

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

84906

ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ ÇİNKO CEVHERİNDEN
ÇİNKO OKSİT ÜRETİMİ İÇİN
YENİ BİR METODUN TASARIMI

Kim. Müh. Sibel (Gürses) AKÇALI

F.B.E.Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

84906

Selahattin Gültekin

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Selahattin GÜLTEKİN

Prof. Dr. Hüseyin AVŞAR

Prof. Dr. Selahattin GÖKMEN

TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANLAMA MURAKKAZI

İSTANBUL, 1999

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. ÇİNKO METALİ	3
2.1 Çinko Metalinin Tanımı ve Özellikleri	3
2.1.1 Fiziksel özellikleri	3
2.1.2 Kimyasal özellikleri	5
2.2 Zn ve Safsızlıkları için Kullanılan Bazı Analiz Metotları	6
2.2.1 Kalitatif (nitel) analiz	6
2.2.2 Kantitatif (nicel) analiz	6
2.2.3 Metalik Zn' nun Saflığının Belirlenmesi	8
2.3 Zn' nun Tabiatta Bulunuşu	9
2.4 Sanayide Üretilen Bazı Zn Bileşikleri	11
2.4.1 Çinko asetat ($Zn(C_2H_3O_2)_2$)	11
2.4.2 Çinko borat ($3ZnO.2B_2O_3$)	12
2.4.3 Çinko karbonat ($ZnCO_3$)	12
2.4.4 Çinko siyanür ($Zn(CN)_2$)	12
2.4.5 Çinko format ($Zn(HCOO)_2.2H_2O$)	13
2.4.6 Çinko klorür ($ZnCl_2$)	13
2.4.7 Çinko bromür ($ZnBr_2$)	13
2.4.8 Çinko iyodür (ZnI_2)	14
2.4.9 Çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2$)	14
2.4.10 Çinko oksit (ZnO)	14
2.4.11 Çinko fosfit (Zn_3P_2)	15
2.4.12 Çinko silikatlar	15
2.4.13 Çinko sülfat ($ZnSO_4$)	15
2.4.14 Çinko sülfür (ZnS)	16
3. ÇİNKO METALURJİSİ	17
3.1 Yoğunlaştırma (konsantrasyon)	17
3.2 Kavurma ve Sinterleştirme	17
3.2.1 Kavurma	19
3.3 İndirgenme Prosesleri	21
3.3.1 Yatay imbik	22
3.3.2 Düşey (dıştan ısıtmalı) imbik	24
3.3.3 Elektrotermik proses	25
3.3.4 İmperyal eritme fırını (IEF)	28
3.3.5 Elektrolitik yöntemle Zn üretimi (Çinkur firmasının kullandığı yöntem)	28
4. ÇİNKO OKSİT	33

4.1	Çinko Oksidin Tanımı ve Özellikleri.....	33
4.1.1	Fiziksel özellikleri	34
4.1.2	Kimyasal özellikleri.....	35
4.2	ZnO' in Kullanım Alanları.....	37
4.2.1	Lastik endüstrisi.....	37
4.2.2	Koruyucu ve dekoratif kaplamalar	39
4.2.3	Seramik ve cam	40
4.2.4	Tekstil	41
4.2.5	Diğer alanlar	42
5.	ZnO ÜRETİM PROSESLERİ.....	44
5.1	Amerikan Prosesi.....	44
5.1.1	Izgaralı fırın.....	45
5.1.2	Eastern Wetherill fırını	46
5.1.3	Western Wetherill fırını	46
5.1.4	Hareketli izgaralı fırınlar.....	48
5.1.5	Döner fırın.....	49
5.2	Fransız Prosesi (İndirekt Yöntem).....	50
5.3	Fransız Prosesi Yöntemi ile ZnO Üretimi.....	51
5.3.1	Prosesin tanımı	51
5.3.1.1	Fırın.....	53
5.3.1.2	Düsey ve yatay bacalarda oksidasyon ve ürün tipleri.....	53
5.3.1.3	Filtreler.....	54
5.3.1.4	Paketleme	54
5.3.1.5	Diğer işlemler	55
6.	ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ Zn CEVHERİNDEN ZnO ÜRETİMİ İÇİN YENİ BİR METODUN TASARIMI	56
6.1	Kurulması Düşünülen Prosesin Amacı	56
6.2	Önerilen Üretim Metodu.....	57
6.2.1	Üretim için gerekli hammadde ve yardımcı maddeler.....	57
6.2.2	Eritme için seçilen fırın tipi.....	58
6.3	Üretim	59
6.4	Tasarlanan Proses Ait Termodinamik Hesaplamalar.....	67
6.4.1	İlgili reaksiyonların oluşum ısılarının hesaplanması	67
6.4.1.1	%22 Zn' lik cevherden %65 Zn' lik Kalsin elde edilmesi	67
6.4.1.2	%65 Zn' lik Kalsin' den Amerikan Prosesi ile %99' luk ZnO elde edilmesi	69
6.5	Çalışma Sıcaklıkları için Reaksiyon Isılarının Hesaplanması.....	70
6.6	Proseste Kullanılan Fırınlardaki Reaksiyonların Sıcaklık Koşulları.....	72
6.7	Reaksiyon Kinetiği İncelemeleri	73
6.7.1	Reaksiyon hız ifadesinin türetilmesi.....	74
6.7.1.1	Reaksiyon hız sabiti ifadesinin türetilmesi	75
6.7.1.2	Reaksiyon hız sabitinin sayısal değerinin hesaplanması	77
6.8	Reaksiyonun Derecesinin Belirlenmesi	78
7.	PROJENİN EKONOMİK AÇIDAN İNCELENMESİ.....	79
7.1	%60-65 Zn' luk ZnO Cevheri Kullanılarak Yapılan Üretim İçin Ekonomik Analiz	79
7.2	%45-50 Zn' luk ZnO Cevheri Kullanılarak Yapılan Üretim İçin Ekonomik Analiz	82

8.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	85
	KAYNAKLAR	86
	EKLER	87
Ek 1.	Termodinamik hesaplamalarda kullanılan bazı Element ve bileşiklere ait veriler.	87
Ek 2.	Yer altına gömülen potaların ve bunlara ait tesisin fotoğrafları.....	88
	ÖZGEÇMİŞ	90



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1 Wedge kavurma fırını; (a) Ocak rafları, (b) Refrakter kısım, (c) Karıştırma kolları, (d) Karıştırma kanatları, (e) Merkezi şaft, (f) Hava çıkışı, (g) Hava girişi, (h) Hava besleme kanalı, (i) Hava boşaltma kanalı, (j) Motor, (k) Konik dişli, (l) Kurutma ocağı, (m) Gaz çıkışı, (n) Kolları taşıyıcı, (o) Kalsin boşaltma, (p) Muayene deliği, (r) Denetleme kapısı, (s) Ana yatak	18
Şekil 3.2 Dorrcó girdaplı tabakalı kavurma sistemi akış şeması	20
Şekil 3.3 St. Joseph elektrotermik eritme fırını.	26
Şekil 3.4 Sterling elektrik fırınları ve düşey imbiklerle kullanılan sıçratmalı yoğuşturucu.	27
Şekil 3.5 ÇİNKUR Kalsin elde etme şeması.	30
Şekil 3.6 Kalsin' in katı-sıvı reaksiyonu şeması (ÇİNKUR).	31
Şekil 3.7 Elektroliz şeması (ÇİNKUR).	32
Şekil 5.1 Elektrolitik külçe Zn' den ZnO üretimi akış diyagramı	52
Şekil 5.2 Metal Oksit Kimya San. A.Ş. ZnO üretim şeması.	52
Şekil 6.1 Destilasyon kolonundan çıkışta oksidasyon	63
Şekil 6.2 Üretilen külçe çinkonun döner fırında oksidasyonu.....	64
Şekil 6.3 Yeraltındaki potalarda oksidasyon	65
Şekil 6.4 Düşey fırında direkt oksidasyon yöntemi ile ZnO üretimi.....	66

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Zn' nun fiziksel özellikleri	4
Çizelge 2.2 Tabiatta bulunan bazı Zn cevherleri.	11
Çizelge 4.1 Amerikan Prosesi ile üretilen ZnO' nun ASTM özellikleri	34
Çizelge 4.2 Fransız Prosesi ile üretilen ZnO' in kimyasal özellikleri.	36
Çizelge 6.1 Likit Zn' ye ve içerdiği bazı metal safsızlıklara ait sıcaklıklar	60
Çizelge 7.1 %60-65 Zn' luk ZnO Cevherinin Ağırlıkça Bileşimi	79
Çizelge 7.2 Hesaplamalarda Geçen Element ve Bileşiklerin Atom ve Molekül Ağırlıkları	80
Çizelge 7.3 %60-65 Zn' luk ZnO Cevherinin Ağırlıkça Bileşimi	83



ÖNSÖZ

Çinko (Zn), doğada birçok mineralde bulunan ve bazı kimyasal bileşikler ile metal alaşımlarının üretimi gibi ticari amaçlı pek çok işlemde kullanılan bir metaldir. Bu metalin en önemli bileşiklerinden olan Çinko Oksit (ZnO), başta lastik, kauçuk, boya, metalik kaplamalar, ilaç, kozmetik olmak üzere daha birçok sektörde kullanılmaktadır. Zn ve ZnO' e ait özellikler ve işleme yöntemlerini de içeren konu üzerindeki çalışmalar sırasında, çalışmakta olduğum Metal Oksit Kimya San. A.Ş. firmasında halen yapılmakta olan ZnO üretim şeklinin geliştirilip, maliyetinin düşürülmesini amaçlayan bir yol izledik.

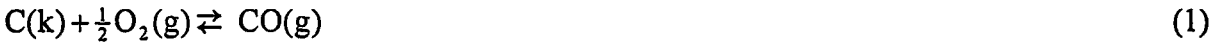
Hazırladığım süre boyunca bilgisi ve tecrübesi ile bana destek olan değerli hocam Prof. Dr. Selahattin GÜLTEKİN'e, araştırmalarım için gerekli zamanı temin etmemi kolaylaştıran firmam Metal Oksit Kimya San. A.Ş.'ne, imkanlarını kullandığım Y.T.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü' ne ve tezimin yazılıp baskıya hazırlanmasındaki yardımlarından ve manevi desteğinden dolayı eşim Y.T.Ü. Fizik Bölümü Arş. Gör. Özgür AKÇALI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



ÖZET

Türkiye’ de Zn üretimi %22 oranında Zn içeren Hidrozinkit ($ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$) cevherinden yapılmaktadır. Cevher, Kayseri yakınlarından çıkarılmakta ve döner fırınlarda kireç taşı ve kok ile karıştırılarak, gerçekleşen reaksiyonlar sonucu %60-65 Zn içeren, Kalsin adı verilen zenginleştirilmiş cevher haline getirilmektedir. Bu prosesi, Kayseri’ de bulunan ÇİNKUR firması gerçekleştirmektedir. Burada, Kalsin, H_2SO_4 çözeltisinde kontrollü olarak çözündürülerek $ZnSO_4$ çözeltisi elde edilmekte, daha sonra, bu çözeltiden elektroliz yoluyla metalik saf Zn alınmaktadır. Elektroliz hücresinde, Zn metali katotlarda toplanmakta ve toplanan Zn, eritilerek kalıplanmak sureti ile elektrolitik külçe Zn haline getirilmektedir. Üretilen bu külçelerin saflığı %99.995 Zn’ dur.

Yeni bir üretim yöntemi tasarlanması amacı ile yapılan çalışmada, satın alınan %60-65 Zn’ luk Kalsin’ in, belli bir miktar kok kömürü ile karıştırılıp,



reaksiyonuna göre hafifçe eğimli bir indirgeme fırınında eritilerek, içerdiği Zn’ nun, fırının altından likit Zn olarak alınması üzerinde çalışılmıştır. Yapılması tasarlanan bu işlemlerle, ÇİNKUR’ un uyguladığı $ZnSO_4$ çözeltisi elde etme ve elektroliz aşamaları ortadan kaldırılabilecektir. Zn’ nun erime noktası $420^\circ C$ civarında olduğu için, ikinci reaksiyondaki likit Zn, cürufun altından kontrollü olarak alınabilir. Fakat doğal olarak, Kalsin’ de bulunan PbO de indirgenip, Zn ile birlikte Pb da likide karışacaktır. Bunun engellenmesi için; ele geçen likide basit bir destilasyon işlemi uygulanması yeterli olacaktır. Pb ve Zn’ nun kaynama noktalarının çok farklı olması sebebiyle, erimiş Zn ile birlikte bulunan Pb saf dışı bırakılarak, yaklaşık %98-99 saflıkta Zn metali elde edilebilecektir.

Tasarlanan yeni yöntemle, elde edilen Zn, elektroliz yolu ile elde edilenden daha ucuza mal edilebileceği gibi, üretilen Zn hammadde olarak kullanılarak rutin yollarla ZnO üretimi yapılabilecektir. Bu sayede, Türkiye’de geniş piyasası bulunan ve boya, seramik, lastik, cam, ilaç, kozmetik gibi sanayilerde ve ziraatta kullanılan ZnO’ in maliyeti, önemli ölçüde ucuzlamış olacaktır.

ABSTRACT

The Zn production in Turkey is carried out by the Hydrozincite ($\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$) ore which contains 22% Zn. This ore which is digged out near Kayseri is being mixed with lime stone and coke in a rotary furnace and as a result of the reactions, an enriched mixture called "Calcine" is obtained which contains 60-65% Zn. This process is carried out by the firm "ÇINKUR" in Kayseri, where then Calcine is being dissolved in H_2SO_4 in a controlled manner, and then the solution of ZnSO_4 is electrolyzed where Zn is deposited on cathode. Then collected Zn is melted to obtain ingot Zn. The purity of these ingots are 99.995% Zn.

In this study, it is aimed to design a new method to obtain ingot Zn in a cheaper way starting from Calcine. Calcine will be bought from ÇINKUR, and then this will be mixed with certain proportion with coke in a tilted furnace where the following reaction will take place:



Upon reduction of ZnO to liquid Zn (m.p. 420 °C) will be collected at the bottom of the furnace from where it will be withdrawn periodically. During reduction of ZnO to Zn, PbO will also be reduced to elemental Pb. Therefore, liquid Zn obtain from the bottom of the furnace will contain some Pb as well which is an undesired situation. Taking the advantage of the boiling point differences between Zn and Pb, with a simple distillation, it is expected to get Zn with about 98-99% purity. By this the electrolysis step is being eliminated which is highly cumbersome and expensive process.

With the new method designed, Zn obtained in this way will be cheaper than that by the electrolysis. The produced Zn as raw material will be used in the conventional method to produce ZnO which is our final product. Thus, by use of the above mentioned process, the cost of Zn, which has a vast number of applications in Turkey such as paint, ceramic, rubber, glass, medicine, cosmetic industries and agriculture will be considerably reduced.

