

ERGİTME METALÜRJİSİ YOLUYLA BAKIR İSTİHSALI HAKKINDA DÜŞÜNCELER

Ulrich KUXMANN*)

Bergakademie Clausthal - Technische Hochschule - Maden İzabe ve Elektrometalurji Enstitüsünden Bildiri

Erametall 19 (1966) S. 549 - 554'den

Çeviren: Fuat Y«vur BOR **)

ÖZET :

Tatbik edilmekte olan standart proseslerin ve bunların değişik şekillerinin kısa bir izahından sonra ısı tekniği bakımından yapılan incelemeler vasıtasıyla prosesler arasındaki farklar gösterilmiştir. Gelecekteki gelişmeler arasında bilhassa oksijen kullanılması ve sürekli proseslerin tatbikat sahasına konulması üzerinde durulmaktadır.

ZUSAMMENFASSUNG.-

Nach kurzer Darstellung der in Anwendung stehenden Standardverfahren und ihrer Abwandlungen wurden anhand waermetechnischer Betrachtungen Unterschiede zwischen den Verfahren aufgezeigt. Unter den zukiünftigen Entwicklungen wird vor allem auf die Verwendung von Sauerstoff und die Einführung kontinuierlicher Verfahren ergegangen.

Yaklaşık 6 milyon ton olan yıllık dünya bakır istihsalinin % 60 kadarı cevherden, geri kalan kısmı ise hurda materyalin işlenmesiyle elde edilir. Cevher işlendiği hallerden % 75 den fazlasında sülfürlü flotasyon konsentratları kullanılır.

Bu işlem için geliştirilen standart prosesler ileri bir teknik seviyeye erişmiştir. Böyle bir durum, günlük problemler ve geliştirme çalışmalarının detaylı incelenmesi dışında, geliştirilmekte olan yolun doğru yol olup olmadığı yahut yakın veya uzakça bir gelecekte başka proses veya çalışma şekillerinin daha iyi ve daha ümit verici olup olmayacağı hakkındaki bir sorunun dikkate alınmamasına sebebiyet verir. Bu tip sorular üzerine vaktinde düşünülmesi zorunludur.

Bu sebeple ergitme metalürjisi yoluyla bakır istihsalı hakkındaki proseslerin geniş ve mümkün olduğu kadar tam, bir toplu bakıştan, sarf-ı nazar edilmiştir. Bundan ziyade, aşağıdaki düşünceler, bu alanda bilhassa önemli ve çekici görülen bazı soru ve prob-

lemlere işaret etmek amacıyla zikredilmektedir.

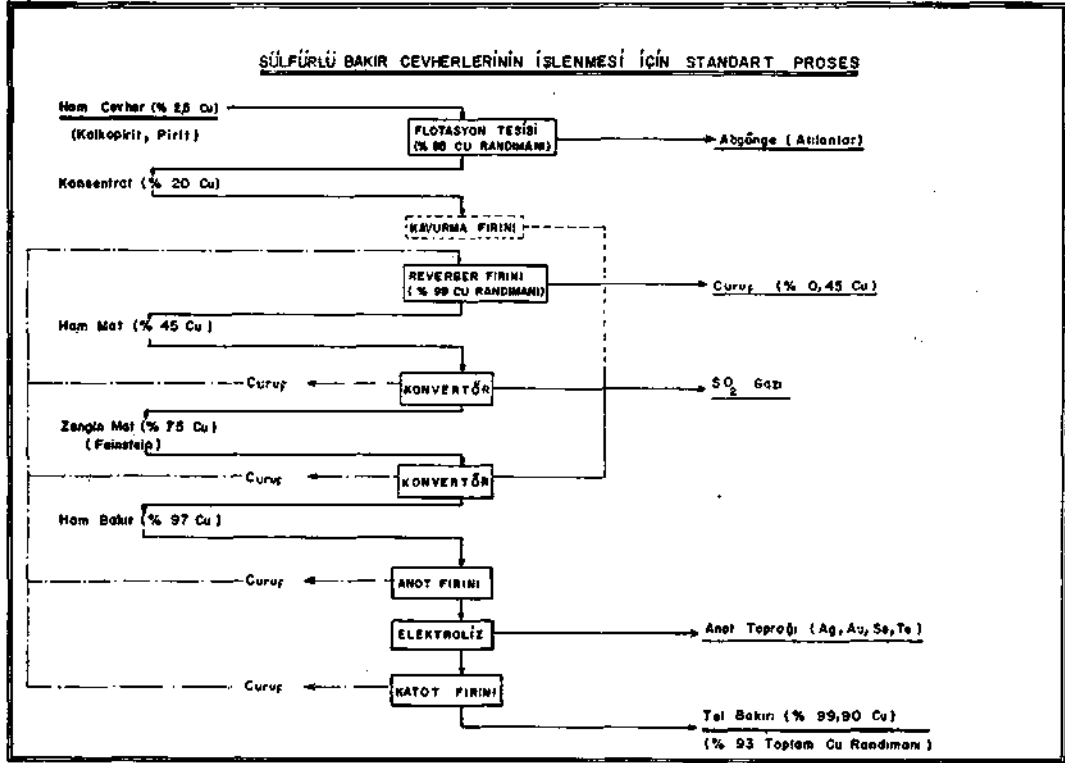
Standart prosesler

İlk olarak standart prosesler ana hatlarıyla gözden geçirilsin: Cevher zenginleştirme sonucu elde edilen konsentratlar muhtevalarındaki en önemli bakır minerali kalkopirit olmak üzere mühim olarak aşağı yukarı % 15-40 Cu; % 10 - 35 Fe; %20 - 40 S ihtiva ederler. Gang elemanı olarak bulunan silis çoğunlukla % 2 den daha küçük miktarlarda bulunur. Hali hazır en önemli proses bilindiği gibi konsentratların, bir kaç kademede % 40 - 70 Cu; % 30 - 8 Fe; % 20 - 25 S ; % 3 ün altında O ve çeşitli yan karışımları ihtiva eden bir bakır matın ergitilmesi vasıtasıyla olur. Bu mat arkasından konvertörlerde ham bakıra işlenir. Lüzumu halinde S miktarını azaltmak için ergitme prosesinin önüne ibir kavurma ameliyesi konulur. Ham bakırın rafinasyonu, yani belli bileşim ve özellikle satılabilir bir bakır elde edilmesi için diğer yan karışımların ayrılması veya bunların azaltılması, ergitilmiş durumda ve elektroliz yoluyla olur. Şekil 1 reverber finni - konvertör kombinasyonu olarak bu standart prosesin semasını göstermektedir.

