha hızlı yükseldiği görülür ve iki eğri yaklaşık 1110 °C de kesişir ($p_{Zn} \approx 5$ atm ve $p_{top} \approx 10$ atm). Bu yüzden yüksek sıcaklık ve basınçta ZnO'i sıvı çinkoya redüklemek mümkündür [19-23].

ZnO'in karbon ile redüksiyonu, bakır gibi çinkoyu çözebilen ve uçucu olmayan bir metalin varlığında gerçekleştirildiyse, atmosferik basınçta sıvı bir alaşım oluşabilirdi. Bu yüzden Şekil 2.6 da, ZnO'in çinko aktivitesi 0.1 olan bir alaşıma redüksiyonu kesikli çizgi olarak gösterilmiştir ve bu çizgi yaklaşık 890 °C'de (X noktası) $p_{CO} = 1$

atm için olan Boudouard çizgisiyle kesişmektedir. Bu , kompleks bakır-çinko cevherlerinden direk pirinç üretimi için temel noktadır. Ayrıca, CO'e bağlı olarak, gaz yaklaşık 0.03 atm CO_2 ve 0.1 atm Zn buharı içermektedir. Ancak, sıcaklık 900 °C den daha fazla yükselirse, gazdaki çinko basıncı hızla artarak çinko kaybını arttırır [19-21].

2.4.1. Çinko Bileşiklerinin Redüksiyonu

Kavrulmuş çinko konsantreleri çeşitli empüriteler ve ferrit, silikat, sülfat ve sülfürlü gibi diğer çinko bileşikleri içerirler. Demir çinkodan daha soy bir metal olduğundan, çinko ferrit 900 °C nin altında aşağıdaki reaksiyona göre tepkimeye girer:

$$ZnFe_2O_4 + 3CO \leftrightarrows ZnO + 2Fe + 3\,CO_2 \qquad (2.8)$$

Bu reaksiyondanda görüldüğü üzere, ZnO ve çinko ferrit, çinkonun karbotermik üretiminde zararlı değildir.

Silis, çinko oksitten daha kararlı olduğundan, çinko silikat aşağıdaki reaksiyon yardımıyla redüklenir:

$$Zn_2SiO_4 + 2CO \leftrightarrows 2Zn_{(g)} + SiO_2 + 2CO_2 \qquad (2.9)$$

Zn_2SiO_4'ın oksitlerden oluşumu için gerekli olan Gibbs Enerjisi yaklaşık –29 kJ'dur. Bu değer verilen bir çinko basıncı için, saf ZnO'in redüksiyonunun yaklaşık yarısına tekabül eden bir CO_2 / CO oranını verir. Zn-silikatın, p_{top} = 1 atm ve yaklaşık 1000 °C sıcaklıkta karbonla redüklenmesi istenmektedir. Zn-silikat, bu sebeple, istenmez ve eğer mümkünse, devam eden sinterleme prosesi boyunca kireç ilavesiyle bileşenlerine ayrılmalıdır.

Eğer kalsine çinko sülfür içeriyorsa, karbonla ortam sıcaklığında redüksiyon boyunca, bileşenlerine ayrılmaz. Ayrıca çinko sülfat sülfüre redüklenir: $ZnSO_4 + 4CO \leftrightarrows ZnS + 4CO_2$. Bu yüzden kalsine içindeki sülfat ve sülfür eşdeğer miktarda çinko kaybına neden olur ve bu önlenmesi gereken bir durumdur. Çinko sülfür demirin yardımıyla aşağıdaki reaksiyona göre bileşenlerine ayrılabilir: $ZnS + Fe = FeS + Zn_{(g)}$. Bu reaksiyon için yaklaşık 1200 °C'lik bir sıcaklık gerekir ve bu normal retort proseslerinden sağlanamaz [19].

2.4.2. Redüksiyon Kinetiği

Çinko oksitin karbonla redüksiyon aşamaları; (1) ZnO'in yüzeyinde CO ile redüksiyon, (2) Karbonun yüzeyinde Boudouard reaksiyonu, ve (3) İki yüzey arasında gazın difüzyonudur. Toplam reaksiyon hızı, ZnO ve C'nun yüzeyindeki esas reaksiyonlardan daha yavaştır. Bu nedenle iki yüzey arasındaki difüzyon hız kontrollü olmalıdır. Prensipte, gaz hızını arttırarak reaksiyon hızını arttırmak mümkün olabilmektedir (örneğin; akışkan yataktaki ZnO ve C'nun üzerine CO üflenmesi gibi). Böyle bir prosesin denendiğine dair henüz bir bilgi yoktur. Toplam reaksiyon hızını arttırmanın diğer bir yolu da, yüzey alanını arttırırken, iki yüzey arasındaki mesafeyi azaltmaktır. Bu da, kok ve ince öğütülmüş sinter-oksitin karıştırılmasıyla elde edilir.

Redüksiyon denge sıcaklığında, reaksiyon hızı sıfırdır. Verimli bir redüksiyon hızı elde etmek için 1000 ve 1100 °C'nin üzerine ısıtmak gerekir. Böyle bir sıcaklıkta, ZnO'in yüzeyindeki gaz bileşimi, ZnO ile denge durumuna ulaşırken, karbonun yüzeyindeki gaz bileşimi de karbon ile denge durumuna gelir. Her iki yüzeye uygulanan gaz, bunların arasında bir CO_2 / CO oranına sahip olur ve en yüksek reaksiyon hızına sahip olana daha yakındır. Çinko oksit redüksiyonu için birim yüzey alanı başına olan gerçek reaksiyon hızı, Boudouard reaksiyonuna göre daha büyüktür. Ancak, aşırı miktarda kok kullanıldığında, kokun toplam yüzey alanı, ZnO'in yüzey alanından katlarca daha büyüktür ve sonuç gaz karışımı, karbonla dengede olan değere yakın bir CO_2 / CO oranına sahip olabilir. Pratikte, gazda düşük bir CO_2 içeriği arzu edilir ve bu da, sitokiyometrik karbon miktarının iki ile üç katı ve mümkün olan en yüksek sıcaklık kullanılarak gerçekleştirilir [19-23].

2.4.3. Reoksidasyon ve Kondensasyon

Zn-CO-CO_2 gaz karışım sisteminde reaksiyon sıcaklığından itibaren soğutulma aşamasında gerçekleşen olaylar araştırılmıştır. Tüm sıcaklıklarda, kimyasal denge tam kurulursa; $ZnO + CO = Zn_{(g)} + CO_2$ (2.5) ve $C + CO_2 = 2CO$ (2.6) reaksiyonları soğutma esnasında tersine dönerek ZnO + C reaksiyonunun oluşmasına ve dolayısıyla başlanılan noktaya geri dönmeye sebep olur. (2.6) numaralı reaksiyonun tersinirliği çok yavaş olup gazın soğuması esnasında oluşan kurum miktarı genelde çok azdır [19].

(2.5) numaralı reaksiyonun tersinirliği daha hızlıdır. Özel önlemler alınmadığı takdirde, reaksiyon gazındaki CO_2'in çoğu, soğutmada eşdeğer miktarda çinko buharıyla reaksiyona girer. Bu yüzden, eğer gaz, % 50 civarında Zn ve CO ve % 1 civarında CO_2 içerirse, gazdaki çinko içeriğinin % 2'si soğutma sırasında tekrar oksitlenir. Eğer, yüksek sıcaklık ve karbon fazlasıyla CO_2 konsantrasyonu % 0.1'e düşürülürse, çinkonun sadece % 0.2'si yeniden oksitlenir.

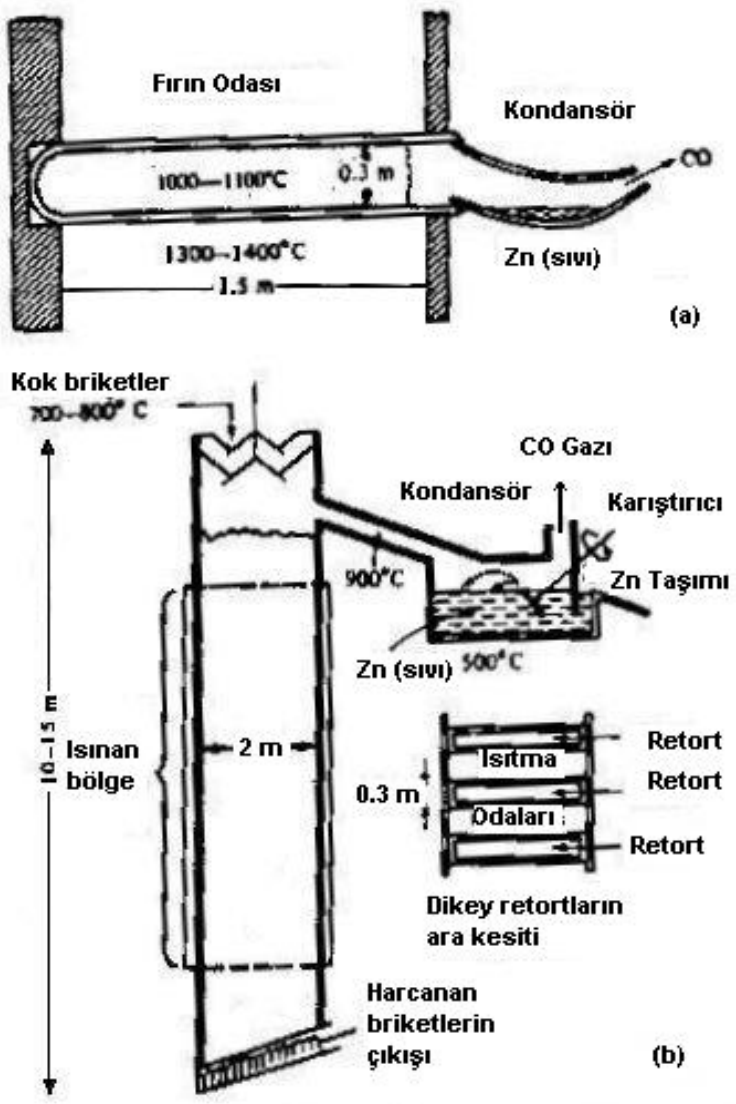
Her ne kadar oluşan ZnO miktarı az olsa da, proses üzerinde ters bir etki yapabilir (çinko buharı kondensasyonu için çekirdek gibi hareket edebilir). Oluşan damlacıklar, ince çinko oksit tabakası ile kaplanır ve bu da birleşmeyi önler. Bütün çinko proseslerinde önemli miktarda "mavi toz" oluşur. Bu, çinko damlacıklarının oksitle kaplanmış halidir. Mavi toz miktarı genelde gazdaki CO_2 içeriğinin artmasıyla artar.

Şekil 2.6 da retort prosesindeki gaz oranı, şematik olarak noktalı çizgiyle (a) –(a) açıklanmıştır. Reaksiyon A noktasında başlar. Sıcaklık arttıkça, oran, dengedeki ZnO ve C arayüzeylerinin arasında bir değerde yer alır. Gazın yeniden oksitlenmesi esnasındaki soğutma, p_{Zn} = 0.5 atm için olan denge çizgisi geçildikten sonra başlar ve gazın kondensasyonu ve soğuması boyunca gaz oranı düşer [19, 20, 22].

2.5. Endüstriyel Çinko Üretim Prosesleri

Yakın bir zamana kadar karbotermik çinko üretimi hem yatay hem de düşey retort prosesleriyle yapılırdı. Her iki prosesin de temel prensipleri aynıdır ve Şekil 2.8 de gösterilmiştir. Yaklaşık 0.3 m çapa ve 1.5 m uzunluğa sahip yatay retort genellikle ateş tuğlasından yapılır. Aynı şekilde, hissedilebilir bir zaman içerisinde, ısının retort içine akması için küçük kesit alanı gereklidir. Fırın içerisine çok sayıda retort yerleştirilir ve sıcak yanma gazları vasıtasıyla ısıtılır. Kaçan çinko buharı, hava-soğutmalı kondansörlerde yoğunlaşır ve CO gazı yanarak uzaklaşır. Proses manuel olduğundan artık kullanılmamaktadır.

New Jersey Zinc Co. Tarafından geliştirilen düşey retort, silikon karbürden yapılmıştır. Dikdörtgenler prizması şeklinde olan retortun yüksekliği 10-15 m, uzunluğu 2 m ve genişliği 0.3 m (yatay retort çapıyla aynı)dir. Retortlar dıştan ısıtılırlar [19].



Şekil 2.8. (a) Yatay Çinko Retortu, (b) Düşey (New Jersey) Çinko Retortu

Retortlara, fırınlanmış ve 700 °C den 800 °C ye ısıtılmış, sinter çinko oksit ve kömür briketleri halinde şarj edilir. Ek bir ısıtma yapıldığında 900 °C in üstünde karbotermik redüksiyon yer alır. Zamanla briketler retortun tabanına ulaştığında hemen hemen bütün çinko uçar ve harcanan briketler bir su kilidinden dışarı boşaltılır. Harcanan yanma gazının küçük bir miktarı, çinkonun retortun alt kısımlarında kondensasyonunu önlemek ve çinkoyu yukarı doğru yöneltmek amacıyla, retortun tabanından içeri verilir [19].

Gaz, retortun tepesine yakın bir yerden alınır ve kondansörün içine geçer. Burada yaklaşık 500 °C sıcaklıkta bekletilen sıvı çinko havuzu bulunmaktadır. Buharın

kondanse olduğu yerde, bir döner çark sayesinde sıvı çinko sağanağı oluşur. Çark hareketi ZnO filmlerinin kırılmasına ve damlacıkların birleşmesine yardımcı olur. Belli bir yere kadar, hızlı soğutma, yeniden oksitlenmenin bastırılmasına yardımcı olur. Kondensasyon ısısının giderilmesi için sıvı çinko havuzu, su ile sürekli olarak soğutularak sabit sıcaklık muhafaza edilir. Çinkonun kondensasyonundan sonra CO gazı, gaz yıkayıcıda yıkanır ve retort ısıtmasında gerekli yakıtın bir kısmı olarak kullanılır [19].

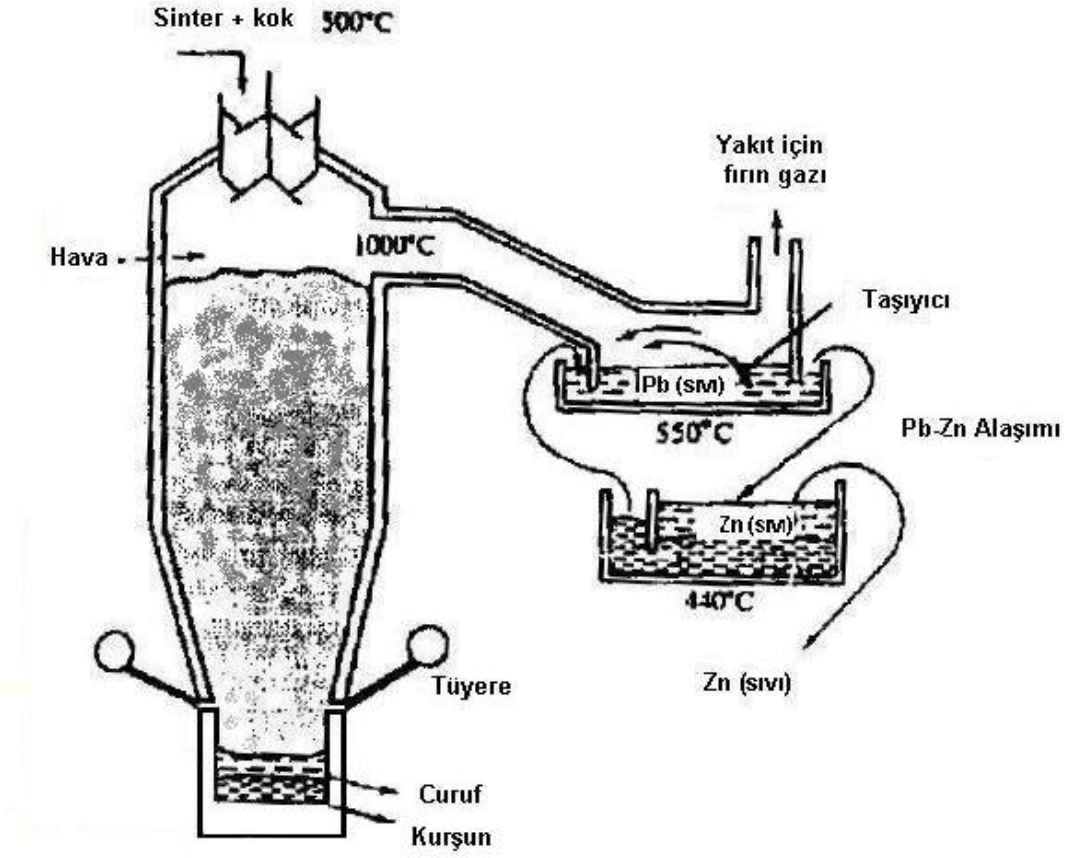
Isı elektrik yoluyla da üretilebilir. 15 m yüksekliğindeki Josephtown çinko şaft fırınında, elektrik enerjisi, elektrot sistemiyle içeri girer ve şarjda bulunan kok direnç olarak davranır. Bu durumda, ısı şarjın içine doğru ilerlerken, şaftın kesitinde bir sınırlama yoktur. Josephtown şaft fırınında ara kesitin 2 m'den 4 m'ye kadar olmasıyla yüksek üretim kapasitesi elde edilir [19].

New Jersey ve Josephtown fırınlarında atık küller katı halde boşaltılır. Bunlar genelde bir miktar kurşun içerirler ve kurşun ergitmeye gönderilirler.