1. GİRİŞ

ZnO, ticari olarak en sık kullanılan kimyasal maddelerdendir. Dünyada ZnO üretimi genel itibarı ile Fransız prosesi ve Amerikan prosesi olarak adlandırılan iki yöntemle gerçekleştirilmektedir. Fransız prosesi dolaylı bir metottur ve cevherin çeşitli yöntemlerle işlenmesi ile elde edilen külçe Zn' yu kullanarak ZnO üretmektedir. Amerikan prosesi ise doğrudan bir metottur ve üretim için hammadde olarak külçe Zn yerine, zenginleştirilmiş Zn cevherini kullanmaktadır.

Türkiye'de ve dünyanın pek çok yerinde, ZnO üretimi için dolaylı yöntem kullanılmaktadır. Oysa bu yöntemde, hammadde olarak kullanılan Zn' nun üretimi pahalı ve zahmetli bir iştir. Doğal olarak hammaddesi pahalı bir ürünün kendisinde pahalı olacaktır, bunun nedeni Zn' nun, ZnO üretiminde kullanılan tek hammadde olmasıdır. Üretim Zn metalinin ısıtılması ile oluşan buharın sisteme verilen havada bulunan oksijen ile oksitlenmesi ve bir fan yardımı ile oksidasyon ortamından çekilerek silolara alınması esasına dayanır.

Bu çalışmada düşünülen; tabiattaki %22 Zn içeren cevherin zenginleştirilmesi ile elde edilen %65 Zn içeren ZnO cevheri (Kalsin) kullanarak, aynı ürünü veren farklı bir üretim yöntemidir.

Yeni yöntem anlatılmadan önce, ve ZnO' in fiziksel ve kimyasal özellikleri, kullanım alanları ve üretim yöntemleri ile ilgili açıklayıcı bilgilerin verilmesinin uygun olacağı düşünüldükçe, öncelikle bu konulara yer verilmiştir. Sonraki aşamalarda, konunun esasını oluşturan Kalsin' den Zn külçeleri üretimi ve tasarlanan yöntemin bir parçası olan Metal Oksit Kimya Sanayi A.Ş.' nin 1975 yılından beri üretimini yaptığı ZnO üretim yöntemi anlatılmıştır.

Firmaya eklenmesi düşünülen kısım, çalışma konusu olan tezin esasını içermektedir. Tasarım aşamasında olan yeni üretim şekli ile ilgili hiç bir deneysel çalışma yapılmamıştır. Termodinamik ve kinetik hesaplamalar sonucu, böyle bir uygulamanın mümkün olabileceği görülmüş ve yapılacak deneysel çalışmalara kaynak olması amaçlanmıştır. Ayrıca çalışmanın

sonunda, yapılan hesaplamalarla maliyette oluşacak azalma da gösterilmiştir.



2. ÇİNKO METALİ

2.1 Çinko Metalinin Tanımı ve Özellikleri

Çinko, yüzyıllar boyunca bir cevher olarak tanınmış, metal olarak ayrılmasının gelişimi oldukça yavaş olmuştur. İlk çinko metalini 1875 yılında Amerika'da üretilmiştir.

Çinko elementinin tüm dünyaca bilinen sembolü "Zn" dir, atom ağırlığı 65.38 g olup atom numarası 30' dur. Periyodik cetvelin IIB grubunda yer alır ve +2 değerlidir. Metal olarak sınıflandırılır, hekzagonal kristal yapıdadır. Özgül ağırlığı 25 °C' da 7.133 g /cm³, erime noktası 419.5 °C ve kaynama noktası 1 atm basınçta 907 °C' tır. Diğer bazı özellikleri Çizelge 2.1' de gösterilmiştir.

Doğadaki Zn minerallerinin pek çoğu sülfürlerin oksidasyon ürünleri şeklindedir ve özellikle Pb, Cd, Fe, Mn ve Cu gibi bazı elementlerin sülfürleriyle birlikte bulunur.

2.1.1 Fiziksel özellikleri

Zn metallerle kolayca alaşım yapabilir, bu özelliğinden dolayı endüstride kullanımı oldukça yaygındır. Zn içeren alaşımlara pirinç (Cu-Zn alaşımı) ve bronz (Cu-Sn-Zn alaşımı) örnek verilebilir. Ticari olarak kullanımının en önemli nedenlerinden birisi kuvvetli elektropozitif özellikte (standart elektrot potansiyeli 0.76 V' tur) olmasıdır. Elektropozitiflik, metallerin özellikle de demir ve çelik ürünlerinin aşınmaya karşı korunmasını sağlar.

Zn metali kırıldığında mavimsi beyaz renkte ve hemen hemen gümüş gibi parlak görünümündedir, düşükle orta arası bir sertliğe sahiptir. Yaklaşık % 99.94 saflığa sahip olan bir Zn parçasının skleroskop sertliği 13-15'tir. Mineraller için kullanılan Mohs sertlik skalasında Zn' nun sertliği 2.5 olup Jips ile Kalsit arasındadır. Pb dışındaki küçük safsızlıklar metalin sertliğini artırır.

Zn, korozyon ürünlerinin beyaz oluşu ve aşınmayı geciktirmesi bakımından diğer metallerin bir çoğuna tercih edilir. Küçük miktarlarda bulunan safsızlıkların uzaklaştırılmasının aşınma direncine etkisi, sertliğe olan etkisinden daha belirgindir. Zn' nun içerdiği safsızlıklar, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra ısıl ve mekanik özelliklerine de etki eder. Oda sıcaklığında çok gevrek olan Zn (özellikle Fe gibi safsızlıklara da bağlıdır), 100-150 °C arasında şekil verilebilir, tel ve levha haline getirilebilir.

Çizelge 2.1 Zn' nun fiziksel özellikleri

Özellik	Değer
Erime noktası, °C	419.5
Kaynama noktası, °C	907.0
Yoğunluğu, g /cm ³	
25 °C' da	7.133
419.5 °C' da katı	6.830
419.5 °C' da sıvı	8.620
Isı kapasitesi, C _p	
Katı, 298.16-692.7K, cal /(mol.K)	5.25 + 0.00270T
Sıvı, 692.7-1200 K, cal /(mol.K)	7.59 + 0.00055T
Gaz (mono kromatik), cal /mol	4.969
Erime ısısı, 419.5 °C' da, cal /mol	1595
Buharlaşma ısısı, 907.0 °C' da, cal /mol	27638
Sıvı buhar basıncı, atm	9.843 - 6755/T - 1.32log(T) - 0.06×10 ⁻³ T
Isıl iletkenliği, cal/(s.cm ²)(°C/cm)	
Katı 18 °C' da	0.27
419.5 °C' da	0.23
Sıvı 419.5 °C' da	0.145
750 °C' da	0.135
Yüzey gerilimi (sıvı), dyn/cm	758-0.09(t-419.5 °C)
Elektriksel direnci, R, ohm.cm×10 ⁻⁶	
Polikristalin (T=0-100 °C)	5.46(1+0.0042T)

2.1.2 Kimyasal özellikleri

Zn oda sıcaklığındaki havada ile önemli ölçüde aşınmaz, fakat aşınma hızı 225 °C' ın üzerinde oldukça hızlıdır. Metalik Zn, buhar halindeyken CO ile kızdırıldığında oksitlenerek ZnO' i meydana getirir ve CO₂ açığa çıkar. Ayrıca havadaki nemin varlığı SO₂ ve CO oluşumunu hızlandırır. En saf Zn bile havada, suyun varlığı ile aşınır.

Zn buhar halde olduğu zaman, Azot ile reaksiyon vermez, bununla birlikte Amonyak' la kızdırılması sonucu nitrit formu ortaya çıkar. Zn aynı zamanda ferri, manganat ve kromat gibi iyonlar için aktif bir indirgeme aracıdır. İndirgenme kuvvetinin diğer bir örneği de; Zn ile Nitrik Asit' in etkileşmesinde görülür. Sadece Çinko Nitrat yerine, sonuç ürünler; Azot Oksitler, elementsel Azot, Amonyum Nitrat ve Hidroksil Amin şeklinde olur. Sıcak kostik çözeltilerde ise Zn, zinkatlara dönüşür. HCl gibi bazı hidrohalojenürler ve bunların sulu çözeltileri Zn' ya oldukça etki eder, sonuç olarak Zn halojenür ve H₂ gazı meydana gelir.

Zn birçok mineral asidi ile reaksiyon verir, erime hızı Sülfürik Asit, Hidroklorik Asit ve Nitrik Asit' e doğru artar. Zn' nun saflığı arttıkça aşınma hızı yavaşlar. Zn ve S uygun koşullar altında oldukça reaktiftir. Zn tozu ve S karışımı ısıtıldığında şiddetli bir patlama ile reaksiyon verir.

$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$ reaksiyonu önemli bir akım kaynağı olan Daniel Pili' nin temelidir.

$Zn + CdSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cd$ reaksiyonu kullanılarak ise safsızlıklar içeren ZnSO₄ çözeltilerinden Cd' un temizlenmesi ve geri kazanılması sağlanır.

2.2 Zn ve Safsızlıkları için Kullanılan Bazı Analiz Metotları

Elementin kimyasal özelliklerinin bilinmesi endüstriyel kullanımında büyük önem taşır. Bu sebeple Cd, Cu, Pb, Fe, Mn v.b. metal safsızlıklardan kurtulmak veya en aza indirmek için metalin bileşiminin ve kimyasal özelliklerinin iyi bilinmesi gerekir.

2.2.1 Kalitatif (nitel) analiz

Kalitatif analizin temeli, Zn' nun III. grup elementleri ile çökelti meydana getirmesi esasına dayanır. Safsızlıklara sahip Zn metali, içerdiği her bir safsızlık için, ayrı kimyasal işleme tabi tutularak saflaştırılır. En son kalan çözüldüden, alev spektrumu yöntemi ile Zn tayin edilebilir.

2.2.2 Kantitatif (nicel) analiz

Kantitatif analitik metotlar beş başlık altında toplanabilir. Bunlar:

1. Titrimetrik analiz,
2. Gravimetrik analiz (ayırma ve çöktürmeyi takiben),
3. Elektro kimyasal analiz (polarografiyi kapsar),
4. Spektrografik analiz,
5. Foto metrik analiz (kolorimetriyi kapsar)

şeklindedir.

Titrimetrik analizde öncelikle safsızlıkları gidermek için gerekli yöntemler uygulanmalıdır,

safsızlıklar çok aza indirildiğinde, yöntem kolayca gerçekleştirilir.

Zn içeren maddelerin çoğu Hidroklorik Asit yada Nitrik Asit' te veya her ikisinin karışımından oluşan kombinasyonda çözünebilir. Gerekli çöktürmeler yapılarak gravimetrik yöntemlerle safsızlıkların ve Zn' nun miktarı belirlenebilir. Zn metalinin içerdiği bazı safsızlıklara ait çöktürme yöntemleri aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

Ni: Asetik asit ile asitlendirilmiş bir siyanit çözeltisinden H₂S geçirilerek ZnS çöktürülür.

Alkali ve Toprak Alkali Metaller: Amonyum Sülfür ile dikkatlice çöktürme yapılır.

Al, Ti, Zr, Nb: H₂S' li Amonyak' lı tartarat çözeltisi ile yapılır. Alüminyum için pH' ı 3.5-4.0 olan benzoat gerekebilir.

Fe, V, Sn: Kuvvetli Kupferon (%10) Asit çözeltisi (Nitrozo Fenil Hidroksil Amin' in Amonyum tuzu) ile yapılır, Zn çözeltiden ayrılır.

Cu: 0.5 A ve 2 Volt' luk H₂SO₄ yada HNO₃ çözeltisi ile elektroliz edilir.

Sn: HNO₃ ile SnO₂' e oksitlenir ve çöken SnO₂ çözeltiden filtrasyonla ile ayrılır.

Cd: 3N H₂S' lü H₂SO₄ çözeltisi ile CdS olarak çöktürülür.

Genelde kolorimetrik, polarografik ve emisyon spektrum metotları küçük Zn miktarlarının belirlenmesinde yeterlidir. Yukarıdaki yöntemlerin kullanılabilmesi için Zn' nun birlikte bulunduğu elementlerden ayrılmış olması gereklidir.

Kolorimetrik metotlar, eser miktarlarda Zn için daha güvenilirdir. Kolorimetrik belirteçlerle maskeleye yapılır. Az miktarda Zn bulunduran 9 pH'lık bir çözeltide Zn iyonları mavi renk verir, fakat Cu ve diğer elementler uzaklaştırılmalıdır.

Bulanıklık ölçme metodu Zn' da diğer elementler kadar iyi sonuç vermez, çözeltilerin hazırlanması zordur.

Emisyon spektrum metodunun eser miktarlar için kolorimetrik ve polarografik yöntemlerden daha az güvenilir olduğu düşünülür.

2.2.3 Metalik Zn' nun Saflığının Belirlenmesi

Metalik Zn' nun safsızlık analizi, metalin saflığı arttıkça zorlaşır. Daha önce bahsedilen metotlarla belirlenen tüm safsızlıkların toplam oranı, birden çıkarılarak metalin toplam Zn içeriği bulunur.

Zn metalinin safsızlık analizi için, genellikle testlerin ASTM ile yapılması tavsiye edilir. ASTM (American Society for Testing & Materials), bu tür analizlerde yüksek doğruluk sağlayan yöntemlere sahiptir. Çoğu durumda titrimetrik ve kolorimetrik yöntemler, yüksek doğruluk derecelerine sahip, basit yöntemlerdir. Pb, elektrolitik (PbO₂ anotta toplanır) yada gravimetrik olarak PbS halinde belirlenir. Cd pH kontrolü altında, çoklu sülfür çöktürmeleri ile Zn' dan ayrılır. Sonuçta CdS olarak bir platin katot üzerinde elektrolitik olarak toplanır. Fe, nitrik ve hidroklorik çözeltilerinden sonra, Amonyum Hidroksit ile çift çöktürme yapılarak ayrılabilir. Sonuçta oluşan Fe çökeltisi H₂SO₄ ile eritilir, Fe indirgenerek Zn üzerinde Fe iyonları olarak toplanır ve çözeltideki Fe iyonları Potasyum permanganat ile titre edilerek tayin edilir. Fe iyonu kolorimetrik yolla da belirlenebilir. (Kirk-Othmer, 1970)

2.3 Zn' nun Tabiatta Bulunuğu

Tabiatta yaygın olarak bulunur. Hemen hemen bütün volkanik kayalarda küçük miktarlarda vardır ve özellikle Fe, Pb gibi diğer bazı minerallerle de birlikte bulunur. Yerkabuğunun yaklaşık % 0.013' ü nün Zn olduğu tahmin edilmektedir. Pb-Zn yatakları, plütonik evre ve subvolkansal evrelerin hidrotermal fazlarında, tortullağuma evresinde ve metamorfizma sonucu oluğuan yataklardır. Fakat magmasal evrede oluğuan yataklar, gerek yayılığuları ve gerekse ekonomik önemleri bakımından, diğer iki evre ile karşılağutırma kabul etmeyecek kadar önemlidir.