Bunun yanı sıra bakır matım otojen olarak uçuş dengesi esnasında ergitme esasına dayanan (autogènes Schwebeschmelzen) iki

*) O. Prof. Dr. - Ing.
Bergakademie Clausthal - TH -
Maden İzabe ve Elektrometalurji Enstitüsü Direktörü
Hamburg'da 25.6.1966 tarihinde Gesellschaft Deutscher Metallhütten - und Bergleute e.V. Genel Kongresinde verilen tebliğ.

**) Dr. Müh.; Maden İzabe Yük. Müh.

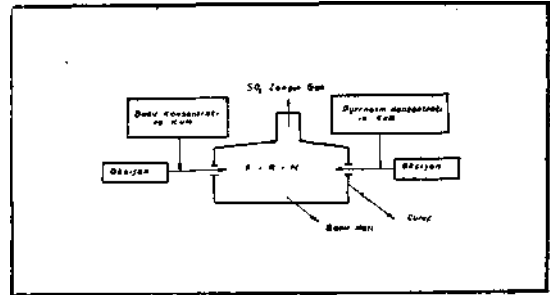


Şekil 1: Sülfürlü bakır konsentratlarının ergitilmesi için standart proses

proses bilhassa ilginçtir: Inco [1]*) tarafından 1950 lerden beri tatbik edilen ve saf oksijenle çalışan proses Şekil 2 de verilmiştir.

Bir reverber fırınına, cüruf teşekkülü için lüzumlu kumla birlikte kalkopirit konsentratları teknik saflıkta oksijen ile yatay olarak yerleştirilmiş brülörlerden üflenir. Reaksiyonlar yatay gaz akımı içerisinde havada uçuş esnasında vuku bulur. Başlangıçtaki ilk deneme safhasında % 58 Cu ve % 2 Ni ihtiva eden mat (0,9 Cu ve % 0,15 Ni ihtiva eden zengin bir cüruf) istihsal edilmiş, ve sonradan endüstriyel tatbikatta cüruftaki metal kayıpları yüzünden mattaki Cu tenörü % 45 e düşürülmüştür. Mattaki bahsi geçen bakır tenorunu tutturmak ve cürufu fakirleştirmek maksadıyla, fırının cüruf alınan başı tarafındaki iki brülör vasıtasıyla belli zaman aralıklarında metal bakımından fakir bir pyrrhotin konsentratı üflenmekte ve bu arada, teşekkül eden FeS cüruftaki Cu-sülfürlerini yıkayarak mattaki konsentratın mütevellit yüksek bakır tenorunu düşürmektedir. Husule gelen son cüruf aşağı yukarı % 0,55 Cu ihtiva etmekte ve atıl-

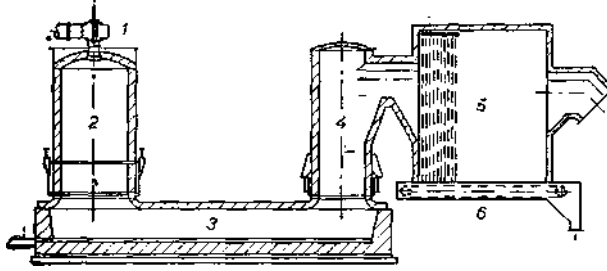
maktadır. Fırın baca gazları % 80 SO₂ den ibaret olup, sıvı kükürtdioksit haline getirilir. Beher ton bakır konsentratı için takriben 240 Kg oksijene ihtiyaç olmaktadır. Prosesin ergitme gücü, normal reverber ergitme gücünün en az iki katı değerindedir. Bu prosesin kullanılma sahasını daraltan sebep olarak, brülörlerin yatay bir durumda yerleştirilmesi sonucu, bakır matının cüruf içerisinde geçerek aynışmasma tesir eden kötü şartlar yüzünden, cürufun fakirleştirilmesi için b?hsi seçen tedbirlerin lüzumlu olması, gösterilebilir.



Şekil 2: Bakır konsentratlarının oksijen ile otojen ergitilmesine ait Inco prosesi (Şematik olarak [1a]'ya göre)

*) Köşeli parantez içindeki rakamlar, yazının sonunda verilen referansları göstermektedir.