Sterling Prosesinde, sinter çinko ve kok karışımı elektrik ark fırınında, sıvı curuf oluşturacak bir sıcaklığa ısıtılır. Bu koşullar altında kurşun redüklenerek sıvı metal ve bunun yanısıra kükürt, demir ve bakırla reaksiyona girerek sıvı mat oluşturur. Aynı zamanda bir miktar metalik demir de oluşur. Çinko buharı fırından ayrılarak, New Jersey düşey retortundaki yolla kondanse edilir. Sterling prosesinin geniş anlamda endüstriyel uygulamasının olmamasının bir nedeni de yüksek elektrik enerjisi tüketimidir [19].

Günümüzde en çok ve teorik açıdan en ilginç çinko ergitme gelişimi ISP yüksek fırın prosesidir. ISP, Imperial Smelting Processes Ltd. İngiltere tarafından geliştirilmiştir. Bu proses karbotermik çinko prosesinde hakim duruma gelmiştir. Şekil 2.9 da gösterilen fırın, su ceketli ve kurşun ergitme fırınına benzeyen bir fırındır. Sinter çinko ve koktan oluşan toplam yük, besleme sandığı kilidinin üzerinden fırına şarj edilmeden evvel, yaklaşık 500 °C ye ısıtılır. Ön ısıtılmış hava tüyerelerden içeri girer ve 1300 °C nin üzerindeki sıcaklıkta kokla reaksiyona girerek CO verir. CO gazı şaftın içinde yükselirken ZnO ve PbO gibi diğer oksitlerle reaksiyona girerek % 5 Zn, % 10 CO_2, yaklaşık % 20 CO ve kalanı Azot olmak üzere yüksek fırın gaz karışımını verir [19].

Fırındaki gaz bileşimi Şekil 2.6 da noktalı çizgi, (b)-(b), ile gösterilmiştir. CO_2 / CO oranı yaklaşık 0,5 ve $p_{Zn} \cong 0{,}05$ olan yüksek fırın gazının 950-1000 °C arasında kararlı olduğu fakat bu sıcaklığın altına düşüldüğünde yeniden oksitlenebileceği görülür. Yeterli derecede yüksek sıcaklığı muhafaza edebilmek için fırının tepesinden az miktarda hava verilir. Burada ısının ilerlemesi için hava CO ile yanar. Burada ilginç olan, havanın yeniden oksitlenmeyi önlemek için verilmesidir. Sıcak gaz karışımı 1000 °C de alınır ve bir kondansörde yaklaşık 550 °C ye hızlı soğutma yapılır. Kondansörde gaz, sıvı kurşun yağmuruna maruz bırakılarak, çinkonun kondansasyonu ve yeniden oksitlenmeden kurşun içinde çözünmesi sağlanır [19].



Şekil 2.9. Metalik çinko ve kurşun üretiminde kullanılan Imperial Smelting fırınının (ISP) şeması.

Çinko kurşun içinde ağırlıkça yaklaşık % 2.5 oranında çözünür. Bu ergiyik alınarak kurşun soğutma bölümünde 440 °C civarına soğutulur. Bu sıcaklıkta ergiyik iki sıvı faza ayrılır. Bunlardan biri % 1 kurşun içeren çinko fazı, diğeri de % 2.25 çinko içeren kurşun fazıdır. Çinko fazı bir sonraki prosese gönderilmek üzere ayırılırken, kurşun fazı kondansöre geri beslenir. Kurşun fazındaki çinko içeriği sadece % 0.25

civarındadır. Üretilen her ton çinko için yaklaşık 400 ton kurşunun, kondansörle soğutma bölümü arasında sirküle edilmesi gerekir.

ISP fırınında elde edilen çinko, yaklaşık % 1 oranında kurşun ve cevherden gelen az miktarda kadmiyum, arsen ve antimon içerir. Primary Western olarak adlandırılan bu kalitedeki ürün, galvanizleme amaçlı kullanılabileceği gibi bazı özel pirinç alaşımları üretimindede kullanılabilir. Özel çinko alaşımlarının üretimi için ancak dikkate değer yüksek saflıkta çinko ihtiyacı vardır. Bu beklentileri sağlamak için metal destilasyonla rafine edilmelidir. Soğutma ve iki sıvı faza bölünme için alternatif diğer bir yol ise kondansörden gelen kurşun-çinko ergiyiğine vakum destilasyonu yapılmasıdır. Burada ortalama bir çinko yüzdesi doğrudan elde edilebilir [19].

Şekil 2.6 dan da görüldüğü üzere, şarjdaki demir oksit, pratik uygulamada redüklenmez ve gang mineralleri ile birlikte curufun içine geçer. Şarjdaki kurşun oksit metale redüklenir ve fırının orta bölümünden boşaltılır. Böylelikle proses, kompleks bir kurşun-çinko cevherini tek kademede işleyerek her iki metali de birbirinden ayrı bir şekilde üretme esaslıdır. Bu proseste ısı, fırının içinde oluştuğundan kesitte bir sınırlama yoktur. Dolayısıyla yüksek üretim kapasitesi için farklı boyutlarda fırın yapılabilir.

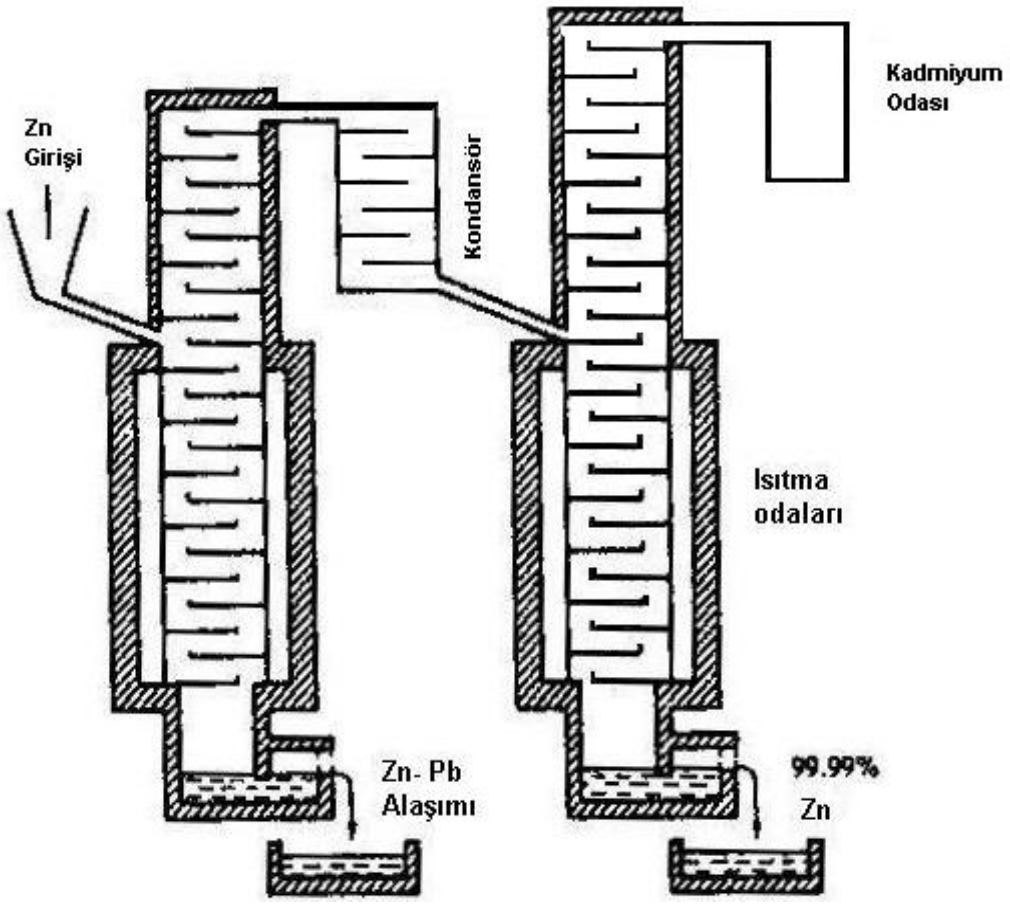
2.6. Çinko Destilasyonu

Destilasyon genellikle cevherden çinko ve civa istihsal etmek için uygulanmakta olup, metalurjide diğer bazı uygulama alanları da vardır [19].

Retort veya yüksek fırın proseslerinden gelen işlenmemiş (ham) çinko major empüriteler olarak kurşun ve kadmiyum içerir. Bu elementlerden kadmiyum daha uçucudur. Kurşun ise çinkoya göre daha az uçucudur. Yatay retort prosesinde, bu yüzden, ilk damıtılan çinko fraksiyonu, şarjın içindeki kadmiyumun çoğunu içerirken, son fraksiyon % 1-2 Pb içerir. Benzer kalitedeki çinko, ISP prosesinden elde edilir. Çinko alaşım endüstrisinin beklentisini karşılayacak çinko üretimi için, bu metal damıtma yoluyla rafine edilmelidir [19].

Destilasyon genellikle, Şekil 2.10 da gösterildiği gibi, iki tane geriye akış sistemi içinde gerçekleştirilir. Sütunlar üst üste konulmuş taşıyıcı tabla veya levhalardan yapılır. Bunlar, aynı zamanda sütun duvarlarının da malzemesi olan silisyum karbürlerden yapılmıştır. Sütunun alt yarısı dıştan ısıtmalıyken, üst yarısı iyi bir

şekilde izole edilmiştir. Saf olmayan çinko, birinci sütunun ortasına girer. Sütunun altından akışı boyunca, çinko ve kadmiyum buharlaşır ve ergiyik kurşunca zenginleşir. Buhar yukarı bölüme doğru çıkar. Burada kurşunun kondensasyon yoluyla zenginleşmesi yer alır. Buhar fazından kurşunun % 100 eliminasyonu mümkün değildir. Birinci sütundaki buhar yoğunlaşarak ikinci sütuna geçer. Burada sıcaklık biraz daha düşük olup, çinko sıvı durumda kalırken kadmiyum buharlaşır ve taşmış (overflowing) buharın konbdensasyonu ile yeniden kazanılır. % 99.99 saflıkta çinko ikinci sütunun altından boşaltılırken ilk sütunda kurşunca zengin bir ergiyik elde edilir. Genelde beslemedeki çinkonun sadece yarısına yakını ilk sütundan alınır. Örneğin; % 1 kurşunlu besleme yapıldığında, ilk sütunun altından akan yaklaşık % 2 kurşun içerir. Saf olmayan bu çinko ya bu şekilde pazarlanır ya da çinkonun ergime noktasına kadar soğutularak % 2 çinkoluk bir kurşun ergiyiği ile % 1 kurşunluk bir çinko ergiyiğine ayrılarak destilasyon sütununa geri gönderilir [19].



Şekil 2. 10. Çift sütunlu destilasyon prosesi

Çinkonun geriye akışı, ters akım prensibinin uygulamasını temsil eder. Sütun içinde, azalan sıvı, artan gaz fazına doğru ters akım şeklinde akar. Sıvı ve gaz arasındaki ideal destilasyon sütun dengesinin, her bir plaka veya tabla üzerinde yer aldığı farzedilir ve prensipte destilasyon sütununa solvent ekstraksiyon uygulanabilir. Sıvı, sütunun ortasından girdiğinde, sütunun alt kısmındaki sıvının akışı, yukarıdakine göre daha büyüktür. Ardından, işlem çizgisi, sütunun üst yarısındakinden daha büyük bir eğime sahiptir.

Çinkonun destilasyonla rafinasyonu, ısı-tüketici bir prosestir. Lokal bölgelerde ucuz yakıt ve yüksek saflıktaki çinko talebi ile ekonomik olabilir. Genelde, yüksek saflıkta çinko endüstride elektrolitik proseslerle yapılır [19].

2.6.1. Destilasyon Kayıpları

Genellikle fırına şarj edilen harmanın içindeki çinkonun ancak % 65-70'i destile olup, kondansatörlerde metalik halde toplanabilmektedir. Geri kalan kısım, çinko tozu, kondansatörlerin uçlarına takılan "uzatma boruları"nda toplanırlar. Aynı şekilde, mufların nisbeten soğuk olup, ön kısımlarında destile olmayan şarj, toplam çinkonun % 10'una yakındır. Benzer şekilde, kondansatörlerde kalan atıkların da yeniden destile edilip kazanılması gerekir. A.B.D.'nde bu atıklar, bacaya yakın olan muflara şarj edilirler. Buna karşılık, siemens tipi fırınlarda, en üst sıra muflara şarj edilirler. Diğer işletmelerde bunlar, kendi başlarına ayrı muflara şarj edildikleri gibi, kalsineye karıştırılarak da kullanılırlar.

Çalışma koşulları optimize edildiğinde, sinter içinde bulunan çinkonun destilasyon randımanı % 90'ın üzerindedir. Bu randımana, uzatma boylarında yakalanan çinko oksit ve destilasyon atıklarının yeniden işlenmesiyle elde edilecek metal dahil değildir [15].

2.7. Çinko Gazlaştırma (Fuming)

Çinko dumanı (fume), çinko buharının hava ile oksitlenmesinden oluşan ince taneli çinko oksittir. Çinko gazlaştırma işlemi, pigment endüstrisi için çinko oksit üretmek veya düşük tenörlü hammaddeden yüksek tenörlü bir oksit elde etmek amacıyla yapılır. Pigment endüstrisi için gerekli olan çinko oksit, oksitli bir çinko cevherinden üretilebilir. Ancak en iyi kalite, metalik çinkodan üretim sayesinde elde edilir. Bu proseste çinko kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Kaynama noktasından sonra oluşan

çinko buharı hava ile oksitlenir. Oksitlenen çinko dumanı (fume) torbalı filtrelerde tutulur.

Tüm metotlar prensipte aynı temel üzerine kuruludur. Waelz prosesinde döner bir fırın kullanılmaktadır. Düşük tenörlü kavrulmuş çinko cevheri veya çinko oksitli malzeme, kömürle karıştırılarak çinko buharının oluştuğu sıcaklığa kadar ısıtılır. Şarjın üzerinde, çinko buharı havada hızla yanar ve oluşan çok ince taneli çinko dumanı, fırın gazları ile taşınarak torbalı filtrelerde tutulur.

Yarı-şaft fırınında, kompleks oksitli cevhere, kok ve hava ile ergitme yapılır. Çinko buharı oluşur ve ek bir hava ilavesiyle şarjın üstünde oksitlenirek fırın gazları ile taşınır. Diğer metaller fırının orta bölümünden metal (kurşun) olarak da alınabilirler, mat (demir ve bakır) olarak da alınabilirler. Kararlı oksitler ise curuf oluştururlar. Bir miktar kurşun PbS olarak buharlaşır. PbS oksitlenerek $PbSO_4$ oluşturur ve bu da çinko dumanına karışır.

Çinko gazlaştırma işlemi, % 20 civarında ZnO içeren kurşun ergitme atıklarına (ergiyik curuf) da uygulanabilir. Bu durumda, curuf su ceketli bir kaba yerleştirilir. Yakıt ve hava karışımı ergiyiğin üzerine üflenir. Bu sırada, çinko oksit redüklenir. Aynı şekilde buhar, ergiyiğin üzerinde, verilen hava ile oksitlenir ve oluşan çinko oksit fırın gazları ile taşınır. Yarı- şaft fırınındaki gibi curuftan PbS uçarak $PbSO_4$ oluşturabilir.

Çinko oksit ürünü çok ince tanelidir. Yeterli derecede yüksek saflıkta olduğunda pigment olarak kullanılabilir. Daha az bir saflık söz konusuysa, 1000 °C nin üzerinde döner bir fırında kalsine edilerek klinker oksit üretilir. Bu da çinko metali üretiminde hammadde olarak kullanılır [19, 21,24].

2.8. Çinko Oksit İçeren Atıkların Pirometalurjik Değerlendirme Örnekleri

Dünyada günümüzde yaklaşık 700 milyon ton/yıl civarında çelik üretilmektedir. Bu miktarın % 30'u hurda kullanarak üretim yapan Elektrik Ark Fırınlarında (EAF) üretilmektedir. Elektrik Ark Fırınlarında çelik üretimi sırasında büyük miktarda gaz açığa çıkmaktadır ve gaz içerisinde bulunan çok ince boyutlu oksit tozları filtrasyon sistemi ile toplanmaktadır. EAF tozları Zn, Pb, Cd içerikleri açısından değerli kaynaklar olduğundan değerlendirilmektedir [13].

Waelz Fırını Prosesi, temelde düşük çinko içeren cevherlere ve çinko bağlı yan ürünlerine (örneğin flotasyon atıkları, liç atıkları, kurşun fırını curufları, demir çelik endüstrisi toz ve çamurları) uygulanan bir zenginleştirme işlemidir. EAF tozlarının % 45'inden fazlası Waelz prosesine göre işlenmektedir. Elde edilen ürün Waelz oksit olarak adlandırılır ve ISP şaft fırınına doğrudan şarj edilebilir özellikte % 65-70 Pb ve Zn metallerini içeren bir üründür. Tozlar eğimli yatay bir döner fırına yaklaşık % 25 kok tozu ve/veya antrasit ve geri dönen kok ile karıştırılmış yaş peletler halinde şarj edilir. Redüksiyon zonunda sıcaklık 1100-1200 °C'dir. Çinko oksit gaz fazında oluşuncaya kadar şarjdan çıkan gazlar fırın içinde sıcak çıkış gazı tarafından süpürülürler ve sonunda oksit oluşumuyla birlikte toplanırlar. Toz toplayıcılarda toplanan oksitin çinko içeriği % 55-60 civarındadır. Bu tozlar briketlenerek ISP fırınına verilir [13].