A) Magma kökenli yataklar

a) Plütonik evre:

- Damar tipi (Vein-Type) Pb-Zn yatakları: Hidrotermal damarlar halindedir. İçlerinde hidrotermal oluğuumdaki bütün minerallere rastlanabilir. Esas cevher mineralleri galen, Sfalorit, Pirit olup yanında Tetrahedrit, Burnonit ve Kalkopirit de bulunur.
- Yer alma tipi (Metasomatic-Type) Pb-Zn yatakları: Hidrotermal çözeltilerdeki Pb ve Zn' nun (Galen ve Sfalorit' in), karbonatlı kayalardaki iyonun yerini alarak Kurđuun Karbonat veya Çinko Karbonat' ın meydana gelmesi ile oluğumaktadır. Bulunuğu yerleri ve Galen, Sfalorit, Wurtzit, Markazit ve Jelpirit' ten oluğuan mineral bileğuimleri, metal kökeninin anlaşılmasını sorun yapmaktadır.

b) Sub-volkansal evre:

Plütonik evreye göre daha seyrek görülürler. Bulunma yerleri Au ve Cu' da olduğu gibi sub-volkanik kayalar ve bunların ürünlerinden çok, sub-volkanik kayalar çevresindeki

kayaçlardır. Başta Galen ve Sfalerit olmak üzere Pirit, Kalkopirit, Markazit ve diğer minerallerde bulunurlar.

B) Tortul (sedimenter) yataklar

Tortullaşma evresinde kükürtlü kurşun ve kükürtlü Zn minerallerinin zenginleşmesi olasıdır. Bunlar pek ekonomik önem taşımazlar.

C) Metamorf Pb-Zn yatakları

Geçirdikleri kuvvetli başkalaşım nedeniyle, birincil oluşumların tipi hakkında bir şey söylenemeyen yatakları bu grupta toplamak gerekir. New Jersey' deki Franklin Furnace (aynı zamanda bir manganez yatağıdır), Avustralya'daki Broken Hill yüksek metamorf yataklardır.

Zn mineralleri içinde en önemlisi Sfalerit' tir (kübik ZnS) ve yaklaşık % 67.1 Zn içerir. Hekzagonal formdaki Wurtzit ise daha az bulunmakla birlikte 1020 °C sıcaklığa dayanabilen bir mineraldir. Sfalerit reçineli görünüdedir ve açık kahverengiden siyaha kadar çeşitli renkleri vardır, aynı zamanda Fe kristalleri de içerir. Sfalerit örgüsü Fe yanında safsızlık olarak Cd' da bulundurur. Sfalerit yataklarında düşük sıcaklıklarda Ge ve Ga, yüksek sıcaklıklarda In ve Sn eser miktarlarda bulunurlar.

Tabiatta Zn mineralleri genellikle Pb mineralleri ile birlikte yer alırlar. Pb-Zn oranı minerale göre değişir. Cevherin doğada birlikte bulunduğu diğer mineraller: Kalsit (CaCO_3), Dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), Pirit (FeS) ve Markazit (FeS_2), Kuartz (SiO_2), Kalkopirit (CuFeS_2) ve Barit' tir (BaSO_4). Barit, Zn yataklarında daha yaygın olarak bulunur. (Pekkan ve Karayazıcı, 1979)

Zn' nun oksit formlarının hemen hepsi sülfürlerle bir arada bulunurlar, bunlardan bazıları Çizelge 2.2' deki gibidir. Bu oksitli minerallerin çoğu Zn kaynaklıdır. ZnSO_4 dolomitik kayalarda bulunan kireçtaşında daha yaygın olarak yer alır. Zn metali bazı Zn tabanlı alaşımların (pirinç, bronz gibi) yapımında, galvanizleme, ZnO, ZnSO_4 gibi kimyasal bileşiklerin yapımında vs. kullanılır.

Çizelge 2.2 Tabiatta bulunan bazı Zn cevherleri.

Kimyasal Formülü	Bilinen Adı
ZnO	Zinkit
ZnSO ₄ .7H ₂ O	Goslarit (doğal ZnSO ₄)
ZnCO ₃	Smitsonit
Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ .H ₂ O	Hemimorfit
ZnSiO ₄	Villemit
(Zn,Mn)O.Fe ₂ O ₃	Franklinit
ZnCO ₃ .Zn(OH) ₂	Hidrozinkit

2.4 Sanayide Üretilen Bazı Zn Bileşikleri

- Zn metali, kimyasal bileşikleri oldukça çeşitli olan bir metaldir ve ticari kullanımları da aynı çeşitliliğe sahiptir. Bu amaçla üretilen önemli Zn bileşikleri aşağıdaki başlıklar altında toplanabilir:

2.4.1 Çinko asetat (Zn(C₂H₃O₂)₂)

Beyaz renktedir, monoklinik kristal yapıya sahiptir ve özgül ağırlığı 1.84 g /cm³' tür. 200 °C' ta ayrışır, 100 ml sudaki çözünürlüğü 20 °C' ta 30 g ve 100 °C' ta 44.6 g' dir. 100 ml alkoldeki çözünürlüğü 25 °C' ta 28 g ve 79 °C' ta 166 g' dir.

ZnO' in Asetik Asit ile ısıtılıp, filtre edilmesi ile üretilir. Filtrat, Asetik Asit fazlası ile asitlendirilir ve kristal oluşturmak üzere sırası ile buharlaştırma, soğutma, santrifüj ve filtrasyon işlemlerine tabi tutulur.

Ağaçların ateşe dayanıklılığının sağlanmasında ve korunmasında, boyacılıkta boyanın

emilmesini sağlamak amacı ile, porselenlerin boyanması için cila üretiminde, ilaç sanayiinde ise % 0.1-4' lük çözeltisi ile damarların daraltılmasında ve deri enfeksiyonları için antiseptik üretiminde kullanılır.

2.4.2 Çinko borat ($3\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$)

Beyaz renkte ve üretim şekline bağlı olarak amorf toz veya triklinik kristal yapıdadır. Özgül ağırlığı, amorfunki 3.64 ve kristalinki 4.22' dir, erime noktası 980 °C' tır. Amorf formu suda ve HCl' te yavaşça çözünebilirken, kristal formu HCl' te çözünmez.

Seramiklerin, kumaşların ateşe dayanıklılığının sağlanmasında, yanmayı geciktirici boyalarda ve ilaç sanayiinde mantar önleyici ve antiseptiklerin üretiminde kullanılır.

2.4.3 Çinko karbonat (ZnCO_3)

Renksizdir ve trigonal kristal yapıdadır. Özgül ağırlığı 3.98' dir. 300 °C' ta Karbon Dioksit' ini kaybeder ve suda güçlkle çözünür. Tabiatta Smitsonit cevherinde bulunur. ZnCO_3 ' ın, Na_2CO_3 ' la çözeltisinden meydana gelir. ZnO çamuru içinden CO_2 geçirilmesi ile de hazırlanabilir. Çamur filtre edilir, yıkanır ve kurutulur. ZnO' e kalsine edilerek boya pigmenti, seramik vb. alanlarda kullanılır.

2.4.4 Çinko siyanür ($\text{Zn}(\text{CN})_2$)

Beyaz renkte, ortorombik kristal yapıda bir tozdur. Özgül ağırlığı 1.852'dir ve 800 °C' ta bozunur. Suda ve alkolde çözünmezken, bazik siyanür yada hidroksitte, NH_3 çözeltilerinde çözünür. Elektriksel kaplamalarda kullanılır.

2.4.5 Çinko format ($Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$)

Beyaz renkte, monoklinik kristal yapıda olup özgül ağırlığı 2.207' dir. 140 °C' ta suyunu kaybeder. Çözünürlüğü 20 °C' da 5.2 g /100 ml su, 100 °C' da 38 g /100 ml su şeklindedir. ZnO çamuruna Formik Asit eklenip çalkalanarak ısıtılması ile hazırlanır. Kristaller çözültiden buharlaştırma yoluyla ayrılır.

2.4.6 Çinko klorür ($ZnCl_2$)

Beyaz renkte, hekzagonal kristal yapıdadır ve özgül ağırlığı 2.91' dir. Erime sıcaklığı 283 °C, kaynama sıcaklığı 732 °C' dir. Oldukça nem kapalı bir kimyasal maddedir. Sudaki çözünürlüğü 25 °C' da 432 g / 100 ml su, 100 °C' da ise 615 g / 100 ml su, alkolde ise 12.5°C' da 100 g / 100 ml alkol şeklindedir.

Kurşunlu ZnS cevherinin ticari tuzlarla kavrulması ve çıkan dumanın H_2SO_4 yada $ZnSO_4$ ile muamele edilerek, kurşunun $PbSO_4$ olarak çöktürülmesi ile oluşan berrak sıvının buharlaştırılarak konsantresinden elde edilir.

Deodorantlarda, dezenfektanlarda, mumyalama sıvılarında kullanılır. Fenol yada kromatlarla birlikte, kerestelerin ateşten korunmasında, Amonyum Klorür ile birlikte lehimlerde erimeyi kolaylaştırıcı olarak, metal aşındırıcılarda, aktif karbon imalatında ve tekstil boyalarında emiciliği arttırmak amacı ile kullanılır.

2.4.7 Çinko bromür ($ZnBr_2$)

Çinko Klorür' e benzer, oldukça nem çeken, granüle bir tozdur. Ortorombik kristal yapıya sahiptir ve ticari olarak %97 saflıkta bulunur. Özgül ağırlığı 4.2, erime noktası 394 °C ve

kaynama noktası 650 °C' tır. Çözünürlüğü 20 °C' da 447 g / 100 ml su, 100 °C' da ise 675 g / 100 ml su' dur. Saf Zn ve Br' un CO₂' li atmosferde destilasyonu ile ele geçer.

2.4.8 Çinko iyodür (ZnI₂)

Renksizdir ve hekzagonal kristal yapıya sahiptir. Özgül ağırlığı 4.73'tür. 446 °C' ta erir, 624 °C' ta bozunur. Çözünürlüğü 18 °C' ta 432 g / 100 ml sudur.

2.4.9 Çinko nitrat (Zn(NO₃)₂)

Kararsızdır ve saklanması zordur. Zn(NO₃)₂. 3H₂O (Çinko Nitrat Trihidrat) formu renksiz iğne yapılı kristaldir, erime noktası 45.5 °C' tır. 40 °C' ta 100 ml suda 327 g çözünür.

Zn(NO₃)₂. 6H₂O (Çinko Nitrat Hekzahidrat) formu tetrahedral renksiz kristallerdir. Özgül ağırlığı 2.065 olup erime noktası 36.4 °C' tır. 105-131 °C arasında altı molekül suyunu kaybeder. Suda oldukça çözünür (20 °C' ta 184.3 g /100 ml su).

2.4.10 Çinko oksit (ZnO)

Beyaz renkte, hekzagonal kristal yapıda bir toz olup, özgül ağırlığı 5.606' dır. Erime noktası 1975 °C' tır. Suda çözünmezken, asitlerde ve bazlarda oldukça çözünür. Ticari üretimi, Zn metalinin hava oksijeni ile oksitlenmesi ile yapılmaktadır. Bu konudaki daha ayrıntılı açıklama, sonraki aşamalarda verilecektir. Seramik, kauçuk, boya, ilaç v.b. sanayilerde kullanılmaktadır.

2.4.11 Çinko fosfit (Zn_3P_2)

Koyu gri renkte, tetragonal kristal yapıdadır. Zehirli bir bileşiktir. Özgül ağırlığı 4.55 ve erime noktası 420 °C, kaynama noktası 1100 °C' tır.

2.4.12 Çinko silikatlar

$ZnSiO_3$, Çinko Metasilikat: Renksiz, rombik kristal yapıdadır. Özgül ağırlığı 3.42 ve erime noktası 1437 °C' tır.

Zn_2SiO_4 , Çinko Ortosilikat: Doğal Willemit mineralinde bulunur. Trigonal kristal yapıdadır. Özgül ağırlığı 4.103, erime noktası 1500 °C' tır. suda çözünmez. Silikat' ın erime sıcaklığı dolaylarında, Silika ve ZnO' ın uygun metotlarla ısıtılması ile hazırlanır. Saf Çinko Silikat flüoresanstır ve ilgili alanlarda kullanılır.

$ZnSiF_6 \cdot H_2O$, Çinko Florosilikat: hegzagonal prizma kristaller şeklindedir, Özgül ağırlığı 2.104' tür ve 100 °C' ta bozunur. Çinko Oksit yada Çinko Karbonat' a Florosilik Asit' in (H_2SiO_6) dikkatlice eklenmesi ile ele geçer. Ağaçların korunmasında, şeker çözeltileri gibi çözeltilerden potas çöktürmede kullanılır.

2.4.13 Çinko sülfat ($ZnSO_4$)

Renksiz, ortorombik kristal yapıdadır. Özgül ağırlığı 3.54' tür. Üç hidrat bileşiği vardır. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ ve $ZnSO_4 \cdot H_2O$. Bunlardan monohidrat olanı 238 °C' a ısıtıldığında suyunu kaybeder. Isıtılmaya devam edildiğinde ZnO ve SO_3 ' e dönüşür (740 °C). 20 °C' ta 54.2 g /100 ml su, 100 °C' ta 60.6 g / 100ml su çözünürlüğüne sahiptir.

Zn içeren konsantrelerin H_2SO_4 ile muamelesi ile oluşan sıvının filtrasyonu ve berrak çözeltinin Zn tozu ile işlenerek Cd gibi ağır metallere ayrılması ile üretilir. Filtrasyondan sonra berrak sıvı, sırası ile buharlaştırma, soğutma, kristallerin filtre edilmesi veya santrifüjle ayrılması işlemlerine tabi tutulur.

Suni ipek yapımında, viskoz ipliği, fitil ipliği üretiminde, ziraatta bitkileri hastalıklardan korumada (özellikle turunçgiller), pamuklu bezlerin boyanmasında, merserizasyon işlemlerinde, elektrogalvanizlemede kullanılır.

2.4.14 Çinko sülfür (ZnS)

İki farklı yapıda bulunur. Birincisi Wurtzit mineralindeki hekzagonal yapıdır ve özgül ağırlığı 3.98' dir, diğeri ise Sfalerit mineralindeki kübik yapıdır ve özgül ağırlığı 4.104' tür. 1020 °C' ta kübik formdan hekzagonal forma geçer. Wurtzit, 1182 °C' ta süblime olur. ZnS suda çözünmez, fakat mineral asitleri ile H_2S gazı verir. Nemli ortamlarda oksitlenerek sülfat formuna geçer.