Diğer otojen, yani ısı tekniği bakımından kendi kendisine yeterli, ergitme prosesinde önceden ısıtılmış hava kullanılmakta olup, Outokumpu Oy [2] firması tarafından tatbik safhasına konulmuştur. (Şekil 3)



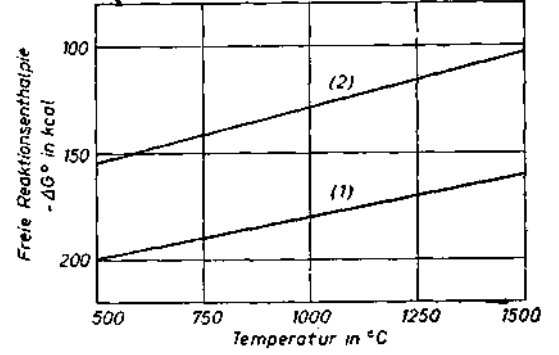
Şekil 3: Bakır konsentratlarının önceden ısıtılmış hava ile otojen ergitilmesine ait Outokumpu prosesi (Şematik olarak [2 a]'ya göre/)

Kurutulmuş kaonsentratlar, cüruf için lüzumlu ilave maddeler ve 550°C civarına kadar ısıtılmış hava, merkezî olarak yerleştirilmiş bir brülör vasıtasıyla 3,5 metre çapında, 7,8 m yüksekliğinde bir şafta gönderilir ve reaksiyonlar burada vuku bulurlar. Teşekkül eden mat ve cüruf gazla beraber ergitme şaftının altında bulunan bir ayrışma fırınına iletilir ve burada ayrışırlar, fakat elverişsiz ayrışma şartları yüzünden teşekkül eden cüruf zengindir. Dolayısıyla bu cürufün de ayrıca bir muameleye tabi tutulması gerekmektedir. Baca gazı % 17 SO₂ ihtiva eder ve buhar elde edilmesi ile havanın ısıtılması için kullanılır, müteakiben sülfürik asit istihsaline girer. Proses normal bir reverber fırını ergitilmesininkine eşit bir ergitme gücüne sahip olup, Harjavalta'da ve Japonya'da bir fabrikada tatbik edilmektedir.

Metalurjik olaylar

Bütün proseslerdeki metalurjik olaylar, bakırlı maddelerin demir ve kükürdünün oksijen vasıtasıyla ayrılmasını ön gören progressif bir oksidasyon ve desülfürizasyonuna dayanır [31]. Kükürt SO₂ olarak baca gazına kaçarırken, demir cürufa geçirilir. Cu-Fe-S-O-Si (cüruf yapıcı olarak) sistemi içerisindeki bu olayların müsebbibi, oksijenin demir ve kükürde karşı, bakıra nazaran, çok daha büyük olan afinitesi yüzünden vuku bulan reaksiyonlardır. Şekil 4 de bahsi geçen reaksiyonlar standart şartlar altındaki daki A G₀ değerleri olarak verilmektedir ki, bundan da FeSoksi-

dasyonunun Cu₂S oksidasyonuna nazaran çok daha önce cereyan etmesi gerektiği anlaşılır.*)



Şekil 4: (1) $2 \text{FeS} + 3 \text{O}_2 + \text{SiO}_2 = 2 \text{FeO} + \text{SiO}_2 + 2 \text{SO}_2$
(2) $2 \text{Cu}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 + \text{SiO}_2 = 2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + 2 \text{SO}_2$

reaksiyonlarının serbest reaksiyon entalpileri

Bu arada metalurjik bakımdan, anılan reaksiyonların kısmen önceden yapılmış bir kavurmada, bütünüyle bir ergitme ameliyesinde, veya uçuş dengesi halinde ergitme yahut konvertör prosesinde vuku bulmaları tamamen önemsizdir. Sonuç her durumda da, demirin tamamen ayrılmasından sonra, genellikle Cu₂S den müteşekkil bir bakır matı ve yanı sıra silikatlı demiroksit cürufı ile SO₂ ihtiva eden baca gazından ibarettir. Ergimiş fazlar olarak mat ve cürufun ayrışması, sistemdeki geniş karışım kesintisi ve farklı özgül ağırlıklar sebebiyledir. Zengin Mat (Feinstein) müteakiben konvertörlerde işlenir ve CijS'ün oksidasyonu ile ham bakır ile SO₂ gazı teşekkül eder.

Bu meyanda mat ergitmesindeki cüruflara kısaca temas edelim: Bu cüruflar genellikle FeS'ün oksidasyonundan meydana gelen demir oksitleri ihtiva etmelidirler ve tabiatıyla

ham maddelerdeki gang elemanları olan Al₂O₃, CaO, MgO ve ayrıca da finn cidarlarından çözülen ateşe dayanıklı oksitleri kapsarlar. Cüruf teşekkülü için ilave edilen SiO₂ lik planda demir oksitlerinin ergitilmesini sağlar ki, FeO-Fe₂O₃-SiO₂ diyagramına göre alçak derecede ergiyen cüruflar elde edilebilir. Bahsi geçen diğer elemanlar cüruf sıcaklığında ikinci bir düşüş sağlarlar. Cüruf teşekkülü için ilave edilen, kısmen çok yüksek miktar-

* Cu S oksidasyonunun formülasyonunda bakır silikat teşekkülü sadece formai sebeplerden kabul edilmiştir.

lardaki SiO₂ katkı/>maddeleri, cevher zenginleştiricinin mümkün olduğu kadar saf ve az SiO₂ ihtiva eden konsentratlar istihali hususundaki başarılı çalışmasıyla bir nevi çatışma durumu arzeder.

Isı tekniği bakımından mülahazalar

Bahsi geçen prosesler metalurjik bakımdan aynı ana prensiplere dayandırılabilirse de, ısı tekniği bakımından bir incelemede neticeye tesir edecek derecede büyük farklar ortaya çıkar. Ergitme ameliyesini otojen, yani ilave yakıtlar kullanmadan, yapabilmek fikri eski zamanlardan beri bilinmektedir [4] ve bu, umumiyetle ana mineral olarak kalkopirit ve demir taşıyan yan mineral olarak prit ihtiva eden ve bir ısıtma esnasında her ikisi de önce bir S- atomunu serbest bırakan ve bir oksidasyon esnasında bu kükürdün yanısıra FeS'ü SO₂ gazı ve demir oksit cürufu haline dönüştüren, sülfürlü konsentratların bileşimlerinin incelenmesinin zaruri bir sonucu olarak ortaya çıkar.