Inmetco Direkt Redüksiyon Prosesinde, 1200 °C de yapılan redüksiyon sonucu çinko, kurşun ve kadmiyumun tamamına yakını yüksek miktarda ağır metal içeren konsantre toz olarak fırını terk eder. Bu konsantre toz daha sonra metalurjik olarak geri kazanılır [13].

ZTT Ferrolime Prosesinde, EAF baca tozları önce peletlenir ve ardından döner bir yatay fırında, içeriğindeki çinkoyu redüklemek amacıyla kok ve kömürle birlikte reaksiyona sokulur. Fırından çıkan duman ZnO, PbO, CdO içerir ve yakıcının ilerisinde tutulur. Bu tozlar ZnO in zenginleştirilmesi amacıyla yıkanır ve ZnO çinko üreticilerine satılır [13].

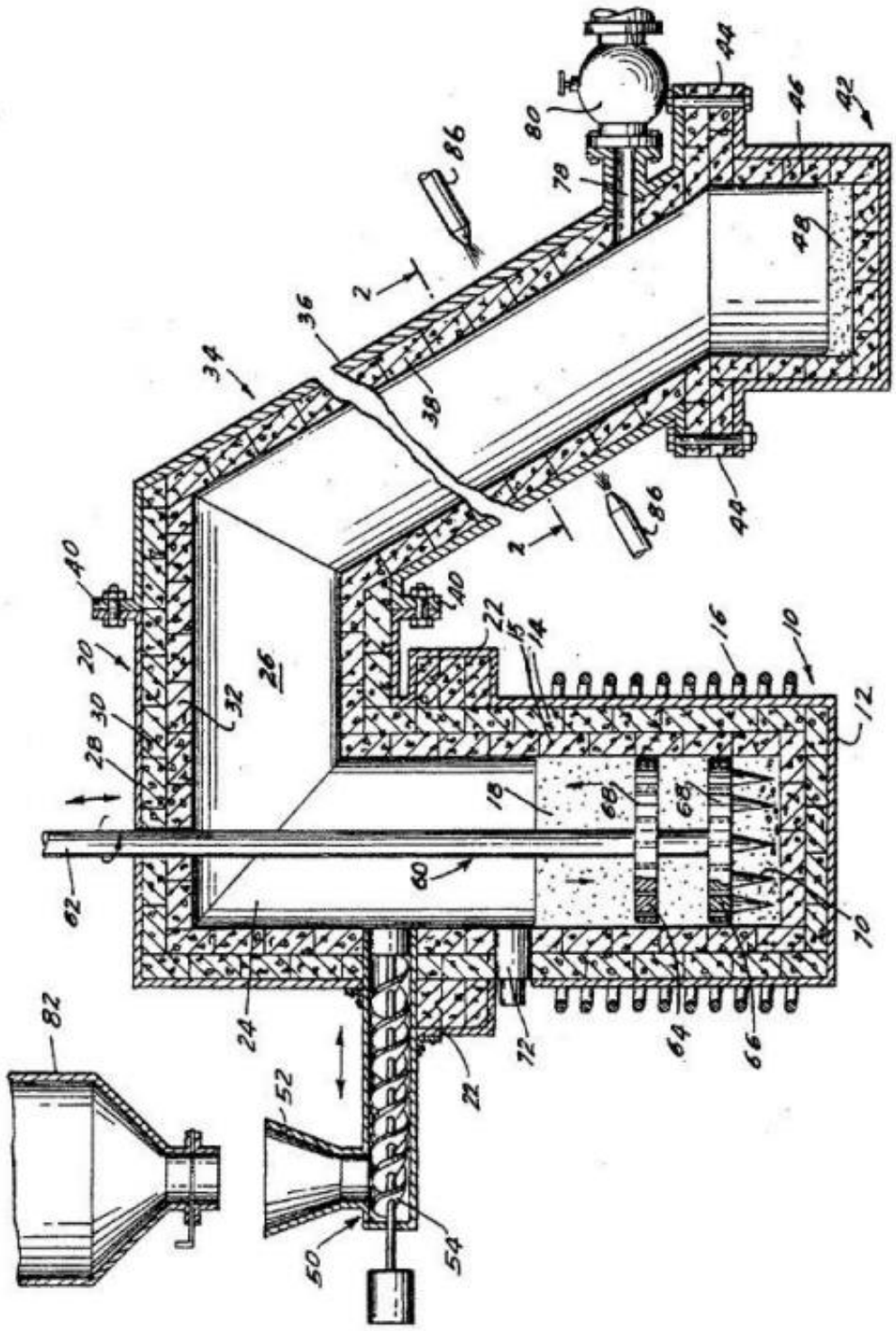
Laclade Steel Prosesinde, EAF tozları ve redükleyiciler kapalı olarak dizayn edilmiş olan elektrik ark fırınına direkt olarak şarj edilir. Fırında oksitler redüklenir ve gaz fazındaki Zn ve Pb çinko püskürtmeli kondansör benzeri bir gaz tutucuda metalik olarak elde edilir [13].

Alev Reaktörü prosesinde, yaklaşık % 12 Zn içeren 170 ton EAF baca tozunun redüksiyonu ile % 40 civarında Zn içeren konsantre ürün elde edilebilir [13].

Bernard H. Triffleman [25], çinkonun cevherlerinden, oksitlerinden ve kalıntılardan ekstraksiyonu ve bakır esaslı çinko alaşımlarının üretimi için pirometalurjik yöntem ve cihazların geliştirilmesi üzerine çalışmıştır. Çalışmasında, geleneksel destilasyon proseslerinde görülen dezavantajları (mavi toz oluşumu, çinko tozu oluşumu, çinko buharı kaybı gibi) göz önünde bulundurarak, alternatif bir yöntem ve cihaz

geliştirmiştir. Çinko oksit ekstraksiyonunda hammadde olarak alınan çinko oksit, sitokiyometrik oranın iki katı kadar ince taneli kömür ile karıştırılmıştır. Bu karışım, sıvı bakır veya bakır alaşımının içine boşaltılmıştır. Eriyik 1038- 1204 °C sıcaklıkları arasında tutulmuştur. Böylelikle redüksiyon hızlanarak çinkonun ve bakır ile alaşım oluşturmasını çabuklaşmıştır. Redüklenmeyen gang ise alaşım yüzeyinin üzerinden curuf olarak alınmıştır. Oluşan alaşım, atmosferik basınç veya altında ısıtılarak çinkonun büyük bir kısmı redükleyici koşullar altında destile olmuştur. Destile olan çinko daha sonra kondanse edilerek metalik kitle halinde geri kazanılmıştır. Bakır bu aşamadan sonra kazanılarak, prosesin devamı için tekrar kullanılmıştır. Şekil 2.11 de geliştirilen çinko destilasyon fırınının dikey kesiti görülmektedir.

% 70 Zn içeren kavrulmuş konsantre, ince taneli kömürle karıştırılarak 2.54 cm çapında silindirik briketler yapılmıştır. Bu briketlerin boyutu -10 meş'e indirilmiştir. Konsantre % 1.3 Fe, % 0.25 Cd, % 0.05 bakır oksit, % 0.003 As, % 0.0008 Sb, % 0.1 Pb, % 3.0 S, % 0.4 Al, % 2.4 SiO_2, % 2.6 CaO, % 1.6 MgO ve ton başına 15 g Ag içermektedir. Bakırın % 85'i eritilerek 1177 °C sıcaklıkta tutulmuştur. Başlangıçta eriyiğin sıcaklığı düşmeye başlamıştır ve reaksiyon sonunda sıcaklık 1121 °C olmuştur. Cevher-karbon karışımı, 45 dakika içinde, 5'er dakikalık aralıklarla, eriyik bakır içerisine eklenmiştir. Son eklemeden sonra 15 dakika beklenmiştir. Eriyik boşaltılmış ve oluşan ingot tartılarak analiz edilmiştir. Pirincin % 99'u geri kazanılarak içeriğinde % 14.1 Zn, % 0.5 S ve % 0.002 Ag bulunmuştur. İngot içinde kadmiyuma rastlanmamıştır. İngotun tekrar eritilmesiyle sıcaklık 1177 °C e çıkmış ve eriyiğin üstündeki basınç düşmüştür. Karıştırılan eriyikte bulunan çinko destile olmuş ve daha sonra kondanse edilmiştir. Burada çinkonun % 12.1'i ve % 2.2 Zn içeren pirincin % 87'si geri kazanılmıştır.



Şekil 2.11. Çinko destilasyon fırınının dikey kesiti. 10. Ergitme kabı 12. Metal ceket 14. Zirkon veya magnezit tuğla 15. SiC veya karbon tuğla 16. Isıtıcı bobin 18. Bakır 20. Üst kondansör parçası 22. Kapalı tertibat eklemi 24. Dikey kesit 26. Yatay kesit 28. Çelik ceket 30. Yalıtkan tuğla 32,38. Karbon tuğla 34. Alt kondansör parçası 36. Dökme demir ceket 40,44. Flanş bobini 42. Çinko alma kabı 46. Karbon tuğla 48. çinko metal kitlesi 50. Vida konveyör 52. Çamur mavnası 54. Vida 56. Toz karışım 60. Plunger 62. Şaft 64,66. Plunger tabaka 68,74. Aralık 70. Çatal dişi 72. Fiş 76. Tırmık 78. Egzos borusu 80. Tek- yollu valf 82. Depo kutusu [25].

William M. McKewan [26], pirinç ergitme atıklarından hem pirinç hem de çinko üretimi yapabilen bir proses geliştirmiştir. Proseste, pirinç, çinko, ve çinko oksit içeren atıklar fırına şarj edilerek 1250 °C'ye ısıtılmakta ve pirinç eriyerek taban kısmında biriktikten sonra karbon eklenerek çinko oksit çinko metaline redüklenir ve buhar fazına geçer. Çinko buharı uzaklaştırılarak kondanse edilir ve ergiyik curuf ve pirinç fırının alt bölgesinden periyodik olarak alınır.

Bu proseste, pirinç ve çinkonun geri kazanılabileceği metalurjik atıklar; pirinç ergitme curufları (% 15 metalik pirinç ve geri kalanı çinko oksit içeren curuf), pirinç ergitme fırını köpüğü (skimmings) (% 50 metalik pirinç ve % 50 curuf) ve pirinç fabrika atıkları (% 1.5 metalik pirinç ve % 35 çinko içeren curuf atığı) dır. Çinko içeren atık, karbon esaslı redükleyici ve ihtiyaç duyulursa flaks malzemesi karıştırılarak EAF'ye şarj edilir. Erimeden sonra akışkan curuf oluşur. Pirinç ve bakır gibi metalik değerler fırının tabanında birikir. Curuf tabakasının altında metal bir katman oluşur. Curufun üzerinde yüzen karbon esaslı redükleyici, curuftaki çinko oksiti redükleyerek çinko buharı ve karbon monoksit gazı oluşturur. Çinko buharı içeren fırın gazları, fırını terkederek bir yerde metalik kitle halinde kondanse olur. Şarj karışımı, periyodik olarak curuf banyosuna eklenmektedir. Belirlenen zaman aralıklarında curuf ve metal ayrı ayrı fırından alınmaktadır. Oluşan çinko buharı ise sürekli olarak fırından uzaklaşmaktadır.

EAF elektrotları curuf tabakasının içine daldırılır ve fırın curufu ısıtıcı olarak kullanarak çalışır. Aynı koşullar altında, curuf yüksek resistansa sahip olsaydı, curufun üzerinde karbon esaslı bir tabaka yer alırdı. Karbon, curuftan daha düşük resistansa sahip olduğundan fırına daha fazla elektrik akımı girer ve daha fazla ısınma olurdu.

Proseste kullanılan hammadde 8165 g ağırlığında ve % 33.45 Zn ve % 1.34 Cu içeren pirinç ergitme fırınından elde edilen çinkoca zengin curuf atıklarıdır. Bu atıklar, silindirik grafit bir potanın içine konulmuştur. Pota, indüksiyon fırınına yerleştirilmiştir. Şarj 30 kwatt güç altında eritilmiş ve sonra şarj içine 907 g antrasit kömürü ilave edilerek güç 10 kwatt'a düşürülmüştür. Curuftaki çinko oksit, çinkoya redüklenip, buharlaşmış ve fırından uzaklaşmıştır. Deney sonunda curufta çinko içeriği % 0.15 e, bakırınki ise % 0.01'den daha aza düşürülmüştür.

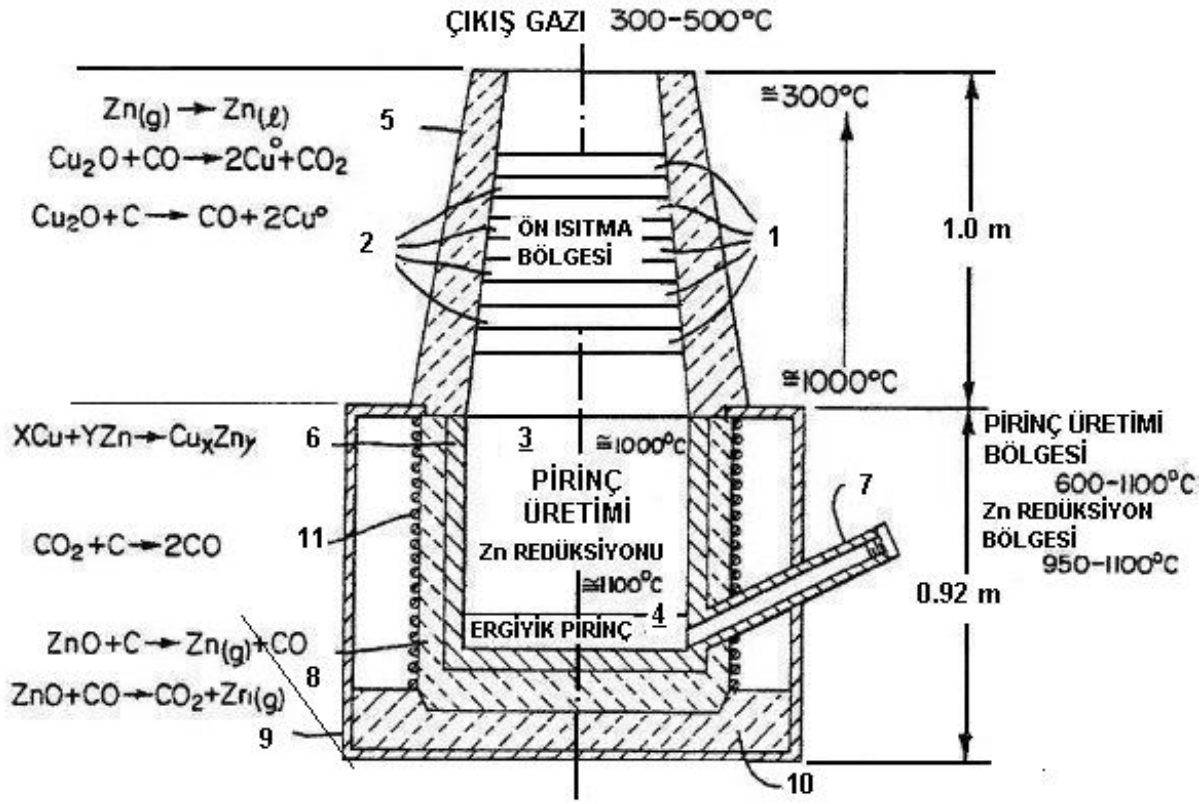
Proseste kullanılan diğer bir hammadde, pirinç ergitme fırını köpükleridir. Bu köpükler % 46.9 Zn ve % 38.5 Cu içermektedir. Metalik kısımlar, pirinç damlacıkları halindedir. Bu damlacıkların içeriğinde % 20.2 Zn ve % 75.5 Cu bulunmaktadır.

Köpükler % 51 oranında metaliktir. Metal olmayan kısımdaki çinko içeriği % 76.6'dır. 3629 g köpük ile 907 g susuz rasorit ($Na_2O.2B_2O_3$) flaks olarak kil-grafit potaya birlikte yerleştirilmiştir. Pota, gaz ısıtmalı pota fırınına yerleştirilmiştir. Şarj eridiğinde, 453.5 g antrasit kömürü eklenmiştir. Sıcaklık 1250 °C'dir. Curuftaki çinko sürekli gazlaşarak (fuming) fırından uzaklaşır. Test sonunda 1674 g ağırlığında metalik değerler uzaklaştırılarak analiz edilmiştir ve % 83.5 Cu ve %11.2 Zn bulunmuştur. Curufta ise % 1.25 Zn bulunmuştur. Benzer bir testte de curufta % 0.64 Zn bulunmuştur. Bunun anlamı curuftaki çinkonun % 99'u redüksiyon ve buharlaştırma ile uzaklaşmış olduğudur [26].

Jonathan J. Kim ve arkadaşları, pirinç ergitme atıklarından tekrar pirinç üretiminin yapılabildiği bir proses geliştirmişlerdir [18]. Proses, Şekil 2.12 de gösterilmiştir.