Beyaz pigment olduğundan boyacılıkta, ışıltama özelliğinden dolayı ise x-ray ekranların, saat kadrantlarının ve televizyon ekranlarının yapımında kullanılır. (Kirk-Othmer, 1970)

3. ÇİNKO METALURJİSİ

Zn cevherleri, ticari amaçlı büyük üretimler için az miktarda Zn metali içerirler. Bu nedenle önce yoğunlaştırılıp, saflıkları artırılır, daha sonra konsantre haline gelen zenginleştirilmiş cevher kavrulur. Sonraki aşamada ise kavrulmuş konsantre yada Kalsin, yüksek sıcaklıklarda karbonla indirgenir. Meydana gelen reaksiyon sonucunda saf metalik Zn ele geçer. Bu saflığın nedeni, cevherin içerdiği safsızlıkların kaynama noktalarının Zn' nunkinden çok farklı olmasından dolayı eriyip Zn' ya karışmamasındandır. Eğer Kalsin elektrolitik olarak indirgenecekse doğrudan seyreltik H₂SO₄ çözeltisinde eritilir.

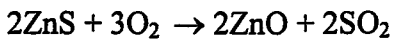
Elektrolitik yada ısı metalürjik yöntemlerin tercihi; hammaddenin saflığına, istenen saflık derecesine, çalışma koşullarına v.b. bağlıdır. Elektrolitik yöntem daha pahalıdır, fakat daha saf ürün veren bir yöntemdir.

3.1 Yoğunlaştırma (konsantrasyon)

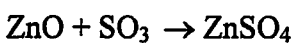
Yataklardan çıkarılan cevher standart çeneli, döner ve konik kırıcılar yardımı ile parçalanır, bilyeli değirmenlerde 325 mesh' lik olacak şekilde öğütülür ve yüzdürme (flotasyon) yöntemi ile ayrılır. Daha sonra, ayrılmış olan kısım H₂SO₄ çözeltisi ile elektrolitik Zn hücrelerinde yada çok büyük ocaklarda katı-sıvı ekstraksiyonuna tabi tutulur.

3.2 Kavurma ve Sinterleştirme

Oksitli doğal Zn cevherlerini sülfürlerinden ayırmak için genelde ticari eriticiler kullanılır. Tasarımcıların yaptığı hesaplamalar, Zn' nun yüksek sıcaklıklarda karbon ve kireç karışımının sülfürlerinden doğrudan ele geçebileceğini göstermektedir. Bütün sülfürlü konsantreler, eritme işleminden önce kavrularak, kükürdün SO₂ olarak uzaklaşması sağlanır. İstenmeyen Cu ve Pb uzaklaştırılmaz. Kavurmada meydana gelen bazı reaksiyonlar:



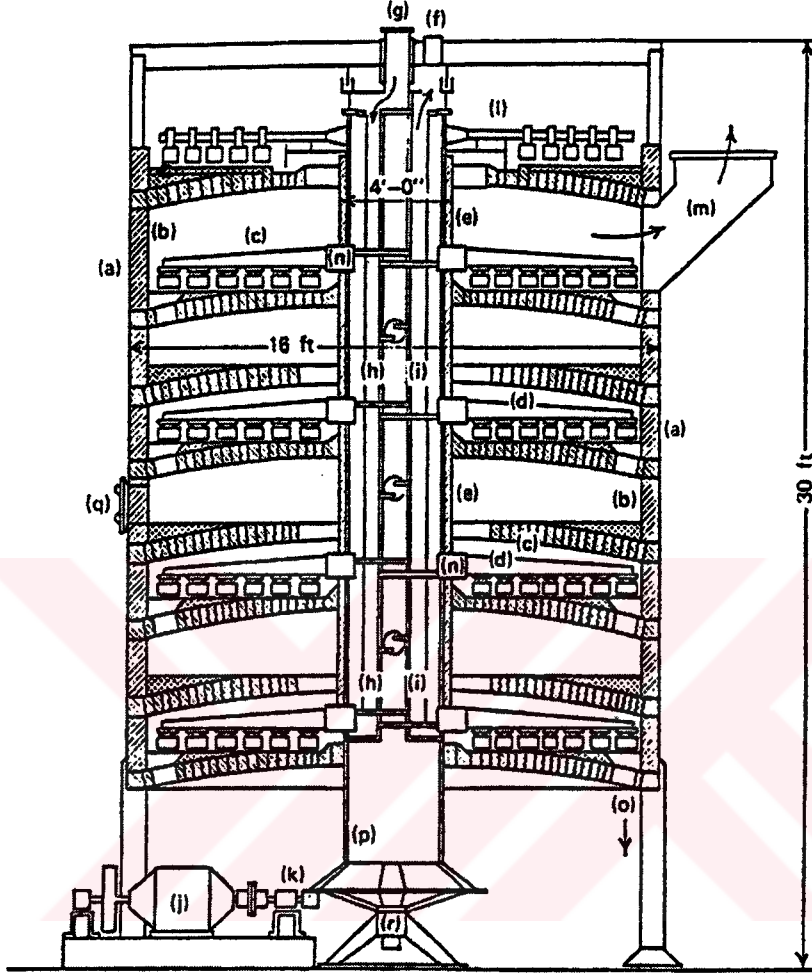
halini alır)



(SO₂ hava ile oksitlenerek SO₃

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Başlangıçta sülfür halinde bulunan bütün kükürdün uzaklaştırılması gereklidir. Elektrokimyasal yolda, normal işleme kayıplarını karşılamak için sülfat sağlamak amacı ile istenen bir miktar $ZnSO_4$, pirometalurjik yöntemde istenmez, tamamen uzaklaştırılmalıdır.



Şekil 3.1 Wedge kavurma fırını; (a) Ocak rafları, (b) Refrakter kısım, (c) Karıştırma kolları, (d) Karıştırma kanatları, (e) Merkezi şaft, (f) Hava çıkışı, (g) Hava girişi, (h) Hava besleme kanalı, (i) Hava boşaltma kanalı, (j) Motor, (k) Konik dişli, (l) Kurutma ocağı, (m) Gaz çıkışı, (n) Kolları taşıyıcı, (o) Kalsin boşaltma, (p) Muayene deliği, (r) Denetleme kapısı, (s) Ana yatak

Meydana gelen diğer bir reaksiyon $ZnO \cdot xFe_2O_3$ (çinkoferrit) oluşumudur. Bu elektrolitik tesis için bir dezavantajdır, bu bileşim liç sıvısı olan zayıf H_2SO_4 ' te hemen hemen hiç çözünmez ve içerdiği çinko bir kayıp olarak kalır.

Şekil 3.1' de gösterilen Wedge tipi kavurucular, kükürdün tamamını yok ettiğinden tercih sebebidir, fakat 350 ton Cu konsantresinden günde % 6-8 oranında kükürt yok edilirken, 50-60 ton Zn konsantresinde bu oran % 2' dir.

3.2.1 Kavurma

İlk zamanlarda konsantre Zn, yeterli miktarda odunun üstüne yığılır ve yığın ateşlenerek kavrulur, çıkan SO₂ atmosfere verilir. Fakat zamanla çıkan gazların bitki örtüsüne zarar verdiği, akciğerlerde tahrişlere yol açtığı görüldü. Bunun üzerine çıkan gazların atmosfere salınmaması için yasalar çıkarıldı. Sonraları çıkan SO₂ gazları, sülfürik asit yapımında kullanılmaya başlandı. Almanya'da 1855' te kullanılmaya başlanan Rhenania Ocağı; uzun, dik, bir seri fırından ve bunların arasında kükürtlü gazlar ve ısının daha iyi korunmasını sağlamak amacı ile ısı kaynağı olarak kullanılan kömürün ateşlendiği borudan oluşmaktadır. Kavurma prosesleri birkaç çeşittir bunlardan bazılarının çalışma sistemi ile ilgili kısa açıklamalar aşağıdaki gibidir:

a) Çok ocaklı kavurucular

Bu ocaklarda birisi olan Hegeler ocakları silindirik, çok sayıda ocak içeren kavuruculardır. Ocak, kenarları refrakter tuğlası kaplı dikey bir silindir. Bünyesinde 8 - 9 yada daha fazla kazan bulunabilir. Kazan zemini, duvarları ve ocağın çatısı metal kısımların korunması amacıyla ateş tuğlasındandır. Bu sayede ısı da korunmuş olur. Kazanın merkezinde bir motorla döndürülen dikey bir şaft vardır. Bu şaft, içinden soğutma suyu ve havasının geçtiği borular bulunduran kollar içerir. Bu kollara bağlı 7 ile 9 arası karıştırma kolu vardır. Cevher fırının üstünden beslenir, işlenerek sıra ile bütün fırınlardan geçerek silolarda toplanır.

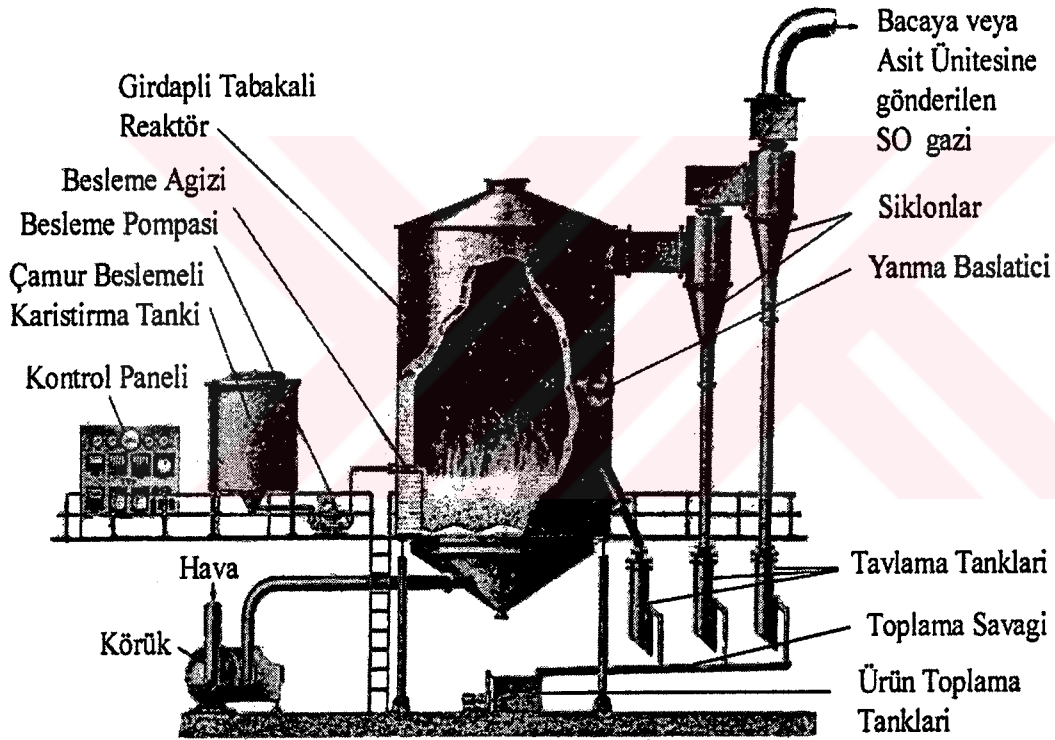
b) Flaş kavurucu

Konsantre edilmiş ve kavrulmuş cevher, 7 fırınlı Wedge kavurucusuna alınır. Kavurma işleminden sonra, kavrulmuş konsantreden ayrılan sıcak gazlar fırından çekilerek yanma havasına karıştırılır. Bu işletmede kavurma tamamlandıktan sonra, ürün ikinci kurutma

fırından boşaltılarak öğütme ünitesine gönderilir. Buradan da bir asansör yardımıyla ayrılmak üzere siklon ayırıcılara alınır. Ayrılan ürün silolarda toplanır.

c) Akışkanlaştırarak kavurma

Bu uygulamada reaksiyon hızı oldukça artar, bu nedenle aynı sürede diğer yöntemlerde üretilenden 2 - 3 kat daha fazla kavurma yapar (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Dorrco girdaplı tabakalı kavurma sistemi akış şeması

Yanma başlatıcı , sülfürün uygun sıcaklığa (yaklaşık 650 °C) getirilmesini sağlar. Bu noktaya ulaşıktan sonra, yakıtı ihtiyaç yoktur, çok ocaklı kavurucuların tersine dıştan ısıtma için daha alçak fırınlar, soğutma için daha yüksek fırınlar kullanılır. Fırının alt kısmından düşük

basıncılı hava verilir ve oluşan ürün fırının üstünden kısım kısım siklonlara alınır, daha sonra soğutma tanklarına, oradan da toplama tanklarına gönderilir. Oluşan SO₂ gazı H₂SO₄' e dönüşerek korozyon yaratabilir, bu nedenle belli periyotlarla temizleme yapılmalıdır. Çıkan SO₂ gazı ya filtreli bir bacaya yada mevcutsa sülfürik asit üretme ünitesine gönderilir. Bu sürekli bir uygulamadır. Besleme yatağa girer, eritilir ve 875 °C' da kavurma yapılır. Sonrası yukarıda anlatıldığı gibidir.

3.3 İndirgenme Prosesleri

Zn içeren maddelerin indirgenmesi ve saflaştırılması, diğer metallerin birçoğuna göre büyük ölçüde tek aşamada tamamlanır. Zn' nun kaynama sıcaklığının (907 °C) diğerlerine oranla düşük olması bu konudaki önemli bir etkidir. Bu sebeple uçucu olmayan safsızlıkların hemen ayrılması mümkündür. Malzeme pirometalurjik olarak ele alınırsa ki hemen hemen başka alternatif yoktur, oksidin sürekli olarak indirgenebileceği en düşük sıcaklık olan 857 °C' da bile, Zn' nun yeterince yüksek buhar basıncı, indirgeme esnasında hemen buhar formunu almasına neden olur.

ZnO üretim prosesleri; öncelikle ham oksit olan Kalsin' in metal buharına indirgenmesini, daha sonraki aşamada ise saflaştırılmış buharın oksidasyona tabi tutularak ZnO haline getirilmesini içerir.

ABD Madencilik Dairesi yaptığı termodinamik hesaplamalarla, ZnO' e indirgeme proseslerinde Metan gibi hidrokarbonların kullanımının mümkün olduğunu göstermiştir. Büyük ölçekli prosesler hidrokarbonları dolaylı olarak kullanmaktadırlar. Ticari proseslerde Zn' nun direkt olarak indirgenmesinden sorumlu madde CO' tir. Zn indirgenme prosesinde aşağıdaki gibi iki aşamalı reaksiyon mevcuttur.



Burada ZnO %65' lik konsantre cevherdir.

Yukarıdaki iki reaksiyon da tersinirdir. 2. reaksiyon yaklaşık 1100 °C' in altındaki sıcaklıklarda yavaş olmaktadır. Bu nedenle ticari prosesler için indirgenme hızının kontrolünde kullanılır. 1100 °C' in üstünde difüzyon ve ısı aktarımı hızları kontrolde baskındır. Yukarıdaki reaksiyonların ikisi de oldukça endotermiktir. İndirgeme için gerekli karbon, normalde kömür yada kok aracılığı ile sağlanır. İkisi arasındaki seçim, eritme kolonu içindeki yapısal dayanıklılığa veya ürün ZnO ise yanmamış karbon parçacıkları ile kirlenme tehlikesine göre yapılır. Ekstra bir reaksiyon yüzeyi oluşturmak ve CO₂' in karbon ile indirgenmesindeki yavaşlığı telafi etmek amacı ile reaksiyon denklemindeki stokiyometrik oranın üzerine karbon kaynağı kullanılır.