Tablo 1

Yanma ısıları

C*) → CO	1840 Kcal/Kg Oksijen
C*) → CO ₂	3030 " "
S → SO ₂	2220 " "
FeS → 2 FeO. SiO ₂ +SO ₂	2700 " "
Cu ₂ S → Cu+SO ₂	1640 " "

*) C Glanzkömür olarak

Tablo 1 de verilen ve mukayese kolaylığı bakımından 1 Kg Oksijene dayatılan yanma ısıları gösterir ki, S ve FeS yakıt olarak, konvansiyonel yakıt olan kömürle aynı ısı tonlarına sahiptirler. Böyle bir karşılaştırma tek basma fazla bir şey belirtmediğinden bir "Normal" konsentrat için önceden yapılan kavurmayı müteakip konvansiyonel reverber fırını ergitmesi, Cutokumpu prosesi ve Inco prosesine kadar dayanan ısısal hesaplama ve incelemeler yapılmıştır. Bu ısısal incelemeler için piyasadaki konsentratların ortalama değerlerine yakın olan % 20 Cu; % 32 Fe; % 37 S; ve % 11 gang elemanları ihtiva eden bir bileşim "Normal" kömüre analog olarak "Normal" konsentratın bileşimi olarak kabul edilmiştir.

Bu üç prosesi birbiriyle mukayese edebilmek gayesiyle, Tablo 2 de, bahsi geçen "Normal" konsentrat için, % 40 Fe, % 30 SiO₂ ihtiva eden bir cüruf ve hepsi için 1300°C alınarak, kısmen literatür değerleri yardımıyla ve

kısmen şahsi hesaplamalar neticesi ısı bilanları ve tanıma rakamları elde edilmiştir. Ergitilen matların birbirinden pek farklı olan bileşimleri, proseslerin teknik şartlarını nazarı itibare almakta, ve bundan sonraki mülahazalarla sebeplerini bulmaktadır.

Tablo 2

% 20 Cu; % 32 Fe; % 37 S ihtiva eden bir "Normal" Bakır Konsentratın Mat ergitmesindeki ısı bilanlarının mukayesesi

	Reverber Fırını (Kavurmuş maddede)	Outokumpu Prosesi (Önceden ısıtılmış hava)	Inco Prosesi (Oksijen)
Mat (% olarak)	45 Cu 29 Fe 24 S	70 Cu 8 Fe 22 S	60 Cu 15 Fe 23 S
Giren ısılar (% olarak)			
Yakıt (Kömür)	81	—	—
Isıtılmış hava	7	18	—
Kimyasal ısılar	—	82	96
Giren maddelerin hissedilir ısısı	12	—	4
Çıkan ısılar (% olarak)			
Mat ve cürufun ısı muhtevası	30	32	57
Cidar kayıpları	15	10	26
Baca gazı kayıpları	49*)	58*)	17*)
Kimyasal ısılar	6	—	—
Isı Harcamaları			
10 ⁶ Kcal/Matta Ton Cu	6,0	5,0	4,0
10 ⁶ Kcal/ Ton Konsentrat	1,2	1,0	0,8
Net reaksiyon ısıları			
10 ⁶ Kcal/Ton Konsentrat	0,63**)	0,85	0,8
Isı açığı			
Ne ile kapatıldığı	Kömür	Önceden ısıtılan hava	yok

*) Baca gazından faydalanma nazarı itibare alınmadan

**) Sadece kısmen giren ısılar kısmında bulunmaktadır

İlk olarak, bilhassa her bir ısı bölümünün büyüklüğünü kaba rakamlarla göstermesi bakımından, ısı bilanları incelenmelidir. Prosesler arasındaki farklı çalışma şekilleri dolayısıyla inhiraf ve saplamaların tabiiyle husule geleceği kendiliğinden anlaşılmalıdır. Önceden yapılmış bir kavurmayı takip eden bir reverber fırını ergitmesinde [5], S ve FeS'ün oksidasyonu az veya çok kavurma esnasında vuku bulunduğundan, tabiiyle ısı açığı aşağı yukarı sadece tamamen kömür ile ve kömürün yakılması için lüzumlu havanın önceden ısıtılmasıyla kapatılır. Mat ve cürufun his-

sedilir ısıları yanında çıkan ısılar kısmı baca gazı kayıplarının tuttuğu büyük yekûn ile kendisini belirtmektedir ki, baca gazından istifade edilmesi hususu bütün bu bilanlarda hesaplamalara dahil edilmemiştir.

Otojen Outokumpu prosesinde giren ısıların asıl kısmı net miktarlar olarak S ve FeS'ün oksidasyonundan doğan kimyasal ısılarla sağlanmakta ve ısı bilanı havanın takriben 550°C civarında önceden ısıtılmasıyla dengelenmektedir. Çıkan ısıların yandan fazlasını baca gazı kayıpları teşkil etmektedir. Her ne kadar burada literatürden [6] alındığı şekilde gösterilen Outokumpu bilanı küçük bir tamamlamaya ihtiyaç gösterirse de bunun ile prosesin değeri hiç bir şekilde azalmaz. Zira bu proses aslında tam manasıyla otojen olmayıp (Şahsi hesaplamalara göre % 10 civarında ısı vermesi gereken) küçük bir miktar yakıt kullanılmadan çalışmamaktadır.

Inco prosesinde ise [7] giren ısılar aynı şekilde kimyasal ısılar vasıtasıyla temin edilmektedir, çıkan ısıların dağılışı ise tamamiyle başkadır. Küçük miktarda başka maddeler ihtiva eden teknik saflıkta oksijen kullanıldığında, baca gazlarının miktarı tesirli bir şekilde azalır ve baca gazı kayıpları pek küçülür. Böylece diğer çıkan ısı postalarının yüzde olarak hisseleri tabiiyle yükselirler.