Bu proseste, önemli miktarda çinko oksit içeren siklon tozu ve diğer malzemeler, bakır içeren hurdalarla karıştırılmıştır (Zn/Cu < 0.66). Elde edilen bu malzeme daha sonra karbonla karıştırılmış ve şaft fırınının tepesinden yüklenmiştir. Oksitli metalleri redükleyebilmek amacıyla karbon sitokiyometrik oranın % 5 fazlası olarak kullanılmıştır. Fırının taban bölgesinden gelen sıcak buharlarla (300-1000 °C) malzeme ön ısıtılmıştır. Bakır oksitler bu bölgede karbon veya karbon monoksit ile redüklenir. Ön ısıtılan malzeme yüksek sıcaklık zonuna inerek pirinç üretim bölgesine ulaşır. Bu bölgede bakır metali ergirken 950 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda çinko oksit redüklenir ve uçar. Çinko buharı yukarı doğru çıkarken pirinç üretim bölgesinde bakırla veya pirinçle alaşım yapar. Bu bölgede, bakır metali veya bakır-çinko alaşımı, çinko buharı için gaz giderici olarak davranmış ve sonuçta pirinç alaşımı üretilmiştir. Çalışmada kullanılan fırın, silika şaft içeren yüksek frekanslı indüksiyon fırınıdır. Fırın, su soğutmalı induksiyon bobini ile maksimum 30 kwatt güçle, elektrikle ısıtılmaktadır. Pirinç tozları, kok (% 85 C) ve sodyum silikat (bağlayıcı flaks malzemesi)tan oluşan peletler besleme malzemesi olarak kullanılmıştır. Peletler 150 °C de tamamen kurutulmuştur.

Fırının üst bölgesinde ön ısıtılan şarj malzemesi, çıkış gazlarının verdiği ısıdan ve çinko buharının kondensasyonundan etkilenmektedir. Çıkış gazlarındaki CO içeriği oksitli bakırı da redüklemektedir. Şarjdaki Zn/Cu oranı tercihen 0.66 olarak seçilmiştir. Üretilen pirinç ağırlıkça % 20 ve % 40 oranında çinko içermektedir. Çinko redüksiyon bölgesi sıcaklığı ise 1100 ° C dir.



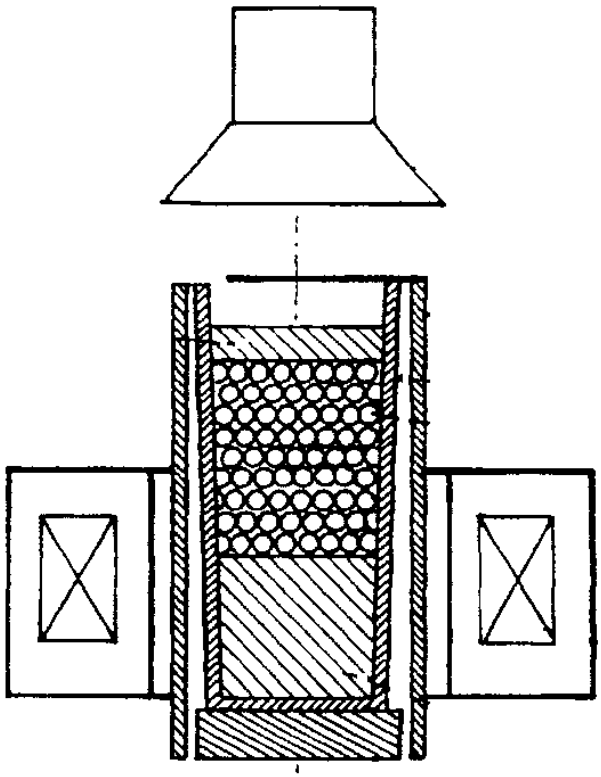
Şekil 2.12. Şaft fırınının kesidi. 1. ZnO Tozu 2. Bakır Hurdası 3. Pirinç Üretim Bölgesi 4. Zn Redüksiyon Bölgesi 5. Alümina Refrakter 6. Karbon Pota 7. Taşma Borusu 8. Alümina Refrakter 9. Refrakter Bazlı Malzeme 10. Muhafaza 11. İndüksiyon Bobini [18].

Oluşan pirinç, potanın altından ergiyik pirinç rezervi olarak alınır. Şekilde görüldüğü üzere, pirinç üretim bölgesi çinko redüksiyon bölgesinin üzerine yerleştirilmiştir. Pirinç, ön ısıtma bölgesinde, 600 °C gibi düşük sıcaklıklardan çinko redüksiyon bölgesine kadar olan sıcaklıklarda oluşmaktadır. Bundan dolayı pirinç üretim bölgesinde sıcaklık aralığı 600-1100 °C'dir [18].

Welter ve Revet [27], pirinç üretim fabrikalarında oluşan, bakır ve çinko gibi metalik değerler içeren dros ve baca tozu gibi geri dönüşümü yapılabilir atıklardan metalik değerleri kazanmak amacıyla bir proses geliştirmişlerdir. Proseste, bakır oksit ve çinko oksit içeren çinkoca zengin katı atık (dros, baca tozu), ince taneli redükleyici malzeme ve bağlayıcı ile karıştırılarak aglomere edilmiştir. Bu topaklar, içinde sıvı bakır veya pirincin redüklendiği banyo bulunduran bir reaktöre eklenerek redüklenmesi sağlanmıştır. Yeni bir pirinç alaşımı oluşmuş ve ortaya çıkan atık ise ayrılarak geri kazanılmıştır. Oluşan sıvı pirinç döküm fırınına taşınarak istenilen

kalitelerde pirinç alaşımı üretilmiştir. Burada oluşan atık tekrar ayrılarak geri kazanılmıştır.

Tüm deneyler Şekil 2.13 de gösterilen maksimum kapasitesi 10 kg olan bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde başlangıç malzemesi olarak dros ve baca tozu içeren atık kullanılmıştır. Drosda % 40 Zn ve % 10 Cu, baca tozunda ise % 70 Zn ve % 2 Cu bulunmaktadır. Atık, redükleyici ve bağlayıcı karışımı ile çapları 5-20 mm olan küresel veya birkaç cm çapında ve uzunluğunda silindirik peletler hazırlanmıştır. Yapılan aglomerasyonda açık porlar bulunmaktadır. Redükleyici olarak kullanılan kömürün tane boyutları ise 0.5 mm den küçüktür. Bu peletler içindeki sudan kurtulmak amacıyla bir fırında 125 °C de kurutulmuştur. Kurutulan peletler daha sonra metalik banyo içeren fırına eklenmiş ve üzeri kömür ile kapatılmıştır. Deneyler sonunda % 30 dan fazla Zn içeren pirinç alaşımı elde edilmiştir. En yüksek verim, 90 dakika ve 970 °C sıcaklığında (Pirinç- CuZn25 üretiminde) % 80.9 olarak elde edilmiştir.



Şekil 2.13. Reaktörün dikey kesidi [27].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda pirinç külleri grafit bir kayıkçıkta 1000 , 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarında ve 15-180 dakika zaman aralığında redüklenmiş, her bir deney sonunda kondanse edilmiş çinkonun ve kayıkçık içersindeki metalik değerlerin kimyasal analizleri yapılarak, çinko redüksiyon verimleri hesaplanmış ve kinetik açıdan incelenmiştir.

3.1. Kullanılan Hammaddeler

Çinko ve/veya çinko oksitin geri kazanımı amacıyla yapılan deneylerde Mes Metal ve Ekstrüzyon A.Ş.'den alınan pirinç külleri kullanılmıştır. Kullanılan hammaddenin bileşimi ve X-ışınları difraksiyonu sonucu sırasıyla Tablo 3.1 de ve Şekil 3.1 de verilmiştir.

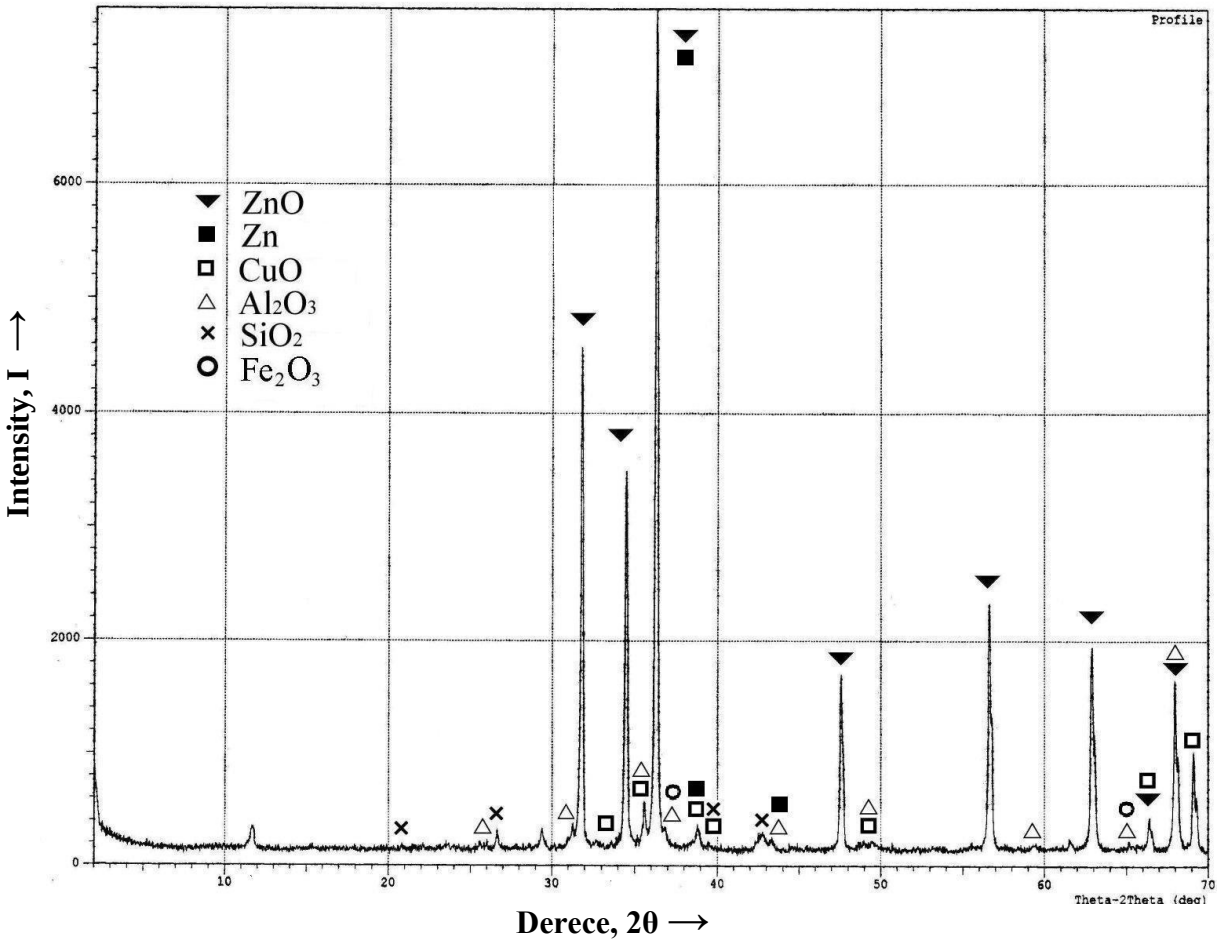
Karbotermik redüksiyon ortamının yaratılması amacıyla, 100x10x10 mm (uzunluk x genişlik x yükseklik) boyutlarındaki grafit kayıkçık kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Redüksiyon deneylerinde kullanılan pirinç küllerinin bileşimi

	SiO_2	Fe	Cu	Pb	Al	Zn_T	Zn_{met}	Cl
(Ağ. %)	2,61	1,05	9,22	1,45	1,33	59,67	5,72	0,36

3.2. Kullanılan Cihaz, Alet ve Malzemeler

Bu çalışmada deneyler için, sıcaklık kontrollü Heraeus marka yatay retort fırın, Kromel-Alumel termoçift (Tip K), Linseis marka sıcaklık yazıcı, kimyasal analizler için Perkin-Elmer 100B marka atomik absorbsiyon spektrofotometresi, hammadde ve ürünlerin faz analizleri için Philips marka X-ışınları difraktometresi, ağırlık ölçümleri için Satorious marka hassas terazi ve hammaddeler ile elde edilen ürünlerin kurutulması amacıyla Heraeus marka etüv kullanılmıştır.



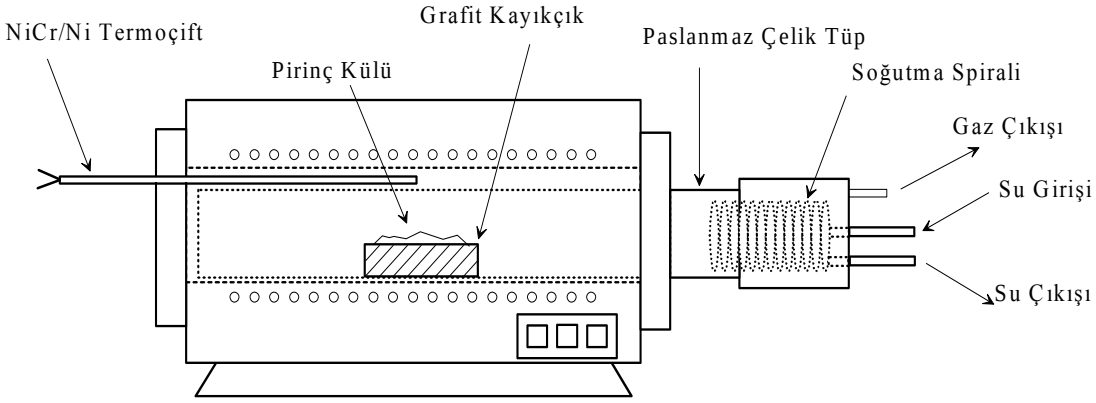
Şekil 3.1. Pirinç külünün X-ışınları difraksiyon analizi.

3.3. Deneylerin Yapılışı

Deneylerde, 600 mm uzunluğunda ve 100 mm çapında seramik tüplü yatay tüp fırın kullanılmıştır. Bu fırına yüksek sıcaklığa dayanıklı çelik bir retort yerleştirilerek deney ortamı hazırlanmıştır. Kullanılan çelik tüpün bileşimi % 0.42 Si, % 1.55 Mn, % 18.72 Cr, % 8.75 Ni, % 0.29 Mo, % 0.07 C ve geri kalanı demirdir. Fırın sıcaklık kontrollü olup, reaksiyon bölgesindeki sıcaklık, ikinci bir NiCr-Ni (Kromel-Alumel) bir termoçift kullanılarak istenilen değerlerde sabit tutulmuştur.

Şekil 3.2 de deney düzeneği şematik olarak gösterilmiştir. Fırın içerisine yerleştirilen paslanmaz çelik retort 500 mm uzunluğunda ve 75 mm çapındadır ve retortun ucunda su soğutmalı bakır spiralden oluşan bir soğutma sistemi mevcuttur. Deney sıcaklıklarına (1000, 1100, 1200 °C) ulaşıldığında, 15 gram numune (pirinç külü) içeren grafit kayıkçık, bir çubuk yardımıyla çelik tüpün sıcak zonuna itilmiş, soğutma spiralli kapak kapatılarak deney süresi başlatılmıştır. Deney sıcaklığında şarj yapılarak, düşük sıcaklıklarda meydana gelebilecek ve prosesi etkileyebilecek

reaksiyonların önüne geçilmeye çalışılmıştır. Deneylerde zaman aralığı olarak 15-180 dakika seçilmiştir. Belirlenen süreler sonunda, çelik tüp fırından çekilerek oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına gelindiğinde, soğutma spirali üzerinde biriken kondanse toz ve grafit kayıkçık içindeki kalıntı tartılarak Zn, Cu, Pb ve SiO_2 içeriklerine bakılmak üzere kimyasal analize verilmiştir. Kondanse toz ve kalıntı SEM, EDS ve ayrıca X-ışınlarıyla karakterize edilmiştir.

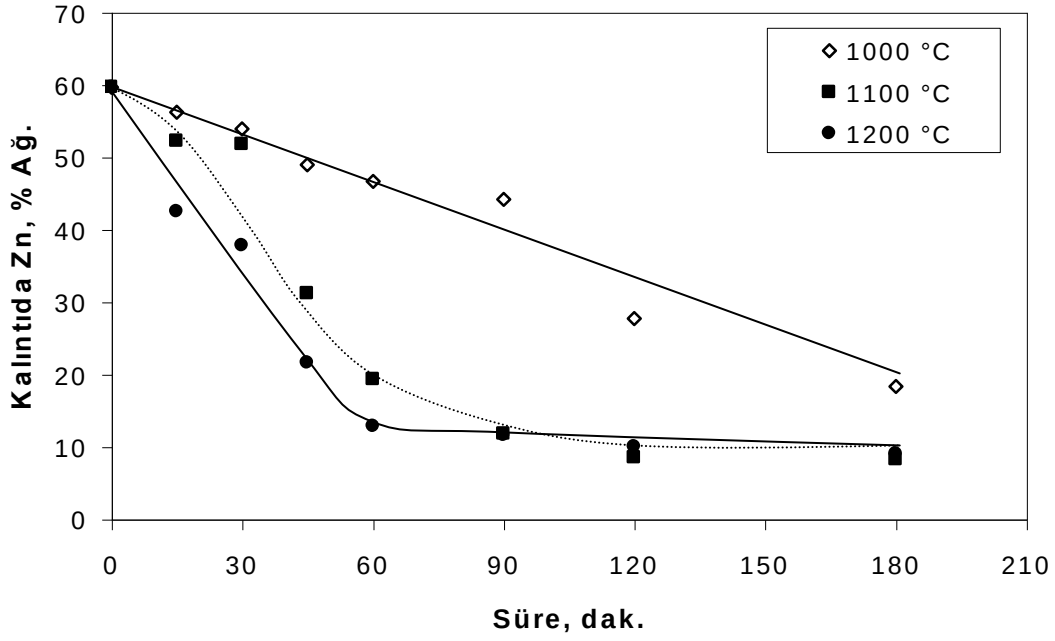


Şekil 3.2. Deneysel çalışmanın şematik görünümü.