Endüstride Zn metali üretmek amacı ile kullanılan beş ticari yöntem vardır. Bunlar:

- Yatay (Belçika) imbik yöntemi
- Dikey (dıştan ısıtmalı) imbik yöntemi
- Dikey elektrotermik fırın yöntemi
- İmperyal eritme fırını yöntemi
- Elektrolitik yöntem

3.3.1 Yatay imbik

Belçika Prosesi olarak da adlandırılan bu yöntemde, silindirik, ateşe dayanıklı uzunluğunun çapına oranı 4 - 7.5 olan kazanlar kullanılır. İnce uzun şeklin nedeni, indirgeme reaksiyonu için gerekli indirgeme atmosferini sağlamaktır. Isıtma gücünü arttırmak için imbiklerin sayısı, dizilişleri arka arkaya olacak biçimde, 80' e kadar çıkarılabilir. Yanma ürünü gazlar ise imbikleri çevreleyen boşluktan geçirilir. Silindir şeklindeki bu imbiklerin yapımında granüle ateş kili veya ateşe dayanıklı tuğla ve ham kil kullanılır (bunun dışında malzemeler de kullanılabilir). Teksas-Amarillo' da, %65 Silikon Karpit ve %35 Kil' den yapılmış fırınlar, 20-40 gün ömrü olan kil fırınlarının üç katı ömre sahiptir ve yüksek ısı iletimi nedeniyle de daha büyük imbiklerde gerekli şartlar sağlanarak, yüksek üretim kapasitelerine ulaşılabilir. Bu avantajları ile de maliyeti düşürürler.

Yoğunlaştırıcılar genellikle iki ucu açık konik yapılardır, imbikler kadar yüksek ısıya maruz

kalmadıklarından, imbiğe göre daha ucuz maddelerden yapılabilirler yada bazen kırılan veya kullanılmış imbikler yoğunlaştırıcı olarak kullanılabilir, bu maliyetin düşmesini sağlar.

Yatay imbiğin düşey imbik kadar başarılı olamamasının nedeni; ısıtma oranının her gün azaltılması gereğidir. Bu gerekliliğin nedenlerinden birincisi; endotermik reaksiyondaki ısının büyük miktarını absorblayacak yükün kalmamış olması, ikincisi; kalıntıların temizlenmesi ve eğer varsa kırılan imbiklerin değiştirilmesi gereğidir. Buna rağmen proses içinde kullanılan yakıtın maliyetini çıkaracak miktarda üretime devam edilir.

Yeni destilasyon işlemine başlamadan önce, artıklar çıkarılır ve kavrulmuş konsantre veya sinter ağırlığının %60' ı kadar yarı antrasit veya kok ile birlikte sisteme yerleştirilir. Antrasit pahalı oluşu, yeterli bir indirgeme aracı olmayışı nedeni ile yalnız başına kullanılmaz. Yarı antrasit, gözenekli yapıdadır. Gözenekler nedeni ile meydana gelen yüzey alanı artışı CO₂' in CO' e tekrar indirgenmesinde artış sağlar. Böylece Zn' nun indirgenmesini hızlandırır ve oluşmuş Zn buharının oksitlenmesini en aza indirir. Diğer yandan imbik atmosferinin büyük bir kısmını oluşturan kömür içindeki uçucu hidrokarbonlar Zn buharının seyrelmesine yol açarak verimi düşürür.

Fırın yüklendikten sonra yoğunlaştırıcılar yerleştirilir ve ağızları yükle veya yüksek Zn' lu malzemelerle, gaz çıkışı için çok küçük bir delik bırakılacak şekilde mühürlenir. Bunun amacı yoğunlaşmamış Zn buharı ile havanın karşılaşmasını en aza indirmektir.

Sistem çalıştırıldığında istenmeyen hidrokarbonların ve su buharının çıkması için üç saat gerekir. Daha sonra yaklaşık sekiz saat boyunca imbikler 1000-1100 °C' ta tutulur. Yüklemeden altı saat sonra ilk ürün alınmaya başlanır.

Yoğunlaştırıcılar maksimum buhar oranına göre tasarlanmalıdır ve yoğunlaştırıcı sıcaklığı işlenen Zn buharı miktarına bağlı olarak 415-550 °C arasındadır. Kimyasal mavi toz adı verilen oluşum, metalik Zn üretiminde istenmeyen bir yan üründür. Mavi toz etrafı bir oksit film ile kaplı Zn metali damlacığıdır ve bu oksit tabakası damlacıkların birleşmesini önler.

Sisteme ara sıra %0.2 oranında NaCl eklenmesi ile mavi tozu kaplayan oksit kabuğu kırılarak yapışma sağlanır. Bunun büyük bir çoğunluğu 1100 °C' ın altındaki sıcaklıklarda Zn buharı ile CO₂ arasındaki reaksiyondan kaynaklanır ($Zn(b)+CO_2(g) \rightleftharpoons ZnO(k)+CO(g)$). Bu egzotermik bir reaksiyondur ve Zn buharı indirgenme sıcaklığından yoğunlaşma sıcaklığına yeterince çabuk indirilemediğinde oluşur. Bir de çok ince parçacıkların donması ile oluşan fiziksel mavi toz vardır.

Eğer sıcaklık Zn buharının kaçmasını önleyecek kadar düşük ise, yatay imbikte Zn' nun yoğunlaşması esnasında aşırı miktarda mavi toz oluşur. Bununla birlikte sıcaklık mavi toz oluşumunu en aza indirecek kadar yüksek ise fark edilir miktarda buhar kaçacaktır. Bu problem metalden uzatma boruları kullanılarak çözülmüştür. Bu sayede kaçan buhar mavi toz olarak tutulur ve Zn veriminde %2-3 arası bir artış sağlanır.

Yüklemeden ürün alma aşamasına kadar geçen toplam süre 24-48 saattir. Tek bir geçişte imbiklerden Zn kazanımı %65-70 iken, malzemenin sisteme yeniden verilip geri kazanılması ile bu oran % 95' lere çıkabilir.

3.3.2 Düşey (dıştan ısıtmalı) imbik

Yük olarak Kalsin haline getirilip, briketlenmiş cevher kullanılır. İndirgeme gazları, kok kömürü yada antrasitin, hava oksijeni ile yakılması ile elde edilir. Cevher, indirgeme yakıtı ve artık sülfite çözeltisi, katran, zift gibi geçici bir bağlayıcı ile şili değirmeninde karıştırılır. Briketler daha sonra yakıtta uçucu bir maddenin de eklenmesiyle bir otojen pişirme fırınında kok haline getirilir.

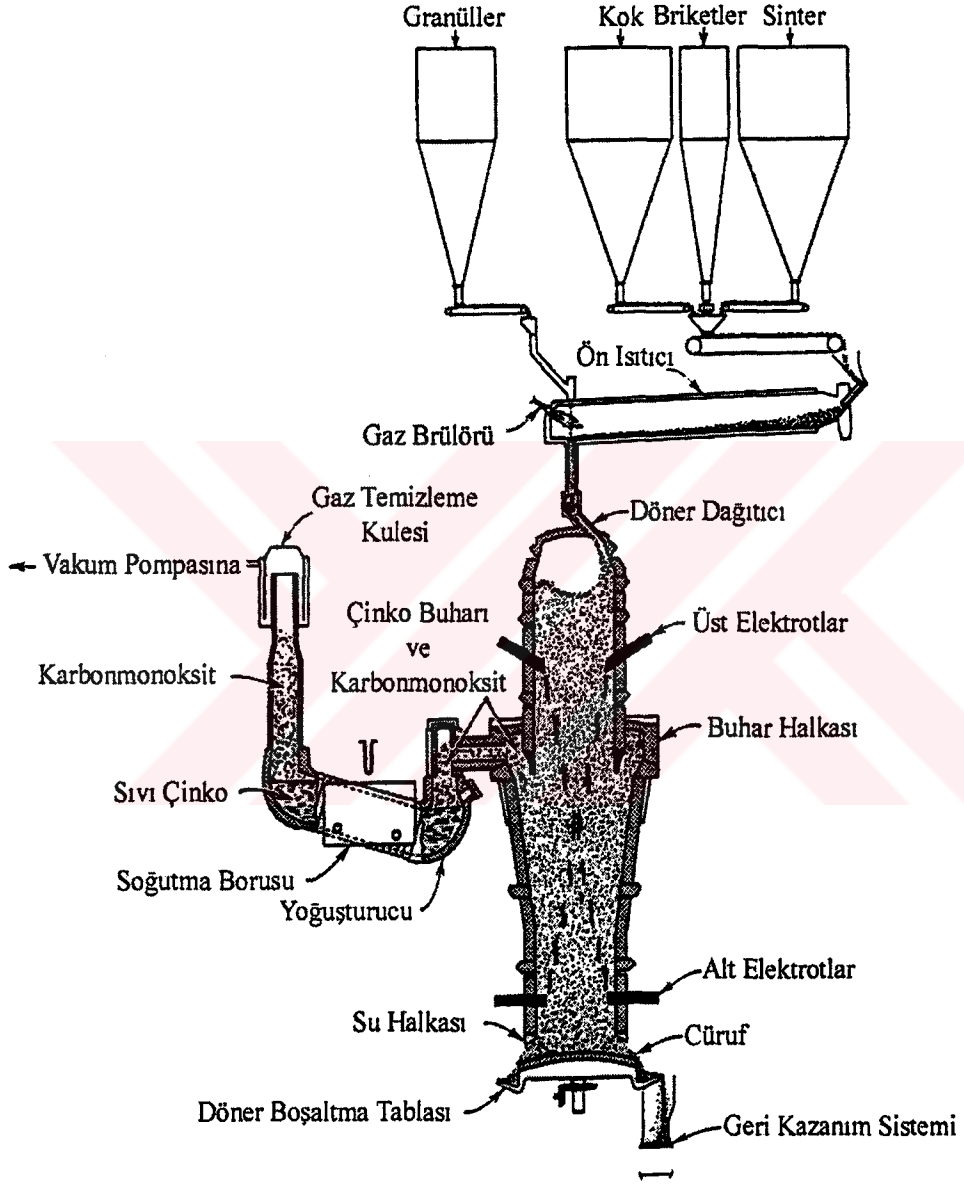
İmbik dikdörtgen şeklinde, yaklaşık 30 cm genişliğinde ve 1.8-2.5m uzunluğundadır. Duvarları, ısı transferini kolaylaştırmak ve Zn buharından etkilenmesini en aza indirmek için Silikon Karpit kaplıdır.

Fırın 1300 °C duvar sıcaklığına ısıtıldığında m²' sinden günde ortalama 18-20 kg metalik Zn alınmaktadır. İmbiklerin ömrü yaklaşık üç yıldır. Cüruf kısmı dipten, otomatik kontrollü bir boşaltma mekanizması ile su dolu bir kap içerisine alınır. Briketlerin imbikten geçişi esnasında, hava yada yanma ürünleri beslemenin tabanından verilir, böylece Zn buharı yoğunlaştırıcıya doğru hareket eder ve cüruf üzerinde yoğunlaşmaz.

3.3.3 Elektrotermik proses

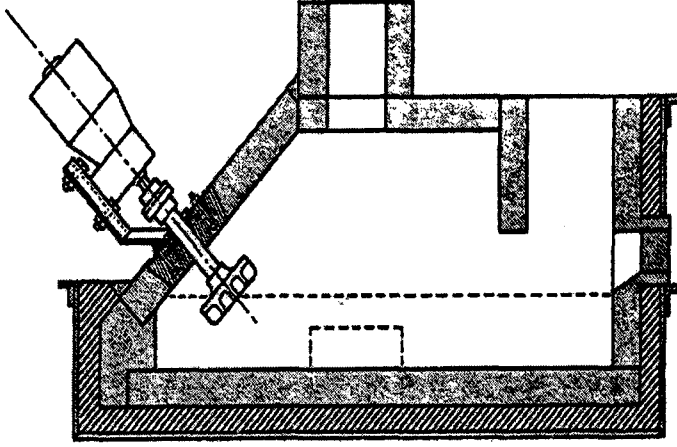
Waelz ve Wetherill proseslerinde, cevher yanma ürünü gazlarla doğrudan temasla ısınmaktadır. Bu işlem Zn buharını seyrelten yoğunlaşmayan gazların uzaklaştırılmasını gerektirir. Pahalı olan bu uygulama yoğunlaştırıcı kapasitesini ve konsantre Zn üretimini azaltır.

1) Düşey elektrotermik proses: Dikey, silindirik ve refrakter malzemesi kaplı fırın yaklaşık 2.5m iç çapa ve 11m yüksekliğe sahiptir. Şekil 3.3' deki gibi yerleşmiş grafit elektrotları vardır. Bu elektrotlar tek fazlı bir devre ile çapraz bağlanmıştır. Kok, briketler, sinter ve granüller bir ön ısıtıcıdan geçirilerek, sıcaklık dağılımını sağlamak için karıştırılarak, indirgeme sıcaklığının yakınına kadar ısıtılırlar. Aldığı elektrik enerjisi ile sıcaklık duvarlarda 900 °C, daha içerde eksen kısmında 1200 °C ve yukarıda 1400 °C' a kadar yükselir. Her biri yaklaşık 30cm çapındaki elektrotlar 8000 A kadar akım sağlarlar. Silindirik şekilli fırın, bir kısmından bozularak, Zn buharı ve gazların çekilmesine olanak verecek bir düzenek eklenmiştir. Bir vakum pompası ile Zn buharı ve CO gazının ocaktan yoğunlaştırıcıya geçişi sağlanır. Yoğunlaştırıcıda yoğunlaşan Zn sıvı olarak ele geçer.



Şekil 3.3 St. Joseph elektrotermik eritme fırını.

2) Elektrotermik ark fırını (Sterling Prosesi): Yaklaşık %18-20 oranında Zn ve bir miktar da Fe içeren karbonatlı cevher kullanılır. Isının çoğu yaklaşık 60 cm çapındaki grafit elektrotlar ve cüruf banyosu arasındaki arkın ateşlenmesi ile üretilir. Artan ısı doğrudan yüke yayılmaktadır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Sterling elektrik fırınları ve düşey imbiklerle kullanılan sıçratmalı yoğuşturucu.

Yoğunlaştırıcı tasarlanırken; mavi toz oluşumunun önlenmesi için buharın doğrudan yoğunlaşabileceği kadar büyük bir yüzey gereklidir. Bunun yanı sıra yoğunlaşmayan gazlar karışımı, olabildiğince çabuk soğutulmalıdır. Son olarak da tüm bu işlemler olabildiğince küçük bir hacimde yapılmalıdır. (Bu fırın tipi artık kullanılmamakla birlikte, yoğunlaştırıcısı düşey imbikte büyük başarı sağlamıştır.)