Bu bilanlardan çıkarılan ısı tanıtma rakamlarının mukayesesi ilginçtir. Kcal olarak toplam ısı harcamaları - veya giren, dolayısıyla çıkan ısıların toplamı-, matlardaki bakır yüzdeleri farklı olduğundan, önce mattaki ton bakır muhtevasına tekabül ettirilmektedir. 6,0X10⁶ dan 4,0X10⁶ kcal civarındaki değerlerin mukayesesi dikkate değer farklarla

en iyi neticeyi Inco prosesi için vermektedir. "Normal" konsentrata tekabül ettirildiğinde bahsi geçen değerler 1,2 ile 0,8X10⁶ Kcal arasında neticeler verirler. Netto reaksiyon ısıları denilen tanıtma rakamından Bryk'e [6] göre, endoterm ısılar nazarı itibare alınarak, S ve FeS'ün oksidasyon ısıları ile cüruf teşekkül ısının toplamı anlaşılmalıdır. Her ton konsentrat için reverber fırınında gösterilen 0,63X10⁶ değerinin büyük kısmı kavurma esnasında husule gelirken, diğer her iki otojen prosesinde bu değer "yakıt ısı" olarak tümüyle ergitme prosesine giren ısı olarak faydalı olmaktadır. Asıl toplam ısı ile bu net reaksiyon ısıları arasındaki fark, prosese başka kaynaklardan elde edilen enerji olarak sokulmak zorundadır ki, bu iş reverber fırınında mesela kömür ve Outokumpu prosesinde baca gazlarından istifade ile havanın önceden ısıtılmasıyla karşılanırken Inco prosesinde saf oksijen kullanılması sebebiyle baca gazı kayıplarının az oluşu yüzünden, ısı açığı bulunmamaktadır.

Isısal tanıtma rakamlarının, normal konsentrat ergitmesinde; net reaksiyon ısıları, efektif ısı değerleri ve cidar kayıpları yardımıyla Tablo 3 te gösterildiği şekilde belirtilmesi ile bu durumlar çok daha sarıh olarak ortaya çıkar.

Efektif ısı değeri, konvensiyonel yakıtların hesaplanmasındaki şekilde, net reaksiyon ısından, mat, cüruf ve SO₂ gazının hissedilir ısılarının çıkarılmasından geri kalan miktar olarak tarif edilmiştir. Saf oksijen kullanıldığında, baca gazı kayıpları sadece SO₂ gazının hissedilir ısından ibarettir. Ton konsentrat olarak verilen cidar kayıpları takribi

T a b l o 3

% 20 Cu; % 32 Fe; % 37 S ihtiva eden bir "Normal" bakır konsentratların otojen ergitmesine dair ısısal tanıtma rakamları

%Cu	%Fe	%S	Net Reaksiyon ısısı		Efektif ısı değeri liOOJc		Cidar kayıpları (kabaca)		
			Kcal/t	Kons.	Kcal/t	Kons.	Fırın	Kcal/t	Kons
45	29	24	0,63	. 10 ⁶	0,19	. 10 ⁶	Reverber kavrulmuş materyal	0,18	. 10 ⁶
60	16	..*	0,79	. 10 ⁶	0,28	. 10 ⁶	Inco	0,16	. 10 ⁶
70	a	22	0,85	. 10 ⁶	0,32	. 10 ⁶	Outokumpu	0,10	. 10 ⁶
Ham bakır			0,99	. 10 ⁶	0,42	. 10 ⁶			

Net reaksiyon ısısı: Cüruf teşekkül ısısı, Kükürt ve FeS ün net oksidasyon ısıları toplamı
Efektif ısı değeri: Mat, cüruf ve SO₂ gazının ısı muhtevalarının net reaksiyon ısından çıkarılmasından sonra kalan değer

dayanak değerleridir. Burada da Outokumpu prosesi için ortaya çıkan değer biraz çok küçük bulunmaktadır. Bu üç tanıma rakamının incelenmesinden enteresan sonuçlar çıkarılır: Net reaksiyon ısı, mattaki yükselen Cutenörü ile artmaktadır; yani daha fazla FeS oksidasyona uğratılmak zorundadır. Extrem hal ham bakırın teşekkül etmesiyle kendisini gösterir. Aynı şekilde efektif ısı değeri, yani buraya kadar kullanılmış bulunan hissedilir ısılardan başka, cidar kayıpları, ibaca gazındaki N_2 balastı gibi diğer ısı harcamalarını da kapamak zorunda olan ısı miktarı da yükselir. Saf oksijen ile otojen ergitme durumu için, düşünülen şartlar altında, efektif ısı değeri ile cidar kayıplarının mukayesesinden, % 45 Cu ihtiva eden bir matın rahatlıkla ergitilmesi gerektiği anlaşılır. Bu ise tamamen pratikteki tecrübelere dayanmaktadır.

Doğrudan doğruya ham bakıra kadar giden bir ergitme için, bulunan değerler daha değişik ve bilhassa enterasan sonuçlara varılmasını sağlar: Ton konsentrat basma takriben $0,42 \times 10^6$ Kcal ısı değeri ve ortalama $0,17 \times 10^6$ Kcal cidar kayıpları hesaplandığında ortalama $0,25 \times 10^6$ Kcal. lik bir ısı fazlası kalmaktadır. Bu ısı fazlasının kullanılacağı yer olarak iki extrem durum incelenebilir.: Ya bu fazla miktar N_2 balastı için kullanılır, yani saf oksijen ile değil de oksijence zenginleştirilmiş hava veyahut ta önceden ısıtılmış hava ile çalışılabilir. Takribi olarak, bu fazlalığın, havanın % 40 civarında oksijen ihtiva edecek kadar zenginleştirilmesi veya $600^\circ C$ civarına ısıtılması için kullanılarak, böylece soğuk maddelerden müteşekkil hu "normal" konsentratın otojen olarak ergitilmesini mümkün kılacağı sonucuna varılır.