4. DENEY SONUÇLARI

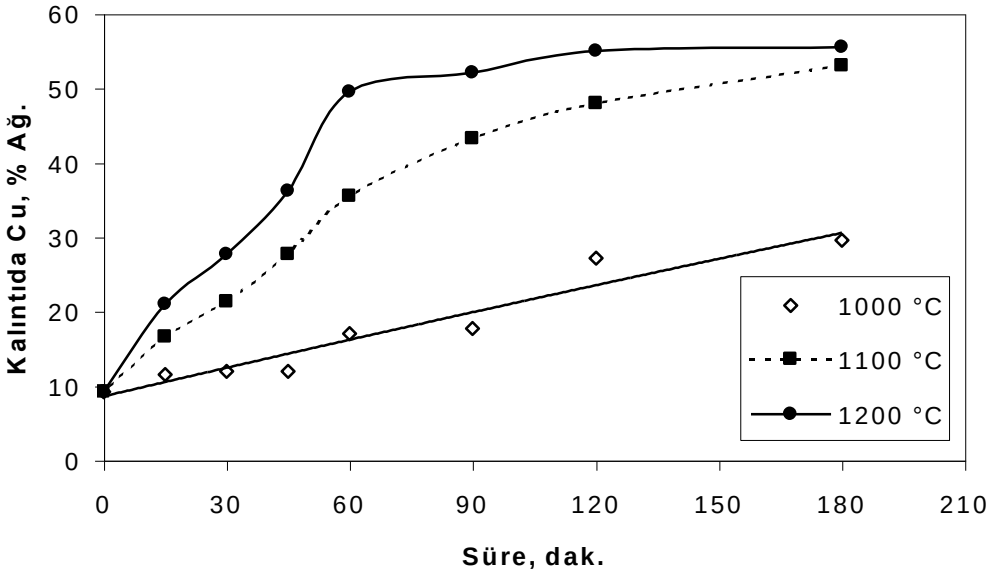
Bu çalışmada, pirinç külleri grafit bir kayıkçıkta 1000 , 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarında ve 15-180 dakika zaman aralığında redüklenmiş, her bir deney sonunda kondanse edilmiş çinkonun ve kayıkçık içersindeki metalik değerlerin kimyasal analizleri yapılmış ve Tablo B.1 de verilmiştir.

Kalıntıdaki çinko konsantrasyonun zamana ve sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.1 de verilmiştir. Şekil 4.1 artan sıcaklık ve zamanla çinko konsantrasyonundaki azalımı göstermektedir. Örneğin; 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarında çinko konsantrasyonu 60. dakikada sırasıyla % 46.63, 19.32 ve 12.83 şeklinde iken, bu durum 180. dakikada % 18.31, 8.20 ve 9.01 olmuştur.



Şekil 4.1. Kalıntıdaki çinko konsantrasyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişimi

Kalıntıdaki bakır konsantrasyonunun zamana ve sıcaklığa bağlı değişimi ise Şekil 4.2 de gösterilmiştir. Artan sıcaklık ve zamanla çinkonun kalıntıdaki konsantrasyonu azalırken bakırın konsantrasyonu artmaktadır. Örneğin; 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarında bakır konsantrasyonu 60 dakika sonunda sırasıyla % 17.04, 35.48, 49.47 iken, bu durum 180. dakikada % 29.57, 53.10, 55.55 olmuştur.

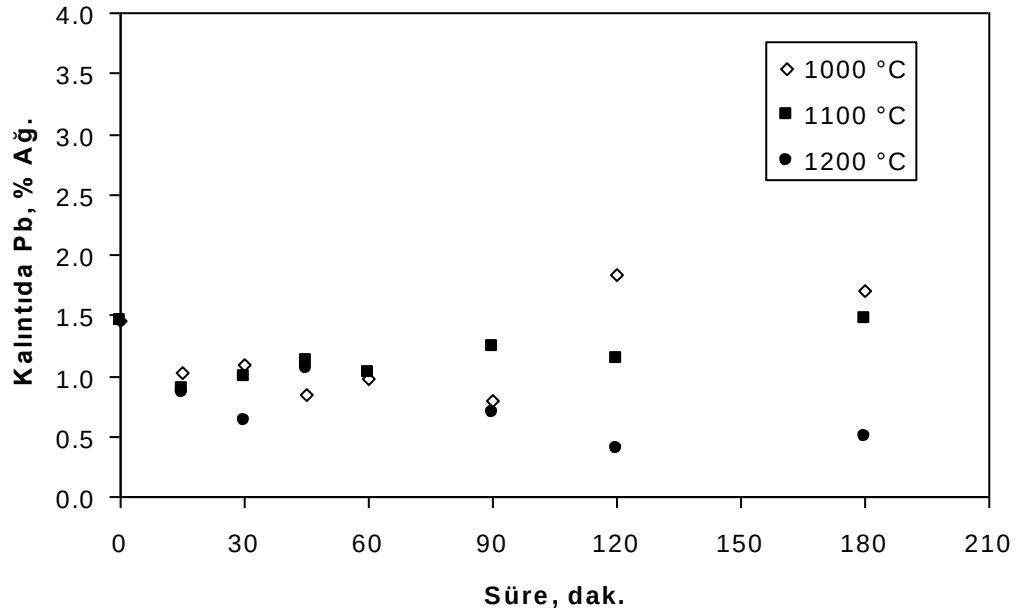


Şekil 4.2. Kalıntıdaki bakır konsantrasyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişimi

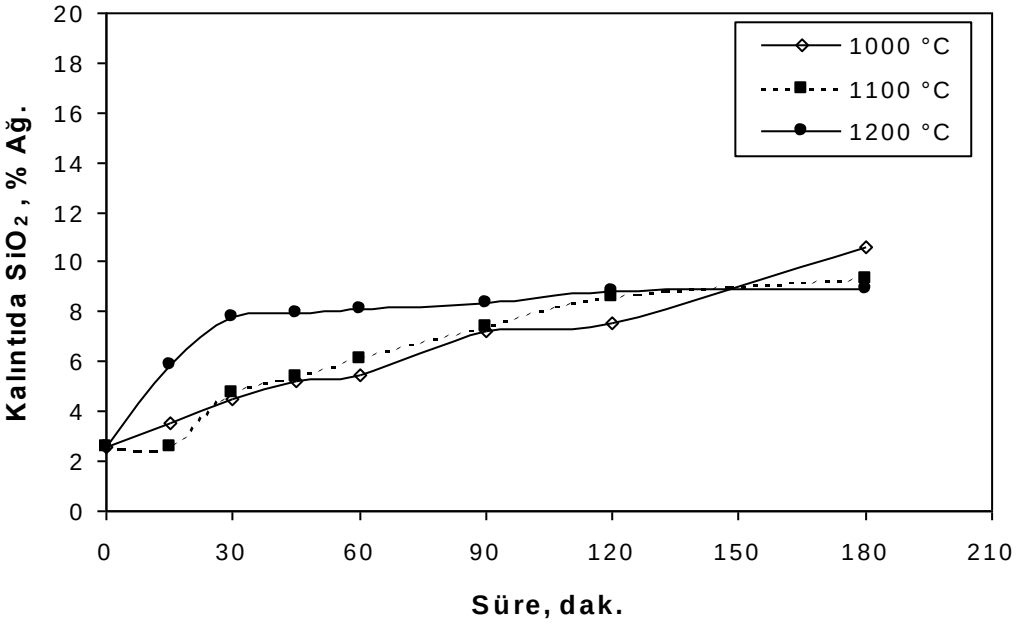
Kalıntıdaki kurşun konsantrasyonunun zamana ve sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.3 de gösterilmiştir. 1000 °C sıcaklıkta kalıntıdaki kurşun konsantrasyonunda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

Kalıntıdaki SiO_2 konsantrasyonunun zamana ve sıcaklığa bağlı değişimi ise Şekil 4.4 de gösterilmiştir. Artan sıcaklık ve zamanla kalıntıdaki SiO_2 konsantrasyonunun arttığı ancak bazı zaman ve sıcaklık aralıklarında değişkenlikler gözlenmiştir.

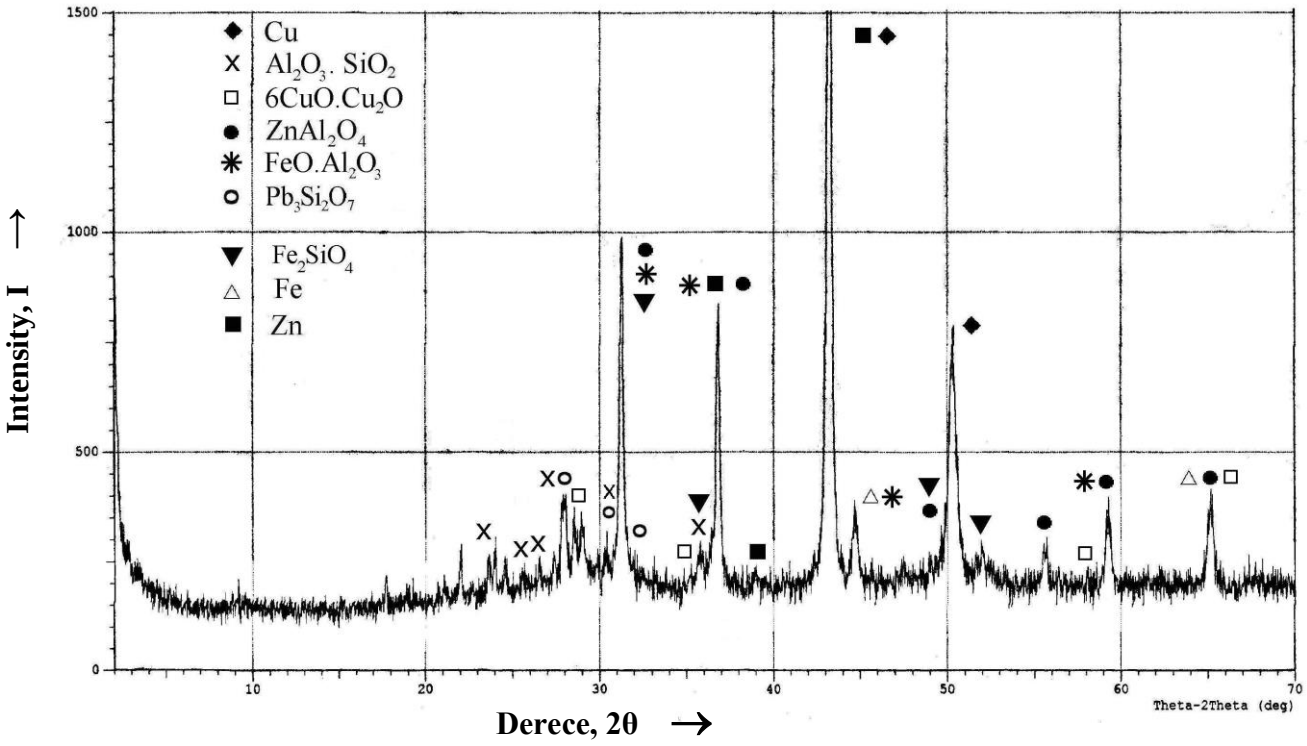
1100 °C de 120 dakika süreyle yapılan redüksiyon deneyinin elde edilen kalıntının X-ışınları difraksiyon paterni Şekil 4.5 de verilmiştir. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 de ise 1200 °C ve 90 dakika süreyle yapılan redüksiyon sonucu elde edilen kalıntının SEM mikroyapı fotoğrafı ve EDS analizi sırasıyla verilmiştir.



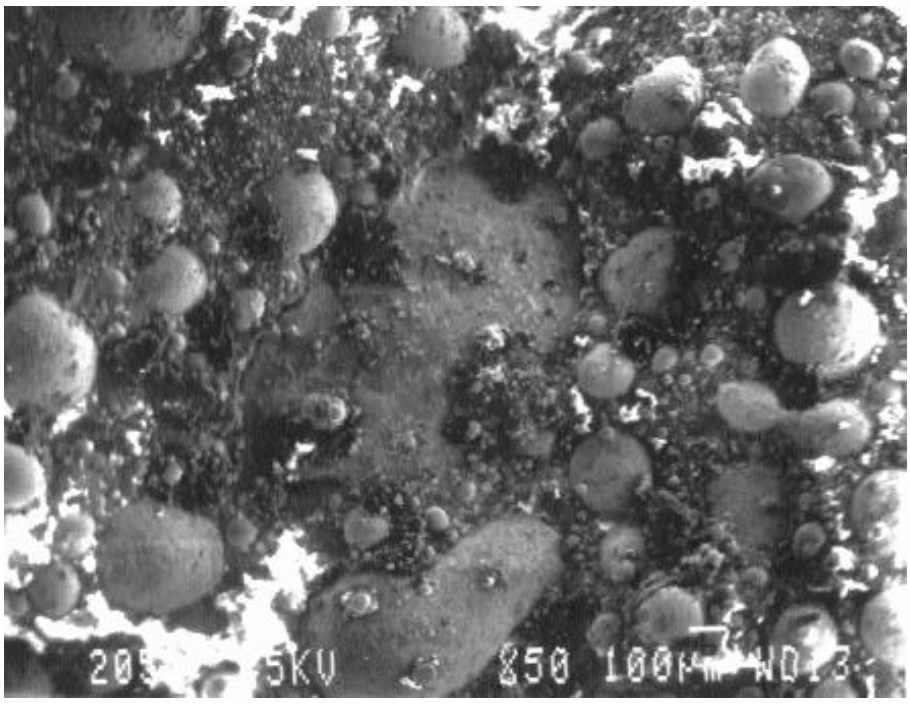
Şekil 4.3. Kalıntıdaki kurşun konsantrasyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişimi



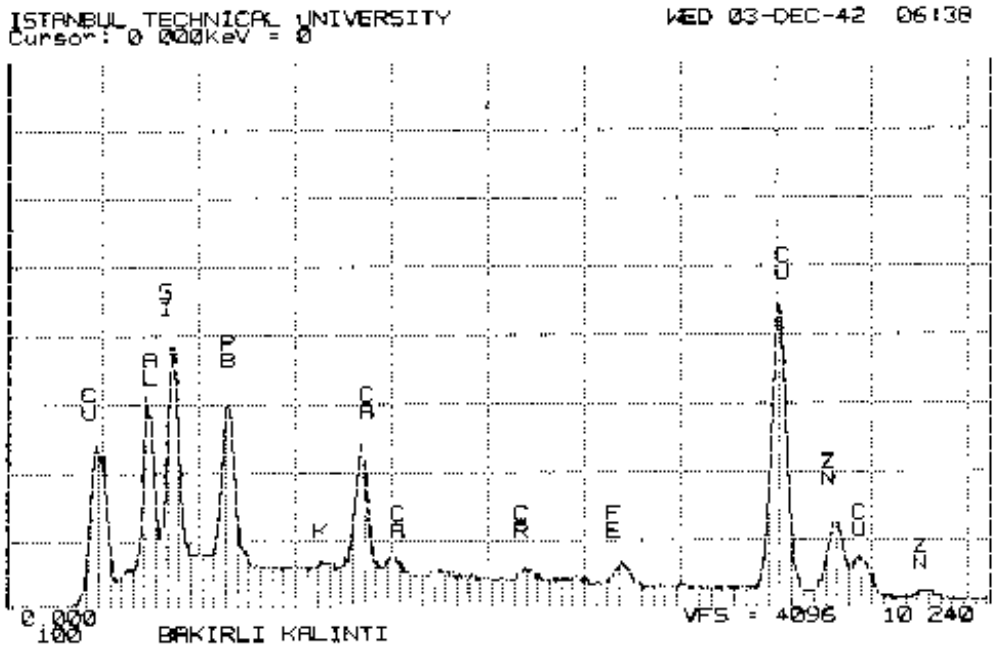
Şekil 4.4. Kalıntıdaki SiO_2 konsantrasyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişimi



Şekil 4.5. Kalıntının X-ışınları difraksiyon analizi (1100 °C ve 120 dak.)



Şekil 4.6. Kalıntının SEM mikroyapı fotoğrafı (1200 °C ve 90 dak.)



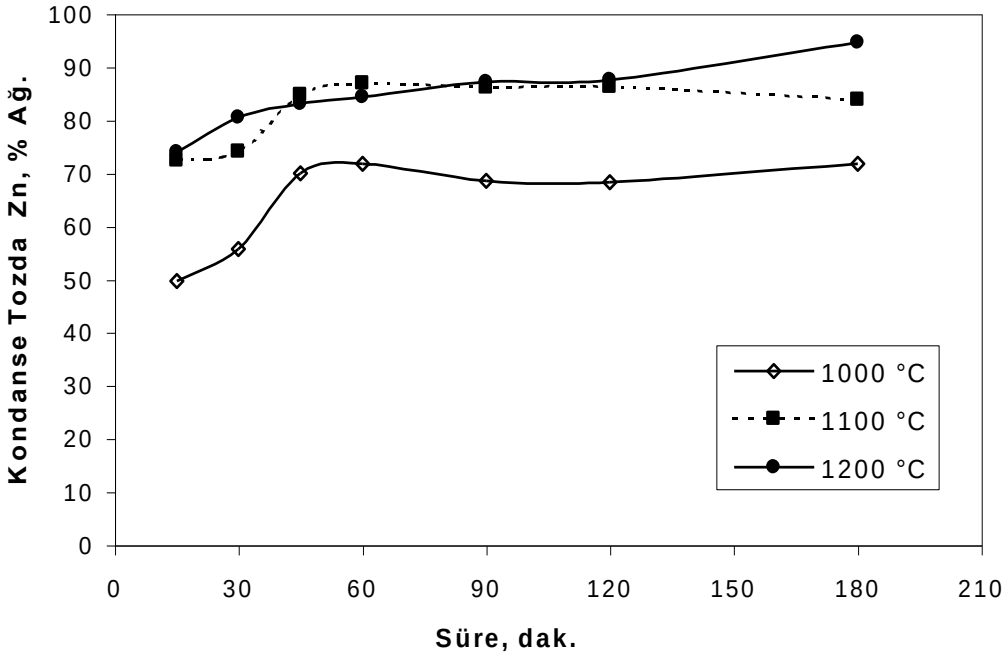
Şekil 4.7. Kalıntının EDS analizi (1200 °C ve 90 dak.)