Grafit bir shaft ile sürülen bir kepçe erimiş Zn' yu banyodan uzaklaştırır. Zn banyosu suyla soğutulan metal halkalarla 500 °C civarında tutulup buhar ve gazın çığ noktası altında kalması sağlanır. Oluşabilecek mavi toz sıvı Zn üzerine çökerek bir refrakter malzemesi görevi görür. Isının doğrudan yük içinden geçirilmesi dıştan ısıtmalı tiplere göre ısı verimi yükseltir.

3.3.4 İmperyal eritme fırını (IEF)

Zn ve diğer metaller bu fırında yüksek fırındaki gibi üretilir. IEF' nin başarısı; ocağın ve yoğunlaştırıcının tepesindeki Zn buharı içeren gazlara yüksek sıcaklık sağlamasındadır. Bu sayede düşük sıcaklıklarda reaksiyonun reaktanlar yönüne kayması önlenmiş olur.

Zn yoğunlaştırıcıdaki gazlardan soğutularak değil, mekanik bir karıştırma ile sağlanan şiddetli erimiş kurşun yağmuru ile absorblanarak kazanılır. Sonuçta Zn, Pb' dan; ya alaşımı soğutup Zn' ca zengin tabaka uzaklaştırılarak yada buharlaşması için alaşıma vakum uygulayarak geri kazanılır.

IEF' nin birinci avantajı kapasitesinin büyük olması, ikinci avantajı Zn ve kurşun külçelerinin aynı anda üretilmesine izin vermesidir.

Sinterleşmiş Zn veya Zn-Pb konsantresi ve kok ön ısıtmadan sonra fırına eklenir. PbO indirgenir ve eriyik Pb fırının dibine akarak cüruf tabakasının altında birikir. Au, Ag ve Cu gibi safsızlıkları da içeren Pb hemen uzaklaştırılır. Sonra fırın içindeki ZnO hemen indirgenir ve oluşan Zn buharı fırının üstüne doğru çıkar. 1000 °C sıcaklıktaki (bu yeniden okside olabileceği sıcaklığın üzerindedir) Zn buharı ve fırın gazları ısıtılmış bir koridordan yoğunlaştırıcıya alınır. Düşey ve bir motorla sürülen kepçe ile Pb havuzundan sağlanan Pb damlaları yağmuru ile absorblanan Zn; ya alaşım soğutulularak yada vakum uygulanarak geri kazanılır. Bu Pb' lu yoğunlaştırıcı fırın dibinden alınan kurşun geri kazanımı ile karıştırılmamalıdır. (Kirk-Othmer, 1970)

3.3.5 Elektrolitik yöntemle Zn üretimi (Çinkur firmasının kullandığı yöntem)

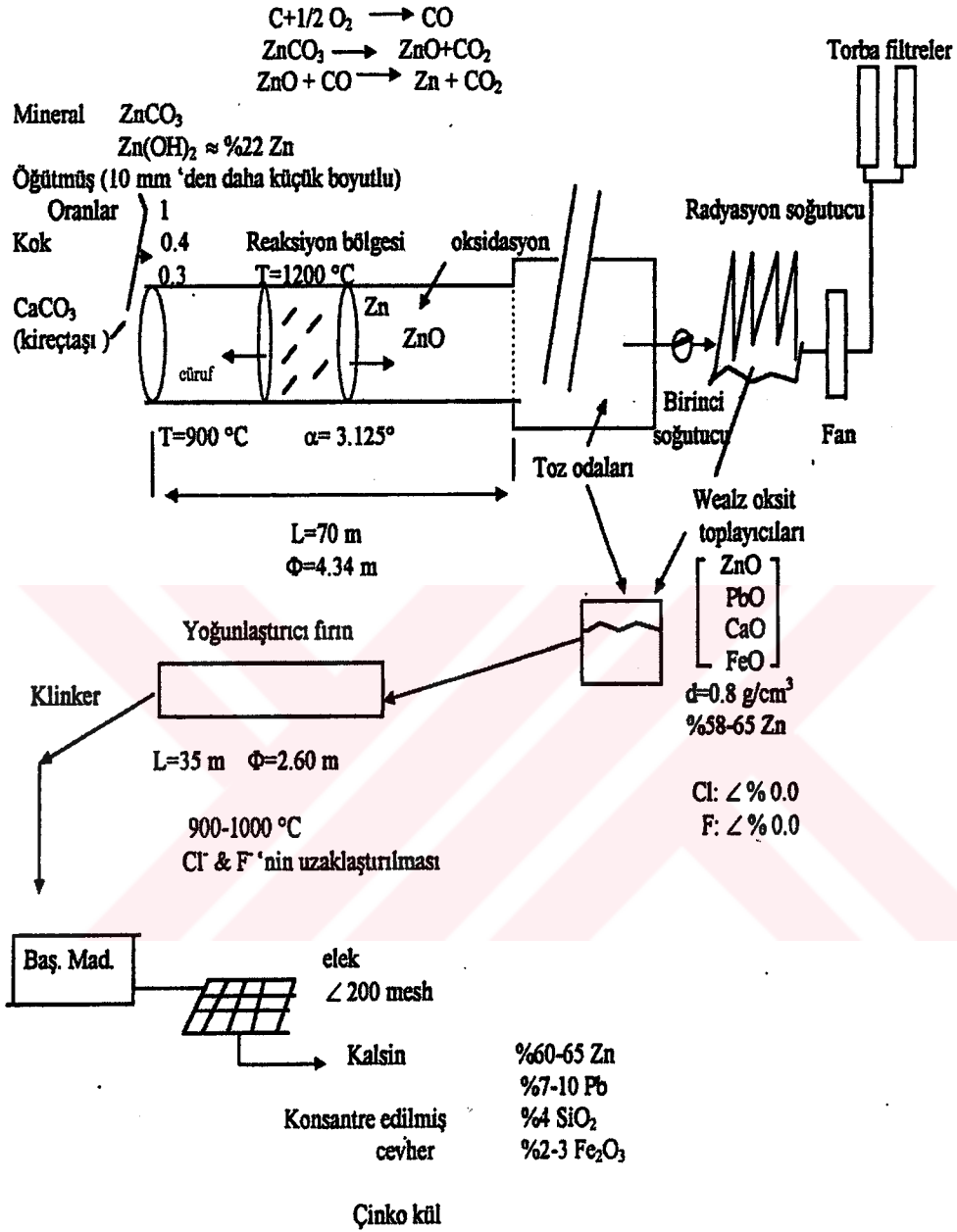
En saf Zn metali üretimi elektrolitik yöntemle yapılır, bu yöntemle elde edilen Zn külçeleri %99.995 saflıktadır. Cevher konsantresi, saflığının yüksek olmasını sağlayan birçok

aşamadan geçmekte ve bu aşamaların kontrolünün zorluğu ile birlikte de pahalı bir yöntem haline gelmektedir. Ayrıca kullanılan oldukça saf zeltiller, yapılan kimyasal kontroller de saflık derecesi üzerinde etkili olmaktadır.

Tüm elektrolitik Zn tesisleri genel olarak birbirini takip eden dört aşamadan meydana gelmiştir: 1) Konsantrenin kavrulması, 2) kavrulmuş konsantredeki (Kalsin) Zn' nin özütlenmesi amacıyla katı-sıvı reaksiyonu, 3) oluşan çözeltinin saflaştırılması ve 4) zeltinin elektrolizi ile metalik Zn' nin ele geçirilmesi.

Teze konu olan üretim yapılmasının düşünüldüğü Metal Oksit Kimya San. A.ř. tesislerinde inkur adlı firmanın ürettiği elektrolitik külçe Zn kullanılmaktadır. Bu sebeple, hem elektrolitik Zn üretimine örnek olması, hem de tasarlanan yöntemdeki Kalsin' den likit Zn retimi aşamasında bu yöntemin ilk aşamasına benzer bir yol izlenmesi açısından, inkur firmasının elektrolitik külçe Zn retimi aşamalarını özetlemek yararlı olacaktır.

1) Kavurma aşaması



Şekil 3.5 ÇİNKUR Kalsin elde etme şeması.

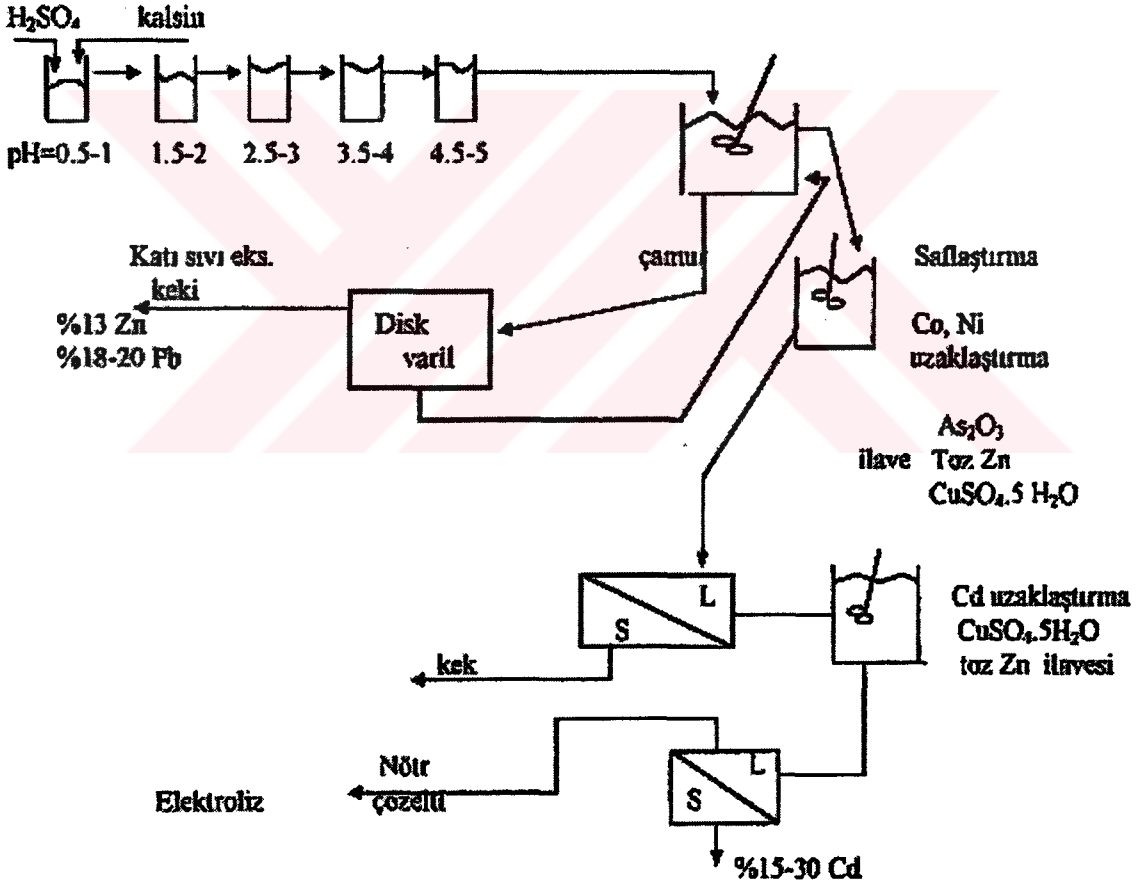
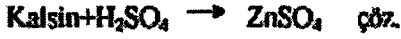
Yaklaşık % 22 oranında Zn içeren karbonatlı cevher Şekil 3.5' te gösterildiği gibi kok kömürü ve kireç taşı ile birlikte 1: 0.4: 0.3 oranında karıştırılarak parça büyüklüğü 10mm' den küçük olacak şekilde öğütülür. Daha sonraki aşamada yaklaşık 1200 °C' lık bir fırında kavurma işlemi gerçekleştirilir. Bu sırada kok kömürünün içerdiği karbon sisteme verilen yakma havasının oksijeni ile CO' e okside olur ve ZnO' i Zn' ya indirger. İndirgenmiş Zn metali,

buhar fazdadır ve yine ortamdaki havanın oksijeni aracılığıyla % 65 Zn içeren ZnO' i meydana getirir. Oluşan ZnO soğutma işleminden geçirilerek, yoğunlaştırıcıya gönderilir.

Burada yaklaşık 1000 °C' ta yoğunlaştıktan sonra Kalsin adı verilen hali alır. Son işlem olarak parçacık büyüklüğü 200 mesh' ten küçük olacak şekilde öğütülerek bir sonraki aşama olan katı-sıvı reaksiyonu ünitesine geçmeye hazırdır.

3) Katı-Sıvı reaksiyonu

Katı Sıvı Reaksiyonu



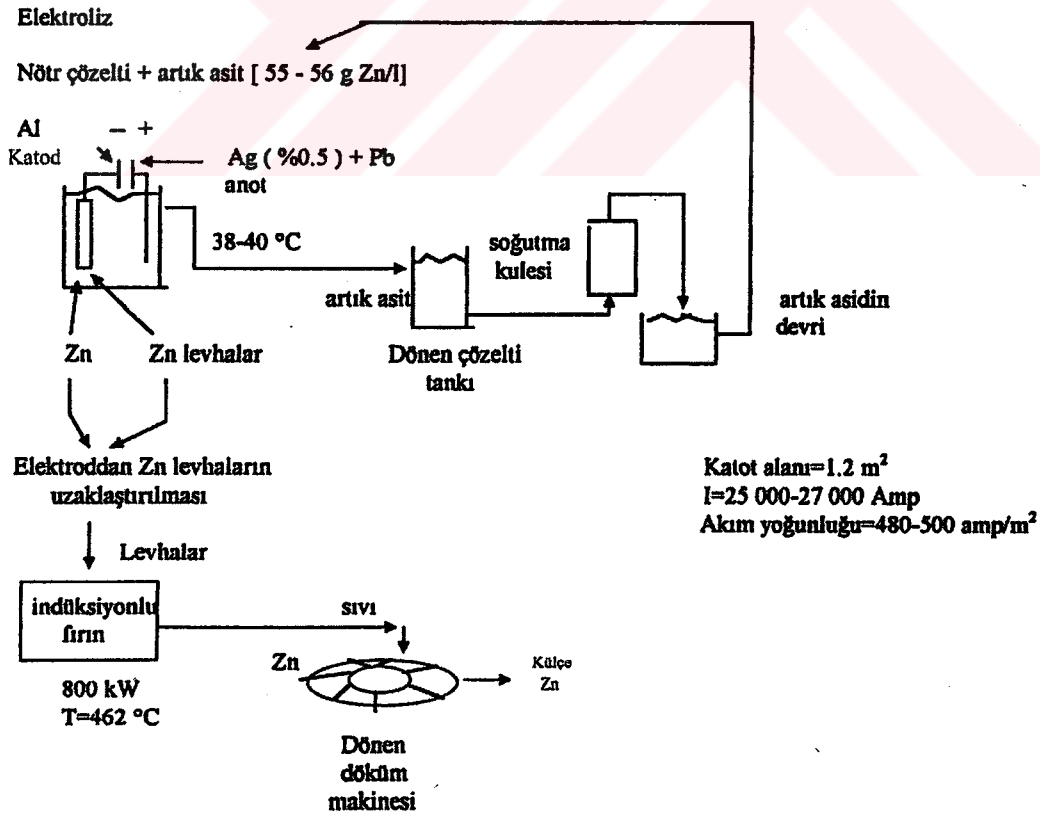
Şekil 3.6 Kalsin' in katı-sıvı reaksiyonu şeması (ÇİNKUR).