Diğer imkân ise saf oksijenle çalışılmasıdır; ısı fazlası temperaturün mühim miktarda yükselmesine sebebiyet verir. Temperaturler şimdikinden bir kaç yüz derece daha yüksek olacaktır.

Bu husus ise diğer yandan az sayılmıyacak kadar büyük S-buhan ihtiva edecek olan baca gazının bileşimi üzerinde ve cüruf ergitme tekniğinde yan maddelerin hareket tarzlarında yepyeni görüşlere götürür.

Bu mülahazalar göstermektedir ki, bunlarla metalürjik reaksiyonların gidişinde ve proses idaresinde, şimdiye kadarki standart proseslerdekinden tamamen ayrılan yeni imkanlar ortaya çıkmaktadır. Yukarıdaki fikirlerin, Rusya'da geliştirilen siklon-ergitme pro-

sesi [8] için büyük önemi bulunduğu da bu fırsatla hatırlatılmış olmaktadır.

Gelişme temayülleri

Bu izahatlardan sonra genel gelişme temayüllerinin takriben şu şekilde olacağı anlaşılır [9]:

1. Otojen ergitme proseslerinin gelişme ve uygulanması
2. Ergitme ve istihsal gücü daha yüksek olan daha küçük birimlere (ergitme cihazlarına) geçiş
3. Proseslerin sürekli çalıştırılan şekillerine geçiş.

Bahsi geçen gayretler az veya çok birbirlerine tabi veya birbirlerine zıt tesirlidirler.

Bu gelişme bir taraftan normal reverber fırını ergitmesinin oksijen kullanılarak daha verimli bir hale gelmesine ve konvertör prosesinin de aym şekilde oksijenle veya sürekli olarak çalışmasına etken olmuştur.

Reverber fırınında amerikan patentlerine göre [10] oksijen veya oksijen zenginleştirilmiş hava dikey olarak yukardan fırın yan tarafından kenarlara yığılmış olan şarj veya ergimiş maddeler üzerine borular vasıtasıyla basınçlı olarak gönderilir (üflenir). Inco [11] epeyi zamandan beri Cu ihtiva eden Ni konsentratlarını brülörlerin altında yatay olarak firma sürülen üfleme borularıyla oksijen ilavesiyle işlemektedir.*)

Yan taraftaki üfleme delikleri (Düsen) vasıtasıyla oksijen zenginleştirilmiş hava ile konvertörlerde yapılan çalışmalar hakkında, bununla charge zamanlarının kısaltılması, hava istifade randımanının yükseltilmesi ve baca gazındaki SO_2 konsantrasyonunun artması gibi neticelerin elde edildiği belirtilmekle yetinilecektir.**)

Buna rağmen oksijence zenginleştirilmiş hava ile yapılan bir çalışma şekli başarılı bir şekilde ve genel olarak tatbik sahasına intikal etmemiştir.

*) Brittingham'ın [12] sonradan ele geçen bir teklifine göre bakır konsentratı Outokumpu prosesine benzer bir reaksiyon şaftında % 79,85 Cu ihtiva eden bir mat ve ayrışma fırınının üzerinde bulunan ikinci bir reaksiyon şaftından da pirit üfleme suretiyle çok az bakır (% 0,1 Cu) ihtiva eden bir cüruf şeklinde işlenebilecektir. Belli bir konsentrat için bu proses otojen olarak veya havanın önceden pek az ısıtılmasıyla çalışabilecektir.

**) Bak keza Dr. Emicke'nin 25.6.66 tarihinde Hamburg'da GDMB genel kurul toplantısında verdiği tebliğ

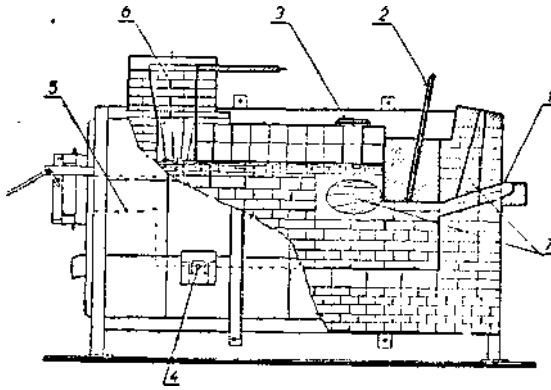
Rusların, ıbu meyanda bilhassa Diomidovskij'nin [13] ve çeklerden Sehnalek ve arkadaşlarının [14], sürekli ıbir konvertör prosesi üzerindeki çalışmaları pek enteresan ve önemli bir gelişmedir. Bu çalışmada takriben % 40 Cu ihtiva eden bir mat fırına verilip sürekli olarak ham bakır ve cürufa işlenmektedir. Fırın içerisinde taban fazı olarak bakır, onun üstünde belli bileşimde bir mat ve en üstteki tabaka olarak da cüruf y.anyana bulunmaktadır. Reaksiyon şartları altında demir ve bakır sülfürün oksidasyonlarını gösteren reaksiyonların reaksiyon entalpilerinin birbirine eşit olması ana gerekçesine dayanan termodinamik incelemelerden bakır ve cüruf ile denge halinde bulunan bakır matının bileşimi hesaplanabilir. Bu hesaplamalardan ve daha önce standart şartlar altındaki reaksiyon entalpileri üzerinde yapılmış olan incelemelerden, böyle bir mat içindeki Fe miktarının pek cüzi olduğu sonucu çıkarılır. Sehnalek tarafından yapılan bu tip termodinamik hesaplar binde birkaç civarında bir değer vermiştir ki, bundan da matın pratik olarak demirden arı olması gerektiği anlaşılır. Ayrıca özgül ağırlıklar arasındaki münasebetler, metal-mat ve cüruf fazlarının sistemdeki karışım kesintisine göre teknik şartlarda da ayrışmalarının temini yönünden bir mânâyı haizdirler. Teknik şartlarda en az bir birim özgül ağırlık farkının bulunmasının lüzumlu ve yeterli olması gerektiğinden hareketle, bakır için tak-