Karbotermik redüksiyonla gaz fazına alınan çinko buharı, bir soğutma spiralinin üzerinde kondanse edilmiş ve Şekil 4.8 de, bu kondanse tozdaki çinko konsantrasyonunun zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Artan sıcaklık ve sürelerde kondanse tozdaki Zn_T (Toplam çinko) konsantrasyonu artmaktadır. Örneğin; 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarında çinko konsantrasyonu 30. dakikada sırasıyla % 55.69, 74.01 ve 80.52 şeklinde iken, bu durum 60. dakikada % 71.77, 86.94 ve 84.36 olmuştur.

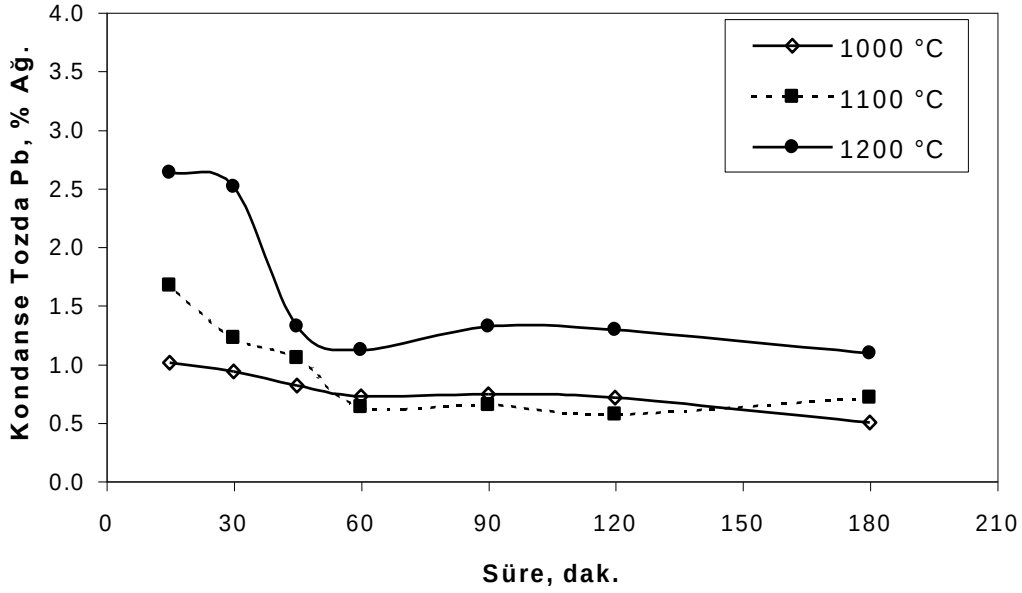
Şekil 4.9 da kondanse tozdaki kurşun konsantrasyonun değişimi verilmektedir. Bütün deney sıcaklıklarında, çinkonun hızlı gazlaşmasıyla kurşunun bir kısmı da mekaniksel olarak çinko ile birlikte uçmuştur. 60 dakikadan sonra çinko oksit redüksiyonu ile tozdaki çinko konsantrasyonu artarken, kondanse toz içindeki kurşun konsantrasyonu seyrelmiş, 60 dakikadan sonra kurşun konsantrasyonunda önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Deneylerde kondanse tozda bulunan bakır içeriği ağırlıkça % 0.06 - 2.32 aralığında, SiO_2 içeriği ağırlıkça % 0.02 – 0.14 aralığında, Cl içeriği ağırlıkça % 0.55 – 0,93 aralığında ve karbon içeriği ise ağırlıkça % 0.121 – 6.691 aralığında değişmektedir. Kondanse tozdaki bakır içeriği artan sure ve sıcaklıkla önemli bir değişim göstermemektedir. Aynı şekilde artan sure ve sıcaklık, tozdaki silisyum içeriğini önemli oranda değiştirmemektedir. Tozdaki karbon içeriği ise sıcaklığın artmasıyla

düşmektedir. Bu durum, kondanse tozdaki karbon içeriğinin, Boudouard reaksiyonunun tersinirliği sonucu, değişmesinden kaynaklandığının göstergesidir.

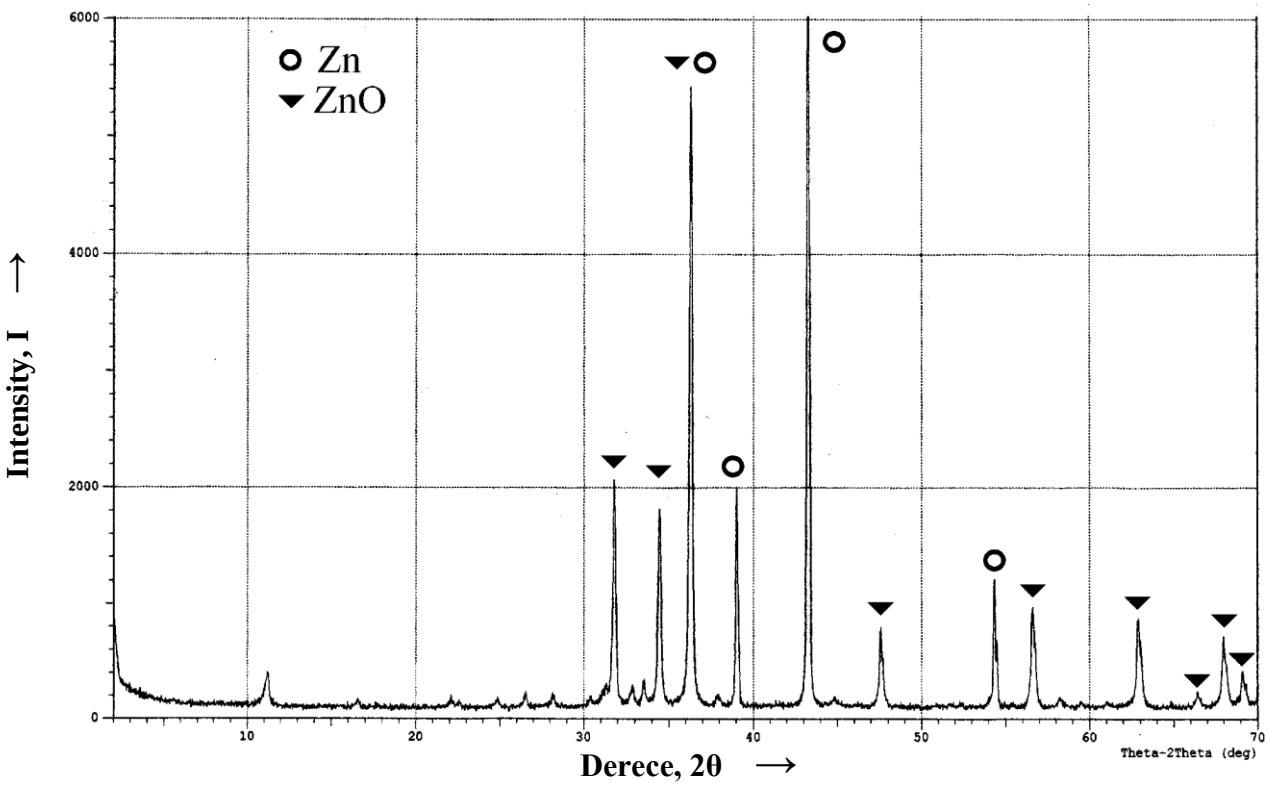


Şekil 4.8. Kondanse tozdaki çinko konsantrasyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişimi.

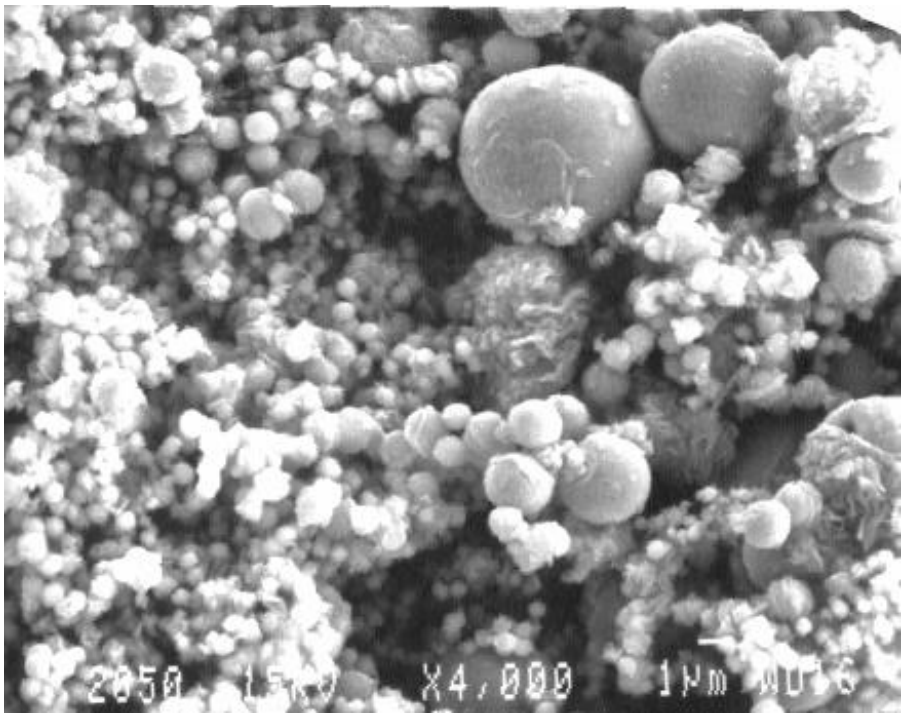


Şekil 4.9. Kondanse tozdaki kurşun konsantrasyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişimi.

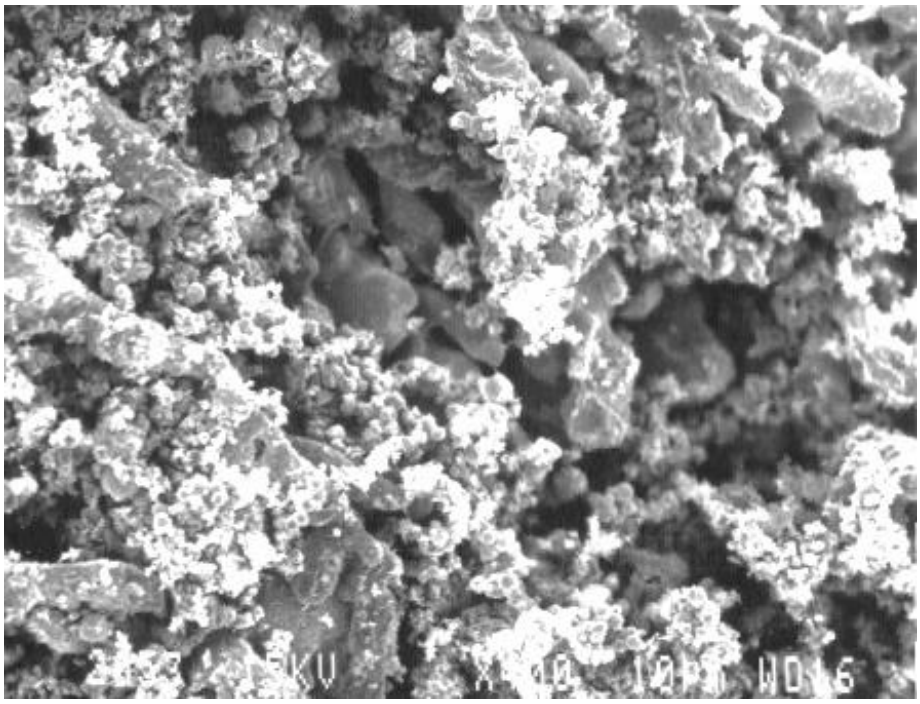
Deney süre ve sıcaklığı sırasıyla 1100 °C ve 180 dakika olan redüksiyon deneyinden elde edilen kondanse tozun X-ışınları difraksiyon paterni incelenmiş ve çinkonun metalik ve oksidik halde birarada bulunduğu gözlenmiştir (Şekil 4.10). 1200 °C ve 90 dakika sonucunda elde edilen kondanse tozda iki farklı yapı gözlenmiştir. Bunlardan birincisi spirale yapışmış metalik bir kitle, diğeri ise bu kitle üzerinde kondanse olmuş toz yapıdır. Kondanse bölgeden alınan tozun ve metalik kitlenin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile çekilmiş mikroyapı fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.11 (kondanse toz) ve Şekil 4.12 de verilmiştir. Metalik kitlenin EDS analizi ise Şekil 4.13 de verilmiştir.



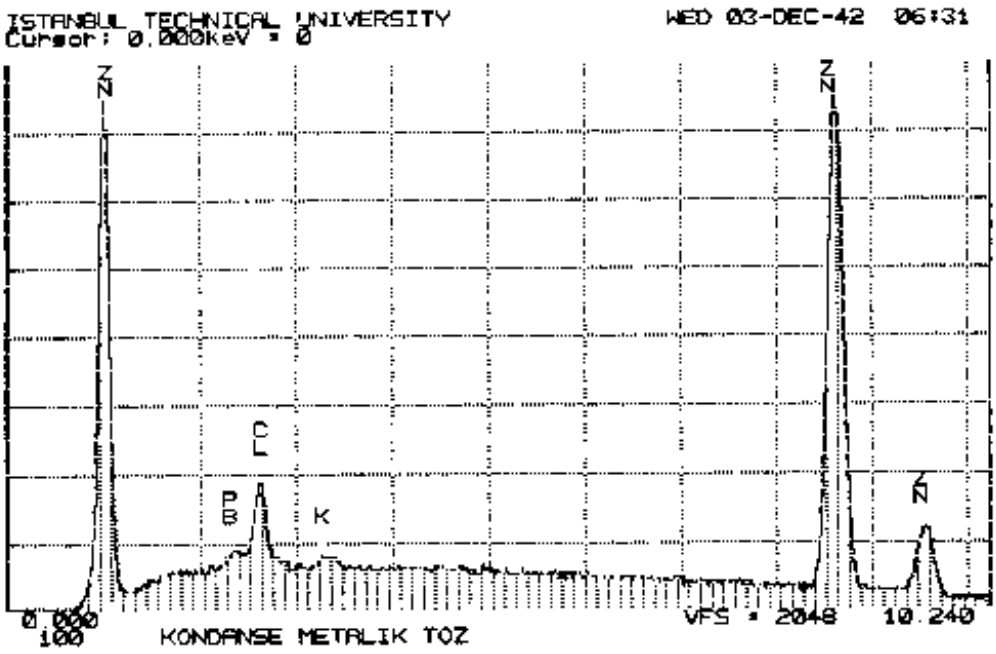
Şekil 4.10. Kodanse tozun X-ışınları difraksiyon analizi (1100 °C ve 180 dak.)



Şekil 4.11. Kodanse tozun SEM mikroyapı fotoğrafı (1200 °C ve 90 dak.)



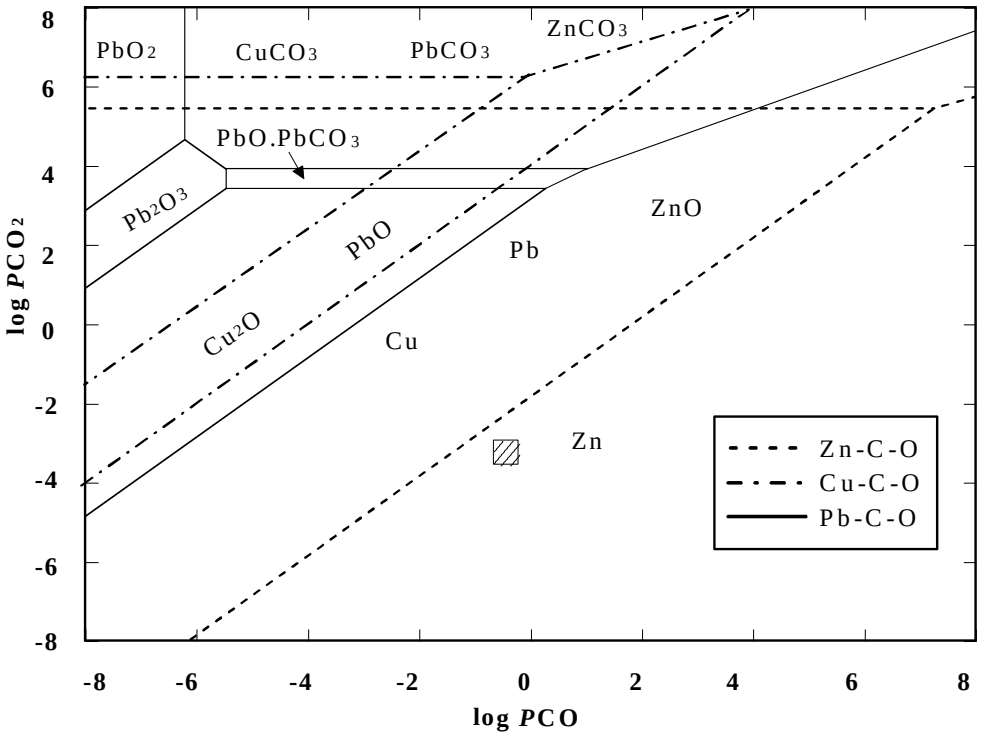
Şekil 4.12. Kodanse metalik fazın SEM mikroyapı fotoğrafı (1200 °C ve 90 dak.)