Beş adet her biri bir öncekinden daha derişik H_2SO_4 çözeltisi içeren kazan mevcuttur. Kalsin sırası ile bu kazanlarda pH kontrolü altında bekletilip karıştırıcı kaba alınır. Sonrası

Şekil 3.6' daki gibi safsızlıkların uzaklaştırılması ve çözeltinin elektrolize hazırlanması aşamalarıdır.

3) Elektroliz

Katı-sıvı reaksiyonu işlemi sonucu oluşan nötr çözelti Al katot ve %0.5 Ag içeren Pt anodun bulunduğu elektroliz hücresinde artık asit (55-60 g/l) ile asitlendirilir. Bu sırada sistem sıcaklığı 38 – 40 °C' tır. Daha sonra elektroliz için gerekli elektrik akımı verilerek elektroliz olayı başlatılır. Zamanla katot üzerinde toplanan Zn sıyrılarak bir indüksiyonlu fırında 462 °C' a kadar ısıtılır, eriyen Zn kalıplara dökülür. Kalıplarda soğuduktan sonra %99.995' lik elektrolitik külçe Zn üretilmiştir. Elektrolizden arta kalan asit çözeltisi bir tankta toplanarak soğutulup yeniden elektroliz hücresine beslenir. Böylece asit tekrar tekrar kullanılmış olur (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Elektroliz şeması (ÇİNKUR).

4. ÇİNKO OKSİT

4.1 Çinko Oksidin Tanımı ve Özellikleri

Çinko oksit ticari olarak kullanım alanı en yaygın kimyasal maddelerden biridir. Kimyasal formülü ZnO olan çinko oksidin molekül ağırlığı 81.38 g' dır. Beyazdan grimsi beyaza kadar renklerde olup, hekzagonal kristal yapıdadır. Saf oksit sıcakken sarı renktedir, soğuyunca beyazlaşır. Suda çözünmez fakat asidik ve bazik çözeltilerde çözünür. İçerdiği yabancı maddeler rengi etkilediği gibi ısı ile muamele edilerek sarı, yeşil, kahverengi, kırmızı ZnO elde edilebilir. Doğada Zinkit minerali olarak meydana gelir, bazen kırmızı Zn cevheri olarak adlandırılır, kırmızı renk cevherdeki Mn miktarının % 9' dan fazla olduğunu gösterir. Diğer önemli cevher Franklinit' tir, bu mineralde Zn, Mn ve Fe gibi metallerin oksitleri değişik oranlarda bulunur. ZnO içerisinde yer alan başlıca safsızlıklar: Pb, Fe, Cd gibi elementler olup, az miktarda Mn, Cu, S gibi elementler de bulunabilir.

Ticari ZnO, üretim metoduna bağlı olarak üçe ayrılmaktadır; Fransız ve Amerikan Prosesi' nden elde edilen ZnO' in değişik özellikleri ve kullanım alanları vardır. Fransız Prosesi, kimyasal olarak çok saf, beyaz ve parlak bir ZnO verir. Saflığın diğerlerinden daha fazla önemli olduğu ilaç, kozmetik gibi alanlarda kullanılır. Zn içeren cevherden başlayarak elde edilen Zn buharının oksitlenmesi yolu olan Amerikan Prosesi ile elde edilen ZnO ise ZnO' in en çok tüketildiği sektör olan lastik ve kauçuk üretiminde kullanılmaktadır. Bu proseste çeşitli fırınlar kullanılmakta ve her fırın kendine özgü, değişik fiziksel ve kimyasal özelliklerde ZnO üretebilmektedir.

Fiziksel özellikleri açısından iğne ve küresel olmak üzere iki şekilde ZnO vardır. İğne şeklindeki parçacıklardan oluşunu özellikle boya sektöründe kullanılır. Küresel olanı ise lastik yapımında tercih edilir. Amerikan Prosesi yoluyla elde edilen ZnO' in saflığı, % 98-99.5 ZnO arasında değişir. Fransız Prosesi ile üretilene kıyasla safsızlık derecesi daha fazladır ve parlaklığı daha azdır. Parçacık büyüklüğü değişir ve asitlik derecesi daha yüksektir.

ZnO üretiminde üçüncü proses ise, çeşitli reaksiyon yan ürünlerinin Zn içeriğini geri kazanmak amacını taşır.

A.B.D’de, çinko oksit standardı, “Pb ihtiva etmeyen ZnO” olarak belirlenmiştir. Amerikan Prosesi ile elde edilen ZnO, kurşunlu ve kurşunsuz olarak sınıflandırılmaktadır. Kurşunlu ZnO, Pb ve Zn cevheri karışımından veya kurşunsuz ZnO ile PbSO₄ karıştırılarak elde edilmektedir. Bu yolla üretilen kurşunlu ve kurşunsuz ZnO’ nun ASTM özellikleri Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Amerikan Prosesi ile üretilen ZnO’ nun ASTM özellikleri

Özellikler	Pb içeren (%)	Pb içermeyen (%)
Çinko oksit (minimum)	62-67	98.0
Nem ve diğer uçucu maddeler (maksimum)	0.5	0.5
Nem ve diğer uçucu maddeler dahil olmak üzere toplam kirlilik	2.0	2.0
Büyük parçacıklar (maksimum)	1.0	1.0
Suda çözünebilir madde	1.0	-
Normal veya bazik kurşun sülfat	23.5-28.5	-

Günümüzde kalsine edilmiş Zn cevheri kullanıldığından safsızlık miktarları daha azdır. Bazı durumlarda üretilen yüksek saflıklı ZnO, kullanılacağı yere göre, katılacağı ürünün fiziksel özelliklerini iyileştirmek amacıyla, eklenen safsızlıklar da vardır.

4.1.1 Fiziksel özellikleri

Özgül ağırlığı 26 °C’ da 5.606 g/cm³’ tür. Süblimleşme sıcaklığı 1800 °C, erime noktası 1975 °C’ tır. Buharlaşma 1300 °C civarında farkedilebilir. Isıtıldığında ZnO, Zn içeriği yükselir, çünkü özellikle redoks ajanlarının bulunduğu ve basıncın düşük olduğu durumlarda oksijen Zn’ dan daha çabuk buharlaşmaktadır.

Optik özellikler: ZnO' in kristalleri saf halde, renksiz bir görünümde dir. Kırılma indisi 2.008-2.029 arasındadır.

Foto iletkenlik: ZnO yüzeyi üzerinde, aktif oksijen veya peroksit iyonu ışığın katalizör etkisi ile ortaya çıktığı için, ZnO' in ışığı iletmesi önemli bir fiziksel özelliğidir. Ortaya çıkan aktif oksijen ZnO' in bir başka madde ile birleşmesini sağlar. ZnO' in suda çözünen kısmının az oluşu, elektriksel izolasyonda kullanılması için bir tercih sebebidir.

ZnO elde edilışinden hemen sonra oldukça hacimlidir. Paketleme anına kadar yoğunluk artar ve 400,5-560,7 kg/m³' e kadar yükselir. Depolama ve nakliyat yerlerinin ekonomik olarak kullanılması için, çinko oksidin yoğunluğu 961,2 kg/m³' e kadar çıkarılmaktadır.

Dökme yoğunluk	: 500-700 kg/m ³
Spesifik yüzey alanı	: 4.00 m ² /g
Spesifik yüzey çapı (mikron)	: 0.22-0.32
İncelik (325 mesh)	: % 99.95-99.99
Genel parça şekli	: Yuvarlak

4.1.2 Kimyasal özellikleri

Ticari olarak üretilen ZnO' in kimyasal saflığı çok yüksektir. Fransız Prosesi ile elde edilen ZnO' in kimyasal özellikleri Çizelge 4.2' de verilmiştir:

Çizelge 4.2 Fransız Prosesi ile üretilen ZnO' in kimyasal özellikleri.

Özellikler	Ağırlıkça (%)	Ağırlıkça (%)
Çinko oksit	99.9	99.7
Çinko sülfat	-	-
Kurşun	0.004 (max)	0.006 (max)
Kadmiyum	0.002 (max)	0.004 (max)
Bakır	0.002	0.004
Demir	0.004	0.006
Mangan	0.002	0.004
Kükürt	-	-
SO ₃ ⁻	-	-
Klor	-	-
Suda çözünebilen	0.02	0.05
HCl' de çözünemeyen	0.0001	0.001
Yanma kaybı (800 °C)	0.20	0.20
Nem	0.10	0.10
325 mesh elek kalıntısı	0.02	0.05

ZnO pigmentlerinin kimyasal performansı, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin fonksiyonudur. Spesifik yüzey, parçacık büyüklüğü ve biçimi, kristal yapısının bozulup bozulmadığı gibi etkenler kontrol edilmelidir. Safsızlıkların cinsi ve pozisyonu kimyasal açıdan oldukça önemlidir. Örneğin, kükürtlü safsızlıklar sülfat, sülfid, kükürt dioksit, halinde olabilir ve ZnO

yüzeyini bir tabaka halinde kaplayabilir. Bunlar performans özelliklerini etkilediğinden, önlenmesi için yeniden ısıtma, rafinasyon, yüzey muamelesi, yıkama gibi metotlar geliştirilmiştir. (TÜMAŞ, 1978)

4.2 ZnO' in Kullanım Alanları

4.2.1 Lastik endüstrisi

ZnO 1839' lara kadar lastik sadece kumaşlara su geçirmezlik özelliği vermek amacı ile kullanılıyordu. Dolayısı ile üretilen lastik miktarı da günümüze oranla azdı. İlk vulkanize lastik, ZnO içermiyordu, fakat daha sonra vulkanizasyon reaksiyonlarında (kükürtle sertleştirme) birçok inorganik maddenin, katkı olarak kullanılabilceği anlaşılmıştı. Vulkanize lastik yapımında ZnO kullanımı ilk defa 1849 yılında patente bağlanmıştır.

Lastik yapımında organik katkı maddelerinin kullanılmasından önce, ZnO lastiğe renk vermek ve katılaştırmak amacıyla kullanılıyordu. Böylece lastiğin gerilme kuvveti ve ultra viyole ışığa karşı korunma gücü artıyordu. ZnO' in beyaz rengi ve zehirli olmayışı, lastik yapımında bugün de hala tercih edilmesini sağlayan özelliklerindedir.

Organik maddelerin bir çoğu, bir başka inorganik madde kullanılmadığı durumlarda bile, vulkanizasyon işleminde hızlandırıcı olarak yer alırlar. Ancak bir inorganik bazla birlikte kullanıldıklarında etkileri daha da artar. Bu amaçla en çok kullanılan aktivatör ZnO' tir.

ZnO organik hızlandırıcıyı aktive etmek amacı ile organik asitlerle reaksiyona girerek lastiğin çözülebilirliğini sağlar. Bu amaçla kullanılan stearik asit, palmiye yağı, reçine, ve reçine yağ asitleri, aynı zamanda vulkanizasyon reaksiyonu öncesinde lastiğin özelliklerini geliştirirler. Organik asidin Zn tuzu, hızlandırıcı ile reaksiyona girerek bir tuz veya kompleks oluştururken, ilk organik asit yeniden ortaya çıkar ve süreç benzer şekilde tekrarlanır. Zn

içeren madde asıl hızlandırıcıdır. Vulkanizasyon reaksiyonu sırasında, kükürt aktif hale gelerek lastik ile reaksiyona girer ve vulkanize lastik oluşur. Çinko sülfür bu reaksiyonun diğer bir ürünüdür.

Vulkanizasyon için kullanılan ZnO miktarı genellikle lastik miktarının % 3-5' i kadardır. Optimum değer ise % 10-15 arasında değişir. Şeffaf maddelerin yapımında, % 1-2 oranında kullanılır.

Organik hızlandırıcılar, ZnO' in içindeki safsızlıklara ve özellikle de Pb ve S' e karşı oldukça duyarlıdır. Bunun yanı sıra, kullanılan ZnO miktarının, hızlandırıcının aktivasyonunu sağlayacak miktardan daha çok olması halinde, organik maddeler olumsuz etkilenir.

ZnO' in içerdiği Pb ve Cd' un her hızlandırıcıya göre değişen etkileri olmaktadır. Pb ve Cd kükürt ile birleştikleri için, meydana gelen lastiğin rengini de etkilerler.

Kükürt, SO_2 , SO_3^- , SO_4^{2-} halinde bulunabilir. $PbSO_4$ dışındaki kükürtlü bileşikler, asitlik değerinin artmasına neden olurlar. Asitlik genel olarak vulkanizasyonu geciktirir; ama merkaptobenzotiazol gibi hızlandırıcılar kullanıldığında, vulkanizasyon istenen şartlarda oluşur.

ZnO' in lastik içinde dağılımını arttırmak ve karışma prosesini hızlandırmak için; ZnO yüzeyi, yağ asitleri gibi organik katkı maddeleri ile muamele edilmektedir. ZnO' in lastikle karışma prosesinin hızını etkileyen sıcaklık, parçacık büyüklüğü ve şekli, lastiğin cinsi gibi daha bir çok etken vardır.

Lastik yapımında, küresel parçacıklar halindeki ZnO tercih edilmektedir. İğne şeklindeki parçacıklar, hızlandırıcının aktivasyonu için minimum değerden fazla miktarda ilave edildiklerinde, oldukça sert bir lastik karışımı oluşturdukları için tercih edilmezler.

Lastik endüstrisinde kullanılan ZnO' in parçacık büyüklüğü de birçok etkene bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Ortalama parçacık büyüklüğü 0.1-0.3 mikron çapında olması istenir. Oldukça küçük ve ince parçacıklardan oluşan ZnO şeffaf eşya yapımında özellikle tercih edilir.

Lastik içinde tamamen ıslanma özelliği nedeniyle, büyük hacimlerde (her 100 hacim lastik için 10-20 hacim) ilave edilebilir. Bu karakteristik, ZnO' in antiseptik özellik kazandırması nedeniyle de özellikle istendiği cerrahi bant yapımında kullanılmasını sağlar.