riben 7,8; mat (feinstein) için 5,2 ve cüruf için 3,5 civarında değerler ortaya çıkarsa bu istek yerine getirilmiş olur. Şekil 5 te Sehnalek'in bakır matını sürekli bir şekilde işleyen 2,0X0,6X0,68 m ebadlarında olan ve günde % 40 Cu ihtiva eden 6-7 ton mat işleyen deney fırını gösterilmiştir. Fırın asıl üfleme, cüruf teşekkül ve ayrışma bölümleri ile belirtilmektedir. Üç boru vasıtasıyla üflenen hava 6 atü basınçlıdır. Deneyler başanlı olmuş ve metahırjik görüşlerin genel olarak doğruluğunu ispatlamıştır.

Bu deneylerden, Japonya'daki konvertör içerisinde bakır konsentratlarının direkt olarak ham bakıra ergitilme çalışmaları da bu mülahazalarda göz önünde tutulduğunda, çok daha ileri giden gelişme imkânları ortaya çıkmaktadır. Hitachi Prosesi [15] adı altında tanınan bu çalışma şeklinde konvertöre başlangıçta şaft fırınında ergitilmiş mat verilmekte ve bir kaygan zemin vasıtasıyla ölçülü miktarlarda konsentrat ilave edilmektedir. Yatay trommel konvertörlerde % 35 oksijene kadar zenginleştirilmiş havayla çalışılmakta ve birbirini takiben konsentrat ve SiO₂ ilavesiyle matın tenörü % 75 e çıkarılmaktadır. Konsentrat ilave edilen bu periyodun bitiminden sonra, bilinen şekilde ve % 23 oksijene zenginleştirilmiş hava ile bakıra çalışılmaktadır.

Bu proses, fikirler zincirine yerleştirilirse: Oksijen ile havada denge durumunda eritme (Inco prosesi) - reverber fırınında borular vasıtasıyla ilave oksijenle eritme - oksijenle zenginleştirilmiş hava ile çalışan konvertör - borular vasıtasıyla hava ile sürekli bir şekilde mat işlenmesi ve nihayet oksijenle zenginleştirilmiş hava ile konvertörlerde konsentrat işlenmesi (Hitachi Prosesi) ; görülür ki konvertörlerdeki bu çalışma şekli metahırjik ve teknolojik gelişmenin bitmiş olduğunu henüz belirtmemiş ve Japon'lann yaptığı bu çalışmalar daha tam konsequenzi getirememiştir.

Bahusus bu durum takriben aşağıda belirtilen bir çalışma şekline götürebilir: Sabit bir fırın içinde borular vasıtasıyla hava ile bakır matının sürekli olarak işlenmesi, oksijen veya oksijen zenginleştirilmiş havanın boru tekniği ile kullanılmasıyla sülfürlü konsentratların bir hamlede ham bakıra işlenebileceğine işaret eder. Konsentrat ilavesi ve oksijen miktarı öyle ayarlanmalıdır ki demirin yanısıra, verilen konsentratdaki Cu₂S muh-

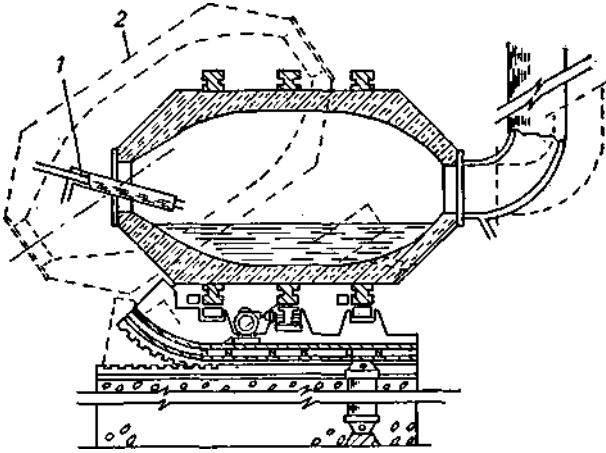


Şekil 5: Bakır matının sürekli bir şekilde işlendiği deney fırını (Şematik olarak [14]'e göre)

1. Mat girişi; 2. Hava borusu; 3. SiO₂ ilavesi
4. Bakır çıkışı; 5. Cüruf çıkışı; 6. Baca girişi
7. İlave brülör

tevası da ham bakıra oksitlensin. Fırının dolurulması kenardan tavan yoluyla olabilir, şöyle ki, şarj tabii yığılma açısı altında kenarlara yerleşerek fırın tuğlalarını korusun. Mümkün olduğu takdirde böyle bir fırında, boruların bulunduğu ergitme bölgesinin yanında, ergimiş fazların ayrılmasına yarayan bir bölge de bulunmalıdır. Yüksek SO_2 ihtiva eden baca gazları bilinen şekilde işlenebilecektir.

Benzer fikirleri belirtmek bakımından şekil 6 da Inco'nun [16] bir patentinden alınan, normal olarak Ni sülfür materyalini oksijen ile nikelleyen, fakat patentte de bilhassa belirtildiği üzere, bakır konsentratları ve matın da direkt bakıra işlenebileceği fırın gösterilmiştir: Sabit bir fırın metalurjik bakımdan daha uygun olacaktır ve gösterilen gelişme temayüllerini yani otojen ergitmeyi, daha küçük fakat daha güçlü birimler ve sürekli çalışma şekli açısından daha iyi gerçekleştirebilecektir.