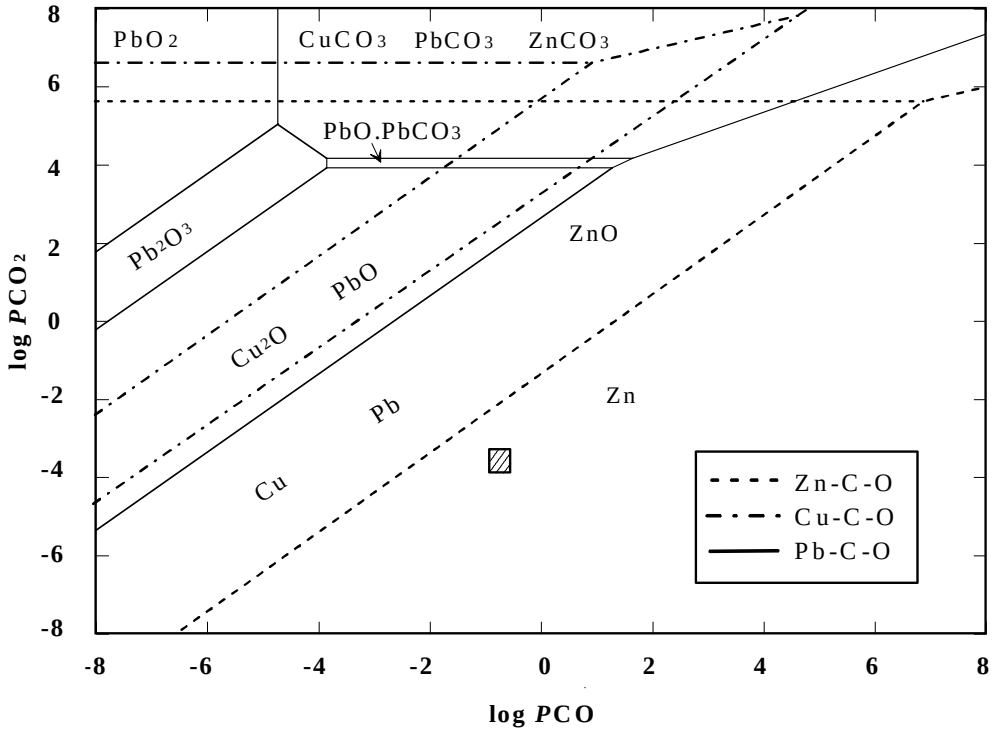
Şekil 4.13. Kodanse metalik fazın EDS analizi (1200 °C ve 90 dak.)

5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 de sırasıyla 1000 ve 1200 °C sıcaklıklardaki Zn-Cu-Pb-O-C sistemleri için HSC [28] programı kullanılarak çizilen faz stabilite alanları görülmektedir. Aynı şekilde, deney koşullarındaki CO ve CO_2 kısmi basınçlarını gösteren taralı alan da, HSC-Gibbs enerji minimizasyon programıyla hesaplanmıştır. Her iki şekilde de taralı alanlar metalik bakır, çinko ve kurşun fazlarında bulunmaktadır. Böylece 1100 °C sıcaklığı için de aynı durumun korunduğu anlaşılmıştır.



Şekil 5.1. Zn-Cu-Pb-C-O sisteminin 1000 °C sıcaklıktaki faz stabilite alanları



Şekil 5.2. Zn-Cu-Pb-C-O sisteminin 1200 °C sıcaklıktaki faz stabilite alanları

Çinko, bakır ve kurşun içeren atıkların karbotermik redüksiyon proseslerinde, metalik değerlerin buharlaşma davranışlarının incelenmesinde termodinamik veriler kullanılabilir. HSC-reaksiyon eşitliği programı [28] kullanılarak hesaplanan buhar basınç değerleri Tablo 5.1 de verilmiştir. Sonuçlara göre, verilen sıcaklıklarda çinkonun kolaylıkla buharlaşabildiği, ancak kurşunun daha düşük bir buharlaşma potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Bakır ise ihmal edilebilir bir buhar basıncına sahiptir.

Tablo 5.1. Zn, Pb ve Cu buhar basıncı verileri [28].

Sıcaklık (° C)	**Kısmi Basınç (atm.)**		
	Zn	**Pb**	**Cu**
1000	2.387×10^{0}	1.858×10^{-3}	8.899×10^{-8}
1100	5.224×10^{0}	6.496×10^{-3}	7.893×10^{-7}
1200	1.022×10^{1}	1.908×10^{-2}	5.169×10^{-6}

5.1. Çinkonun Kazanım Verimleri

Deneylerde, başlangıç malzemesi ve deney sonu kalıntılardaki çinko içerikleri ve ağırlıkları kullanılarak, tüm sıcaklık ve zaman aralıkları için çinkonun pirinç küllerinden uzaklaştırma oranını da ifade eden çinko kazanım verimleri (% R) hesaplanmıştır. Hesaplamada aşağıdaki formül kullanılmıştır:

$$\%\,R = \frac{(\text{Giren Hammadde Ağ. x \% Zn}) - (\text{Kalıntı Ağ. x \% Zn})}{\text{Giren Hammadde Ağ. x \% Zn}} \times 100 \qquad (5.1)$$

Kullanılan pirinç külündeki çinkonun uzaklaştırılma veriminin redüksiyon sıcaklık ve süresine bağlı olarak değişimleri Şekil 5.3 ve Şekil 5.4 de verilmiştir. Görüldüğü gibi artan sıcaklık ve sürelerle çinko kazanım verimleri de artmıştır. Ancak, 1100 ^{o}C ve 1200 ^{o}C sıcaklıklar için 60 dakikadan sonra kazanım açısından çok büyük bir değişim gözlenmemiştir. Örneğin 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklar için 60. dakikada, çinko kazanımı sırasıyla % 56.24, 90.93 ve 92.54 olmuştur. 180. dakika için 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda kazanım verimi hayli yüksekken (sırasıyla, % 96.34 ve 95.77), bu durum 1000 °C sıcaklığı için daha düşük bir oranda (% 90.18) gerçekleşmiştir. 1200 °C de 60 dakikada ulaşılan değere 1000 °C 180 dakikada ulaşılmıştır.

5.2. Çinkonun Uzaklaştırılması ile İlgili Kinetik Hesaplamalar

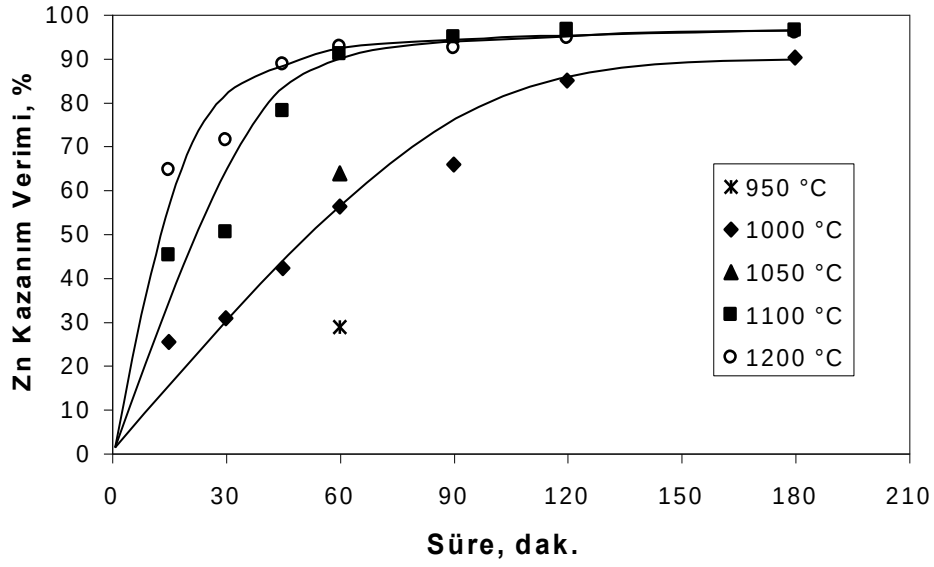
Çinkonun redükleyici koşullarda pirinç küllerinden uzaklaşması ile ilgili deney sonuçlarından, uzaklaştırma oranı değerleri (% R), 5.1 eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. 1200 °C de yapılan deneylerde 60 dakika deney süresi sonunda % 90'ın üzerinde uzaklaştırma değerine ulaşıldığı görülmektedir. Reaksiyon hız sabitini hesaplama çalışmaları Jander'in eşitliğinden (5.2) faydalanılarak yapılmıştır:

$$[\ 1 - (1 - R)^{1/3}\ ]^2 = k.t \qquad (5.2)$$

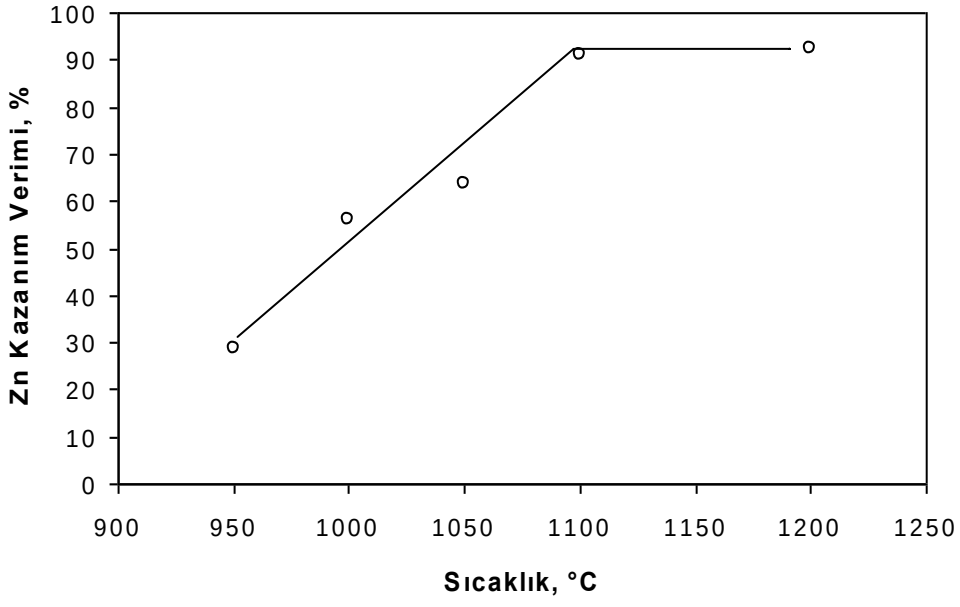
Bu eşitlikte k, reaksiyon hız sabiti; t, süre ve *R*, uzaklaştırma oranını ifade etmektedir.

Bu eşitlik kullanılarak hesaplanan değerler Tablo 5.2 de verilmiştir. Bu değerlere göre $[\ 1 - (1 - R)^{1/3}\ ]^2$ değerlerinin süreye bağlı değişimi Şekil 5.5 de verilmiştir. Buradan elde edilen lineer doğruların eğimleri k değerlerini vermektedir. Bu k

değerleri kullanılarak lnk – 1/T grafiği çizilmiştir. Bunun yanısıra Şekil 5.6 da lnk – 1/T grafiğinde verilen doğru denkleminin eğimi kullanılarak , $\frac{\Delta \ln k}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E}{\mathrm{R}}$ eşitliği uyarınca, reaksiyonun Aktivasyon Enerjisi değeri hesaplanmıştır. Bu eşitlikte, E aktivasyon enerjisini (kJ/mol), R gaz sabitini (j / mol °K) ve k hız sabitini ifade etmektedir.



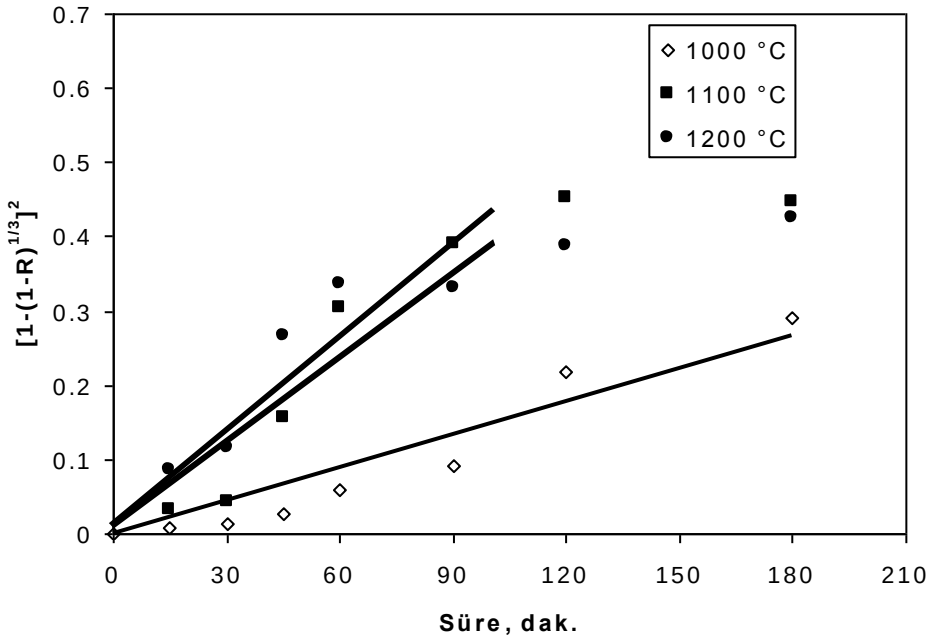
Şekil 5.3. Çinko kazanım verimine deney sürelerinin etkisi.



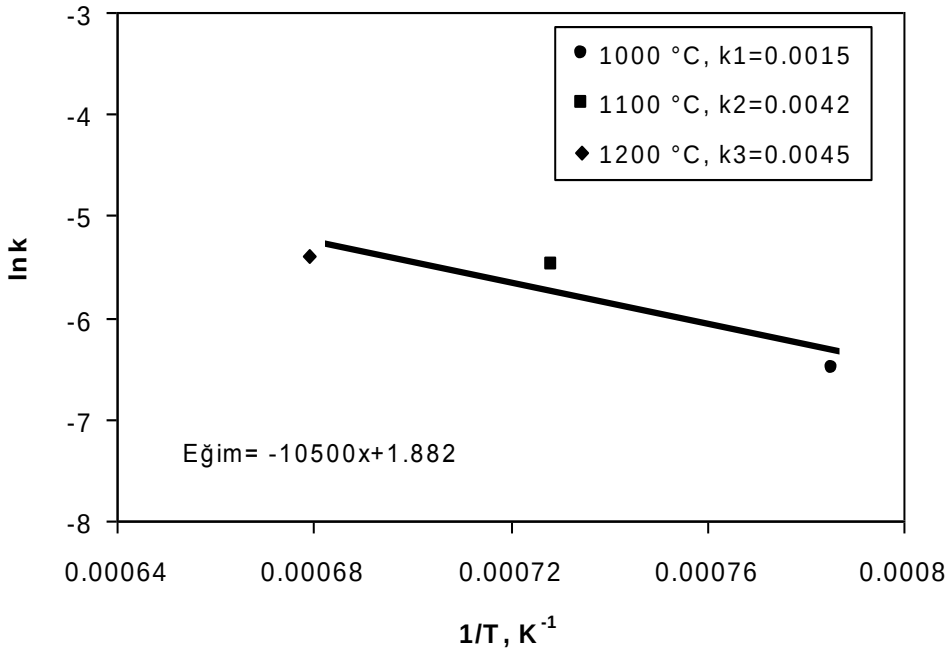
Şekil 5.4. Çinko kazanım veriminin sıcaklığa bağlı değişimi (60 dakika).

Tablo 5.2. Redüksiyon sürelerine ve sıcaklığına göre çinkonun uzaklaşması ile ilgili değerler ve bunların düzenlenmiş değerleri.

Deney Sonuçları			**Düzenlenmiş Değerler**				
Sıcaklık, °K	**Süre, dak.**	**%R_{Zn}**	**$[1-(1-R)^{1/3}]^2$**	**1/T, K^{-1}**	**k, 1/dak.**	**lnk**	**E, kJ/mol**
1273	180	90.1807	0.29015	0.000786	0.0015	-6.50229	87.3
	120	84.8245	0.21772				
	90	65.7768	0.09031				
	60	56.2380	0.05798				
	45	42.19997	0.02789				
	30	30.75973	0.01330				
	15	25.25356	0.00855				
1373	180	96.3354	0.44602	0.000728	0.0042	-5.47267	
	120	96.48623	0.45221				
	90	94.7518	0.39137				
	60	90.93414	0.30335				
	45	77.90834	0.15641				
	30	50.29574	0.04321				
	15	45.12597	0.03287				
1473	180	95.77677	0.42479	0.000679	0.0045	-5.40368	
	120	94.63717	0.38800				
	90	92.29357	0.32999				
	60	92.54611	0.33541				
	45	88.58997	0.26520				
	30	71.28205	0.11577				
	15	64.43774	0.08498				



Şekil 5.5. Farklı sıcaklıklarda $[1 - (1 - R)^{1/3}]^2$ değerlerinin süreye bağlı değişimi.