Şekil 6: Nikel-Bakır sülfür materyalinin oksijenle işlendiği Inco fırını (Şematik olarak [16]'ya göre)

1. Boru; 2. Baca girişi; 3. Eğilmiş durumdaki fırın

Böyle bir proses için bir sürü metalurjik problem ve teknolojik sorunların incelenmesi ve çözülmesi gerekmektedir. Çok taraflı olan metalurjik problemlerden bir kısmı alınır: Ehemmiyetli denecek derecede yüksek tem-

peratürlerde bakır-mat-curuf denge durumu sorunu; hangi cürufun hakikaten daha uygun olacağı sorunu. Konsentratlar nasıl olsa sadece az SiO_2 ihtiva ettiklerinden ve dolayısıyla bhusus ilave edilmeleri lüzumlu olduğundan, acaba zengin SiO_2 ihtiva eden cürufları terketmeği denememeli midir? Yüksek temperatürlerde böyle bir soru hakikaten sebep-siz değildir. Sonra yan elemanların durumları, bunların ayrılmaları ve yüksek temperatürlerde elde edilmeleri gibi mühim sorular ve nihayet oksijen üflenmesindeki kinetik olayların incelenmesi. Burada teknolojik sorulara teker teker işaret etmek dahi mümkün değildir.

Sonuç

Bu düşüncelere karşı, belki, böyle bir çalışma şeklinin standart proses olarak ekonomik olamayacağı ve sadece yüksek oksijen maliyeti yüzünden kendiliğinden reddedileceği söylenebilir. Fakat kim gelecek zaman için böyle bir tahmini kati olarak ileri sürebilir? Kim katiyetle biliyor ki, bir kaç sene sonra elektrik enerjisi ve oksijen fiyatı ne olacaktır? Ve hangi proses daha şanslıdır? Ama bir tek şey söylenebilir: güç bakımından intensif, sürekli çalıştırılabilen ve enerji bakımından iyi durumdakiler şanslı olacaktır.

Oksijen metalürjisinin tatbikatında en ilerlemiş olarak kabul edilebilecek Inco menşuplarının son zamanlardaki bir yayınları [17], bakır ve nikel metalürjisinde oksijen kullanılma imkanlarının daha uzun süre bitmemiş olduğunu ve dolayısıyla yeni ve önemli gelişmelerin beklenebileceğini söyleyerek kapatmaları katiben bir tesadüf değildir.

İlave edilmelidir ki, bu imkanları göstermek ve bunlardan istifade edebilmek için daha pek çok araştırma ve geliştirme çalışmalarının yapılması gerekmektedir.

Çevirenin Teşekkürü:

Bu yazının dilimize çevrilerek dergimizde yayınlamasına izin veren kıymetli hocamı O. Prof. Dr.-Ing. U. Kusmann'a Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhütten wesen dergisi yöneticilerine ve Dr. Riederer yayınevine teşekkür ederim.

REFERANSLAR

- [1] a) Staff of Inco; J. of Metals 7 (1955) S. 742
 b) Diamond; Min. Engr. 6 (1954) S. 361
 c) Anonim; Metal Industry 88 (1956) S. 493
 d) Saddington, R., W. Curlook ve P. Queneau; J. of Metals 18 (1966) S. 440
- [2] a) Benitez, F.; Eng. Min. J. 154 (1953) S. 76
 b) Bryk, P.; Erzmetall 4 (1951) S. 447
 c) Bryk, P.; Radex-Rdsch. 1952 H.1, S.7
 d) Bryk, P., J. Ryselin, J. Honkasalo ve R. Malmström; J. of Metals 10 (1958) S. 395
- [3] a) Schuhmann, R. Jr.; Trans AIME 188 (1950) S. 873
 b) Kuxmann, U.; Lueger'de Lexikon der Technik Bd. 5 Hiittentechnik Deutsche Verlags-Anstalt 1963, S. 343
- [4] a) Norman, T.E.; Eng. Min. J. 137 (1936) S. 499 ve 562
 b) Staff of Inco; J. of Metals 7 (1955) s. 742
 c) Bryk, P.; Radex-Rdsch. S. 7
- [5] a) Gmeiins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Baskı, Sistem Nr. 60, Kupfer, Teil A, Lief. 1, Veilag Chemie, Weinheim, 1955, S. 255
 b) O. Barth; P. Queneau'nun kitabında; Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt, Interscience Publishers New York London, 1961, S. 261
- c) Bor F.Y.; Diplomarbeit B.A. Clausthal-Techn. Hochschule- 1961
- [6] Bryk, P.; Radex-Rdsch. 1952, S.7
- [7] Staff of Inco; J. of Metals 7 (1955) S. 742
- [8] Onajew, I.A.; Neue Hütte 10 (1965) S. 210
- [9] Toguri, J. M.; N. J. Themelis ve P. H. Jennings; Can. Met. Quart. 3 (1964) July/Sept. S. 197
- [10] a) U.S. Patent 3.102.806
 b) U.S. Patent 3.222.162
- [11] Saddington, R., W. Curlook ve P. Queneau; J. of Metals 18 (1966) S. 440
- [12] Brittingham, G.J.; 8. Commonwealth Min. a. Met. Congress, Australia a. New Sealand 36, Techn. Session. Preprint Nr. 55
- [13] Shalgin, L. M. ve D.A. Diomidoykij; The soviet J. of Non Ferrous Metals 4 (1963) S. 18
- [14] Sehnalek, F.,J. Holecxy ve J. Schmiold; J. of Metals 16 (1964) S. 416
- [15] a) Tsurumoto, T.; J. of the Min. a. Met., Institute of Japan 75 (1959) Nr. 858, S. 1105
 b) Tsurumoto, T.; J. of Metals 13 (1961) S. 820
- [16] a) D A S 1.132.339
 b) Bak [11]