Şekil 5.6. Pirinç küllerinden çinkonun uzaklaşmasına ait Arrhenius Eğrisi

Bulunan aktivasyon enerjisinin literatürdeki diğer değerlerden düşük olmasının sebebi pirinç külleri içerisinde bulunan bakır ve kurşunun redüksiyonu kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır. Pirinç külleri içinde bulunan oksit formundaki Cu, Pb ve Fe gibi elementlerin CO ile redüksiyonu ısı veren

(ekzotermik) reaksiyonlardır. Buna karşılık ZnO'in CO ile redüksiyonu ısı alan (endotermik) bir reaksiyondur. Dolayısıyla bakır, kurşun ve diğer empüritelerin deney şartları altında karbotermik olarak redüklenmesi ile açığa çıkan enerji, çinko oksitin redüksiyonunda aktivasyon enerjisini düşürmüş ve redüksiyonu kolaylaştırmıştır.

Bulunan bu değeri literatürle kıyaslayabilmek için daha önce yapılan benzer çalışmalardan örnekler aşağıda özetlenmiştir.

Jyh-Jen Lee, Chun-i Lin ve Hsi-Kuei Chen [29], sentetik çinko ferritin karbotermik redüksiyonunu incelemişlerdir. Çinko ferrit ve karbon karası tozlarını karıştırarak 105 °C de, 12 saat süreyle kurutup, karbotermik redüksiyon için, içinden argon gazı geçen TGA fırını kullanmışlardır. 0.5-3 g ağırlığında numuneyi alümina potaya yerleştirmiş ve sıcaklık aralığı olarak 800-1200 °C almışlardır. Reaksiyon sıcaklığı 900 °C iken çinko ferritin dönüşümünün (ZnO ve Fe_2O_3) % 20 dolaylarında olduğunu ve 1050 °C in üstündeki sıcaklıklarda dönüşümün hızlandığını saptamışlardır (1100 °C de dönüşüm % 95'dir). Bu deneysel çalışmalarda aktivasyon enerjisini 92,91 kj/mol olarak bulmuşlardır [29].

J.R. Donald ve C.A. Pickles [30], EAF tozlarının demir tozlarıyla argon atmosferi altında termogravimetrik teknikle redüksiyonunu incelemişlerdir. Hammadde olarak alınan EAF tozları, elektrolitik demir tozu, demir talaşı, kalsiyum oksit, sodyum klorür ve zirkonyum oksiti mekaniksel olarak karıştırarak silindirik briketler halinde fırının sıcak zonuna yerleştirmişlerdir. Çinko gazının difüzyonunun, EAF tozlarından çinko oksitin redüksiyon kinetiğini etkileyen en önemli faktör olduğunu ve briketlerden çinko buharının uzaklaştırılmasının redüksiyon hızında önemli bir yere sahip olduğunu bulmuşlardır. Deneylerde, 800-1050 °C sıcaklık aralığını seçmişler ve yaptıkları hesaplara göre aktivasyon enerjisini 159.1 kj/mol olarak bulmuşlardır. Bu değer, hem saf çinko oksit için bulunan aktivasyon enerjisinden (230 kj/mol) ve hem de saf çinko ferrit için bulunan aktivasyon enerjisinden (178.1 kj/mol) daha düşüktür. Bunun sebebini, EAF tozlarının içinde bulunan kireç, alkali ve toprak alkalilerin redüksiyon hızını arttırmasına bağlamışlardır [30]. Buradan da anlaşılacağı gibi toz içinde bulunan ve redüksiyonu hızlandıran diğer elementler, aktivasyon enerjisini düşürdüklerinden dolayı redüksiyonun ilerlemesini kolaylaştırmaktadır.

6. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada, pirinç külleri içinde bulunan metalik değerlerin karbotermik redüksiyon metoduyla geri kazanımlarını incelemek ve bilimsel araştırmalara temel oluşturabilmek amacıyla, farklı sıcaklık ve sürelerde metallerin redüksiyonu ve reaksiyon kinetikleri araştırılmıştır.

2. Hammadde olarak kullanılan pirinç külleri redüksiyon deneyleri için öğütülmüş ve etüvde kurutulmuştur. Ağırlıkça % 59.67 Zn, % 9.22 Cu, % 2,61 SiO_2 ve % 1.45 Pb içeren pirinç küllerinin karbotermik redüksiyonunda redükleyici olarak grafit kullanılmıştır. Hammadde, grafit kayıkçığın içerisine yerleştirilmek suretiyle redüksiyon deneylerine tabi tutulmuştur.

3. Pirinç küllerinden çinko ve bakır gibi metalik değerlerin geri kazanımlarını incelemek üzere deneylerde 15-180 dakika zaman aralığı ve 1000, 1100, 1200 °C deney sıcaklıkları seçilmiştir.

4. Pirinç küllerinden çinkonun buhar fazına alınarak uzaklaşma oranı ve çinkonun uzaklaştırılması sonucu elde edilen kalıntıda bulunan bakır, silisyum ve kurşun konsantrasyonları artan sıcaklık ve süreyle artmaktadır.

5. Kalıntıda bakır konsantrasyonu, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda ve 180 dakika sürelerinde sırasıyla, % 53.10 ve % 55.55 olarak bulunmuştur. Bakırın kalıntı içerisinde metalik hale redüklenerek konsantrasyonunun arttığı anlaşılmıştır. 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda kalıntı içerisindeki çinko içerikleri sırasıyla % 8.2 ve % 9.01 olarak bulunmuştur. Aynı koşullardaki çinko uzaklaştırma verimleri ise % 96.34 ve % 95.78 olarak bulunmuştur. Hammadde içerisinde bulunan kurşunun deney şartları altında değişken davrandığı görülmüştür. 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda ve 180 dakika deney sürelerinde kalıntıdaki kurşun konsantrasyonu sırasıyla % 1.7, % 1.47 ve % 0.49 iken 45 dakika deney sürelerinde ise % 1.085, % 1.130 ve % 1.060 olarak bulunmuştur.

6. Kondanse tozda çinko içeriği artan sıcaklık ve sürelerle artmıştır. 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda kondanse tozda metalik kitle ve çinko oksit tozu olmak üzere iki ayrı

faz görülmüştür. 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarında çinko konsantrasyonu 30. dakikada sırasıyla % 55.69, 74.01 ve 80.52 şeklinde iken, bu durum 60. dakikada % 71.77, 86.94 ve 84.36 olmuştur. 1000, 1100 °C deney sıcaklıklarında, 60 dakika deney sürelerinden sonra çinko kazanımında önemli bir değişiklik görülmemiştir. Kondanse tozdaki bakır içeriğinin çok düşük olduğu (ağırlıkça % 0.06 - 2.32 aralığında) ve deney sıcaklıklarında artan sürenin tozdaki bakır konsantrasyonunu etkilemediği görülmüştür.

7. Kondanse tozdaki klor içeriği ağırlıkça % 0.55 – 0.93 iken silisyum içeriğinin kimyasal analizlerde okuma limitlerinin altında olduğu görülmüştür.

8. Çinko kazanım veriminin en yüksek olduğu şartlar, 1100 °C ve 120 dakikadır. Bu şarlar altında kazanım verimi % 96.49 bulunmuştur.

9. Deneysel çalışmalardan elde edilen kalıntıların kimyasal analiz sonuçları üzerinden çinko kazanım verimi değerleri (%R) hesaplanmıştır. Bu değerler kinetik hesaplamalarda kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

10. Hesaplamalara göre aktivasyon enerjisi 87.3 kj/mol olarak bulunmuştur. Bu değer saf çinko oksit redüksiyonunda ölçülen aktivasyon enerjisinden (230 kj/mol) daha düşük bir değerdir. Aktivasyon enerjisinin nispeten düşük bulunmasının sebebinin pirinç küllerinde oksitli halde bulunan bakır, kurşun ve demir oksit gibi bileşenlerin redüksiyonunun ısı veren karakterde olması nedeniyle çinko oksit redüksiyonunu kolaylaştırması olduğu tahmin edilmektedir.

KAYNAKLAR

[1] CDA's Annual Data 2000, " Supply of brass mill products in selected countries",

http://marketdata.copper.org/annual_99/Table05.htm

[2] International Zinc Association, 2000. Pocket guide to world zinc, Brussels, Belgium, 18.

[3] **Çınar Ş.F., Yücel O., and Derin B**., 2000. Chloride removal from zinc ash, *The Scandinavian Journal of Metallurgy*, **29** , 224-230.

[4] Recycling-Metals-2000, US Geological Survey Minerals Yearbook-2000 http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/recycle/870400.pdf

[5] International Copper Study Group, 2001, pp. 16.

[6] World Bureau of Metal Statistics, 2001, pp. 42.

[7] **Levine, R. M., Newman H. R., and Steblez, W. G.**, 1999. The Mineral Industries of Europe and Central EuroAsia, Minerals Yearbook, Volume III- Area Reports: International

http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/country/europe.99.pdf

[8] **Roskill,** 2001. Zinc- new report examines global market, *METALL*, **55**, Jahrgang, May, 2001.

[9] **Walawalker, R.**,1999. Zinc springs eternal, *MBM*, pp. 12-17., April, 1999.

[10] Global Copper & Copper Alloy Consumption, 1997.

http://marketdata.copper.org/graphs.cucon.htm

[11] **Timur, S., Gürmen, S., Orhan, G., Arslan, C., and Duman, İ.**, 2000. Benefication of Brass Ashes, *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress*, Rome, Italy, Vol. C, July 23-27, C12a-27-C12a-32, (in English).

[12] **Kahraman, İ.**, 2002. Mes Metal Ekstrüzyon A.Ş. Genel Müdürü ile kişisel görüşme.

[13] **Arısoy F.**, 1997. EAF baca tozlarının pirometalurjik değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[14] **Mobbs, P.M.**, 2000. The mineral industry of Turkey, pp. 40.1-40.3.

http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/country/9241000.pdf

[15] **Akgün O.**, 2000. Pirinç alaşımlarının hazırlanmasında flaksların etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.

[16] **Semerci, H.**, 1996. Pirinç küllerinin hidrometalurjik yolla değerlendirilmesi, *Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.

[17] **Kiraz, M.**, 1998. İkincil metalurjik hammaddelerin sülfürik asit liçi, *Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.

[18] **Kim, J. J., Loose T. A., and Wang C.**,1978. Pyrometallurgical brass production, *United States Patent*, No: 4131453 dated 26.12.1978.

[19] **Rosenquist, T.**, 1988. Principals of Extractive Metallurgy, The Norwegian Institute of Technology-Norway, pp.236-288, McGraw Hill Book Company, Norway.

[20] **Volsky, A., and Sergeievskaya, E.**, 1978. Theory of Metallurgical Processes, Mir Publishers, Moscow.

[21] **Sevryukov, N., Kuzmin, B., and Chelishciev Y.**, 1969. General Metallurgy, pp.290-343, Mir Publishers, Moscow.

[22] **Mathewson, C. H.**,1970. Zinc, pp. 225-314, Hafner Publishing Company, INC., U.S.A.

[23] **Addemir, O., Açma, E. ve Arslan, C.**, 1995. Çinko, Sistem Yayıncılık A.Ş., İstanbul.

[24] **Cockcroft, S.L., Richards, G.G., and Brimacombe, J.K.**, 1988. Mathematical model of lead behaviour in the zinc slag fuming process, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **27**, pp. 27-40.

[25] **Triffleman, B., H.**, 1963. Method and apparatus for the extraction of zinc from its ores and oxides, *United States Patent*, No: 3094411 dated 18.06.1963.

[26] **McKewan, W., M.**, 1975. Recovery of both brass and zinc from metallurgical residues by carbon flotation method, *United States Patent*, No: 3909243 dated 30.09.1975.

[27] **Welter, J., M., and Revet, F.**,2001. Method for recycling brass foundry wastes, *United States Patent*, No: 6293993 dated 05.09.2001.

[28] **Ronie, A.**, HSC Chemistry for Windows®, Outokumpu Research Oy, Finland, Version 3.

[29] **Lee, J.J., Lin, C., and Chen, H.S.**, 2001. Carbothermal reduction of zinc ferrite, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **32B**, pp.1033-1040, December 2001.

[30] **Donalds, J.R., and Pickles, C.A.**, 1996. Reduction of electric arc furnace dust with solid iron powder, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **35**, No. 3, pp. 255-267, 1996.

EKLER

Tablo A.1. Bazı pirinç alaşımlarının kimyasal bileşimi ve yoğunlukları.

Gösteriliş	Alaşım Elementleri (%)		Empürite Elementleri (% max.)			
	Cu	Zn	Fe	Pb	Toplam	Ortalama Yoğunluk (kg/dm^3)
Cu Zn 10	89.0-91.0	Geri kalan	0.1	0.1	0.5	8.80
Cu Zn 15	84.0-86.0	Geri kalan	0.1	0.1	0.5	8.75
Cu Zn 20	78.5-81.5	Geri kalan	0.1	0.1	0.5	8.65
Cu Zn 30	63.5-71.5	Geri kalan	0.1	0.1	0.4	8.55
Cu Zn 33	65.5-68.5	Geri kalan	0.1	0.1	0.5	8.50
Cu Zn 37	62.0-65.5	Geri kalan	0.2	0.3	0.5**	8.45
Cu Zn 40	59.0-62.0	Geri kalan	0.2	0.3	0.5**	8.40

**Pb hariç

Tablo A.2. Bazı pirinç alaşımlarının kimyasal bileşimi.

% Cu	%Zn	% Fe	% Mn	% Pb	% Al	% Sn	Düşünceler
57.25	40.25	0.25	-	0.35	0.20	1.70	Bull metali
69.15	24.60	1.75	-	0.30	4.20	-	Dövme için
56.10	40.60	1.65	-	0.45	-	1.20	Stone
58.00	38.50	1.00	0.50	-	1.00	1.00	Parsons pirinci
58.60	40.70	0.03	-	0.47	0.20	-	Roma madeni
57.45	38.90	0.87	2.05	0.73	-	-	Delta madeni

-: Bulunmamaktadır.

Tablo B.1. Redüksiyon deneyleri kimyasal analiz sonuçları.

Deney no.	DENEY ŞARTLARI		ÜRÜNLER													
			KALINTI						KONDANSE TOZ							
	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	Ağırlık(g)	Cu	Zn_T	Pb	SiO_2	Cl	Ağırlık (g)	Cu	Zn_T	Pb	Zn_{Metal}	Si	Cl	C
67.58	950	60	12.603	11.470	50.680	0.810	4.260	**	0.287	2.320	65.650	1.740	*	-	**	**
67.34		180	4.8	29.570	18.310	1.700	10.610	**	4.700	0.130	71.780	0.500	25.770	0.060	0.550	**
67.35		120	4.9	27.140	27.720	1.840	7.590	**	2.100	2.280	68.300	0.710	26.270	-	**	**
67.53		90	6.935	17.690	44.190	0.800	7.220	0.014	2.417	1.070	68.560	0.742	43.660	-	**	**
67.33		60	8.4	17.040	46.630	0.980	5.430	**	2.600	0.570	71.770	0.720	36.420	0.060	**	6.691
67.50		45	10.567	11.960	48.956	0.850	5.200	**	1.060	0.550	70.011	0.811	26.640	-	**	0.910
67.36		30	11.5	11.950	53.890	1.085	4.523	**	0.800	1.270	55.690	0.934	*	-	**	**
67.37	1000	15	11.9	11.500	56.220	1.018	3.520	**	0.800	1.630	49.690	1.010	*	-	**	**
67.57	1050	60	8.005	17.140	40.530	0.830	6.180	**	1.323	0.390	85.010	0.890	*	-	**	**
67.38		180	4	53.100	8.200	1.470	9.350	**	4.600	0.460	83.780	0.710	35.010	-	0.930	0.255
67.40		120	3.7	47.938	8.500	1.140	8.560	**	6.100	0.060	86.260	0.570	52.200	-	**	0.173
67.54		90	3.99	43.280	11.780	1.240	7.365	0.017	5.235	0.280	86.120	0.645	*	-	**	**
67.39		60	4.2	35.480	19.320	1.020	6.100	**	4.800	0.270	86.940	0.630	44.670	-	**	**
67.49		45	6.352	27.650	31.129	1.130	5.402	**	3.978	0.080	84.660	1.050	47.590	-	**	**
67.41		30	8.6	21.321	51.730	1.000	4.760	**	1.200	0.300	74.010	1.220	37.880	-	**	**
67.42	1100	15	9.4	16.550	52.250	0.900	2.550	**	1.000	1.450	72.350	1.670	*	-	**	**
67.43		180	4.2	55.550	9.010	0.490	8.923	**	5.800	0.170	94.550	1.090	33.390	0.050	**	**
67.45		120	4.8	55.000	10.020	0.390	8.840	**	5.700	0.024	87.560	1.290	35.800	0.050	**	**
67.55		90	5.97	52.120	11.560	0.690	8.390	0.014	3.810	0.220	87.162	1.320	62.400	-	0.760	**
67.44		60	5.2	49.475	12.830	-	8.120	**	5.000	0.120	84.360	1.120	26.140	0.040	**	0.121
67.48		45	4.739	36.220	21.550	1.060	7.920	**	5.107	0.480	83.113	1.320	50.780	-	**	0.221
67.46		30	6.8	27.692	37.800	0.620	7.800	**	2.000	0.320	80.520	2.510	49.120	0.020	**	**
67.47	1200	15	7.5	21.000	42.440	0.860	5.840	**	1.400	0.310	74.000	2.630	28.300	0.140	**	**

:** Numune yetersiz, **-:** Okuma Limitlerinin Altında, *:** Analiz edilmedi.

61

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Ankara'da doğdu. 1995 yılında İstanbul Kadıköy Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 1999 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 1999 yılı kış döneminde İ.T.Ü. İngilizce Hazırlık Bölümünü bitirdi. Aynı yıl İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Üretim Programında yüksek lisans yapmaya hak kazandı. Halen yüksek lisans çalışmalarını sürdürmektedir.