4.2.2 Koruyucu ve dekoratif kaplamalar

Koruyucu kaplama alanında ZnO, en çok ahşap yüzeyler için boya yapımında kullanılır. Binaların dış yüzeylerinin kaplanmasında ZnO' in kullanılması bir çok etkene bağlıdır. Beyaz renkli kaplayıcı pigment olan ZnO aynı zamanda kimyasal olarak reaktif bir maddedir. Aynı ortamda bulunan organik asitlerle reaksiyona girerek sabun oluşturur; bu diğer pigmentlerin yağ ile karışımına yardımcı olurken boyaya tiksotropik kıvam verir. Boya duvarlara sürüldükten sonra ve hava ile temas başladığı anda, ZnO, organik bağlayıcı maddenin oksidasyonundan ortaya çıkan asitlerle reaksiyona girmeye devam eder.

Ultraviyole ışığı geçirmeyen pigmentlerden en önemlisi ZnO' tir. Çünkü hava ile temas halindeki bir kurutucu yağın ömrü ultraviyole ışıktan korunmadığı sürece çok kısadır, ayrıca pastel renklerin yapımında ZnO kullanılmazsa renk çabuk solar.

Bina boyalarında ZnO kullanımının bir nedeni de, küflenmeyi engelleyici etkisidir. Diğer pigmentler boyaya ZnO' in verdiği küflenmeyi engelleyici etkiyi vermez.

ZnO duvara sürülen boyanın toz haline gelmesini engeller ve boya tabakasına sertlik kazandırır. Ayrıca oluşturduğu bazı sabunlar, suda çözünerek deterjan etkisi gösterir ve boyanın kir tutmasını önler.

ZnO ayrıca endüstriyel emaye cilaların yapımında da kullanılmaktadır. Emaye tabakasına sertlik ve aşınmaya karşı direnç kazandırmakta ve parlaklığı korumaktadır.

Bu amaçla Fransız Prosesi ile üretilen ZnO ve Amerikan Prosesi ile elde edilen ZnO olmak üzere iki tip ZnO kullanılmaktadır. Fransız Prosesi ile elde edilen ZnO daha saf ve reaktif olduğu gibi partiküller daha küçük ve eşit boyutlarda olduğu için, endüstriyel emayelerde daha çok kullanılmaktadır. Amerika Prosesi ile elde edilen kurşunsuz ZnO partiküllerinin şekli ve büyüklüğü kullanılan proses tekniklerine bağlı olarak değişmektedir. Küresel küçük partiküller gibi, iğne şeklindeki partiküller de boyada kullanılmakta ancak iğne şeklindeki partiküllerin kullanıldığı hallerde daha fazla miktarda organik bağlayıcı madde gerekmektedir.

4.2.3 Seramik ve cam

Lastik ve boya sanayiinden sonra ZnO' in en çok kullanıldığı yerlerden biri de seramik sanayiidir. Cam, cila, emaye, porselen gibi çeşitli seramik eşyanın yapımında önemli miktarlarda ZnO kullanılmaktadır. Başlıca kullanım nedenleri:

- beyaz renkli olan ZnO' in seramik eşyaya hiçbir renk vermeden parlaklığını arttırması,
- 1975 °C' da eriyen ZnO' in refrakter bir madde olup, seramik yapımında yumuşama sıcaklığını alçaltması, viskoziteyi düşürmesi ve olgunlaşmayı sağlaması,
- seramiğin genleşme katsayısını düşürerek elastikliği arttırıp, ısıl ve mekanik şoklara karşı direncini yükseltmesi,
- ferritlerle birlikte kullanıldığında seramiğin magnetik ve elektrik karakteristiklerini geliştirmesi

şeklinde sıralanabilir.

Teknik cam eşya yapımında ağırlıkça %10 oranında ZnO kullanılmaktadır. Böylece elde edilen cam kimyasal maddelerden etkilenmez, ısıya dayanıklıdır, bu nedenle laboratuvar eşyaları, termometre tüpleri, fırın kapları gibi cam malzemelerin yapımında kullanılır. Ayrıca camın optik özelliklerini de geliştirir.

ZnO içeren cila ve emaye ise sıhhi malzeme, buzdolabı, çamaşır makinesi, alüminyum ve demir tabakaların kaplanmasında kullanılır. Elektriksel direnci artırma özelliği ile de elektrikli aletlerin emaye kaplanmasında kullanılır.

4.2.4 Tekstil

Son yıllarda tekstilde kullanılan ZnO miktarı seramik sanayiinde kullanılan ZnO miktarına ulaşmış durumdadır. Bu alanda en çok ZnO kullanımı, otomobil lastiklerinde ve lastik hortum yapımında kullanılan yüksek sağlamlıkta kordon imali için viskoz suni ipek üretimi alanındadır. Kullanım alanlarından bazıları ve ürüne kazandırdığı özellikler aşağıdaki gibidir:

- beyazlık ve dayanıklılık,
- yüzey aktif maddelerle birlikte dokumalara rengin uygulanmasını sağlayan asetat ve formatları oluşturma,
- ZnO türevlerinin (genellikle $ZnCl_2$) küf ve bakteriye karşı etki yaratması,
- kumaşa su geçirmezlik ve yumuşaklık kazandırması nedeniyle, genellikle dolgu malzemesi olarak kullanılması

olarak özetlenebilir.

4.2.5 Diğer alanlar

Taban döşeme

Beyaz rengi ve boya pigmenti olarak kullanımını sağlayan özellikleri dolayısıyla özellikle yer muşambası (linoleum) ve çini döşemeciliğinde kullanılmaktadır.

Yağlama yağı

ZnO, sürtünmeyi önleyiciler ve yağlama yağı yapımında, dolgu maddesi, pigment veya kimyasal bir katkı maddesi olmak üzere çeşitli amaçlarla da kullanılır. ZnO içeren yağlama yağları sürtünme ve güç giderlerini azaltıcı bir etki yaratarak yağlama yağının okside olmasını engeller. Bu oksidin meydana getirdiği Zn sabunları, yağlama yağı içinde hidrokarbon çözücülere karşı direnç kazandırır, yağlama yağının düşük sıcaklıklarda kullanılmasını sağlar, su içindeki tellerin paslanmasını önler.

Kimyasal dumanlar

I. ve II. Dünya Savaşları sırasında kimyasal dumanların yapımında kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılmasının nedeni; dumana beyaz bir renk vermek ve yanma hızını yavaşlatarak daha uzun süre varolmasını sağlamaktır. (TÜMAŞ, 1978)

İlaç ve kozmetikte ZnO kullanımı

ZnO, ilaç ve kozmetik sektöründe diğer sektörler kadar yaygın ve fazla miktarda olmasa da oldukça kullanılan bir hammaddedir. Zn hücre yenilenmesi, seksüel olgunlaşma, üreme, koku, tat alma, yaraların iyileşmesi ve vücut savunmasında önemli görevlere sahiptir. Bunun dışında, kanser, dejeneratif hastalıklar ve derinin yaşlanmasında rol oynayan serbest radikallerin vücuttan atılmasında önemli bir antioksidandır. Deri, saç ve tırnak sağlığının korunması için son derece gereklidir. Zn eksikliğinde, saç dökülmesi, saçta matlaşma, tırnaklarda kırılma, ekzama benzeri deri döküntüleri ve ağızda yaralar ortaya çıkabilir. Bağışıklık sistemi için gerekli olduğundan, eksikliğinde daha sık bakteri ve mantar

enfeksiyonlarına rastlanır (Zinco 220 capsül, Plantafarma). Yine Zn eksikliğinde, gribal enfeksiyonlar meydana gelir (23 Kasım 1996, Hürriyet Gazetesi).

Bebekler için pişik önleyici kremlere (Popiş (%15 ZnO), Çinkos Pomad (%40 ZnO), Med-Care) katılır, antiseptik, ve olağan üstü kurutucu etki gösterir. Güneş yanığı, böcek sokması, alerjik döküntüler, kızamık, su çiçeği v.b. hastalıklarda oluşan şişlik ve kızarıklıklarda (Kalmosan, Kurtsan A.Ş.) etkin bir maddedir.

ZnO içeren ilaçlar, prostat bozukluğuna karşı kullanıldığında, prostatın aşırı büyümesini önlediği görülmüştür. Zn dihidrotestesteronun üretimini ve aktivitesini engeller. Sistit hastalığında karşılaşılan doku zedelenmelerinin ve tahrişlerinin düzgün şekilde iyileşmesine yardım eder.

Ek olarak antiseptik etkisi ve esneklik kazandırma özelliğinden dolayı yara bandı, ameliyat bandı gibi sıhhi malzemelerin yapımında da ZnO kullanılmaktadır.

İlaç ve kozmetik alanında kullanılacak ZnO, %99.9 ve üzeri saflıkta olmalıdır. İnsan sağlığının önemi açısından içerdiği Pb, Cd, Cu, Mn, Fe gibi eser miktarlardaki safsızlıkların, özellikle de Pb ve Cd' un son derece az bulunması gereklidir (%0.0020 - 0.0040 gibi).

Pil ve gübre sanayisinde ZnO kullanımı

Günümüzde kullanımı hemen hemen dünyanın her yerinde yaygın olan Daniel Pili' nin ($Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$) yapımında kullanılır.

Ziraat alanında ise bitkilere verilen suyun içerisine az miktarda karıştırıldığında daha yeşil ve canlı olmalarını sağlayarak sararmayı önlemesi nedeni ile kullanılmaktadır.

5. ZnO ÜRETİM PROSESLERİ

ZnO üretiminin yapılmaya başlandığı ilk yıllardan günümüze ZnO üretiminde kullanılan cihazlar, teknolojiye ayak uydurarak gelişse de, metalürjisinde önemli bir değişme olmamıştır.

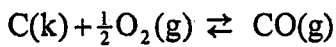
ZnO ticari olarak; “Fransız Prosesi”, “Amerikan Prosesi” ve “Elektrotermik Proses” olmak üzere başlıca üç yolla üretilir. Fransız Prosesi, Zn metalinin yüksek fırında ısıtılması ile oluşan Zn buharının, hava oksijeni ile oksidasyonundan ibarettir. Amerikan Prosesi ise, Zn cevherinin doğrudan karbonla indirgenmesi sonucu ortaya çıkan Zn buharının, hava oksijeni ile oksitlenmesi yoluyla ZnO üretimi yapar. Elektrotermik Proses’te ise Amerikan Prosesi’nden farklı olarak ZnO cevherinin indirgenmesi için fırın şarjının elektriksel direnci ile yaratılan ısı kullanılır.

Fransız Prosesi ile elde edilen ZnO daha beyaz ve safken, Amerikan Prosesi ile üretilen ZnO daha kirli beyaz ve saflığı daha azdır.

5.1 Amerikan Prosesi

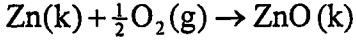
Proseste gerçekleşen kimyasal reaksiyonlardan bazıları aşağıdaki gibidir:

- 1) Zn cevherinin ($ZnCO_3$) Zn içeriğinin 1000–1200 °C’ da karbonla (bu amaçla kömür veya kok kullanılır) indirgenip Zn buharının oluşturulması. Bu sayede oluşan Zn buharı cevherin zenginleştirilmesi için oksitlenmeye hazırdır ve safsızlıkları da oldukça azaltılmıştır.





2) Zn buharının oksitlenmesi ile ZnO' in elde edilmesi.



3) CO₂' in Zn buharı ile CO' e indirgenmesi



ZnO indirgeme reaksiyonu sıcaklık ve CO derişimlerine bağlı tersinir bir reaksiyondur. Yani uygun şartlarda CO, Zn buharı için okside edici bir özelliğe sahiptir. Bu reaksiyonların gerçekteşmesi için sıcaklık 1100 °C' da sabit tutulmalı ve 1. reaksiyonun ikinci aşamasının daima sağa doğru (ürünler yönünde) oluşması için, karbon fazlasının kullanılması gereklidir. Optimum miktarlarda ZnO eldesi için reaksiyon şartları çok iyi kontrol edilmelidir.

Amerikan Prosesi yöntemi ile ZnO üretiminde, Zn içeren cevherin indirgenerek Zn buharının elde edilmesi için birbirinden farklı fırınlar üretim yöntemine göre değişse bile, bundan sonraki proses aşamaları, buharın oksitlenmesi, ZnO' in buhardan ayrılması gibi aşamalar her fırın tipinde aynıdır.

5.1.1 Izgaralı fırın

1850 yılında New Jersey Zinc Co. Tarafından geliştirilen bu proses ilk "Amerikan Prosesi" dir. Bu proste sabit bir ızgaranın üzerinde bulunan kömür yatağı, bir önceki yüklemenden elde edilen ısı ile ateşlenir. Ateşlemeden sonra, Zn cevheri ve kömür karışımı ikinci bir tabaka olarak kömür tabakasının üzerine yerleştirilir. Kömür yatağının altından hava verilerek

Zn' nun oksidasyonunu sağlayacak olan CO elde edilir. Bu prosesi kullanan bazı fırınlar aşağıda anlatılmıştır.

5.1.2 Eastern Wetherill fırını

Arka ve yan duvarları ortak olan dört ayrı fırından oluşur. Dört fırın birbirinden bağımsız çalışmaktadır. Her fırından çıkan buhar ayrı yanma odalarına gönderilmekte ve böylece yanma havasının kontrolü sağlanmaktadır. Sonuçta dört ayrı odadan çıkan ZnO ortak bir kanal yoluyla torbalara gönderilmektedir.

5.1.3 Western Wetherill fırını

12 veya daha fazla fırından oluşan bir bloktur ve her fırından çıkan buhar ortak bir kanal yardımıyla yanma odasına gönderilir. Zn buharlarının yanma odasına gelmeden önce karşılaştırılması yüklemenin sabit miktarda tutulmasını ve bileşimin değişmemesini sağlar. Bu fırınlarda yaklaşık %60 Zn içeren çinko blend veya Sfalerit konsantreleri kullanılır. Cevherdeki az miktarda bulunan Pb, Cd, S gibi elementler sorun yaratmazken Cu bulunmamasına dikkat edilmelidir.

Yakıt seçerken, sürekli bulunabilirlik, fiyat ve fırın cinsi gözönüne alınmalıdır. Kül içeriği düşük olan antrasit, koka tercih edilebilir. Yüklemenin briketler halinde yapılmadığı durumlarda kömür ve kokun parçacık büyüklüğü önemlidir.

Otomatik tartı aletleri ile ölçülüp silolara alınan kömür, cevher ve sinter bir karıştırma odasında yeterli miktar su ilavesi ile karıştırılır. Su karışımın tozlaşmasını önler ve yükü bir kalıp haline getirir.

Fırının işlevi, yükün Zn içeriğinin büyük kısmını buhar haline getirmek ve Zn içeriği düşük bir klinker oluşturmaktır. Yakma prosesinde yük önce makineler yardımı ile ızgaralar üzerine yerleştirilip, işçiler tarafından yayılır. Her blokta fırına saatte bir yükleme yapılır. Yük ızgara üzerinde bir saat ısıtılıp sonra ateşlenir. Izgaralar arasından gelen hava ile yanma başlar ve sıcaklık 1100 °C' a yükselir. CO₂ ve CO' in oluşturduğu reaksiyonlar endotermiktir ve

sıcaklık artışı, yüke verilen karbon fazlası ile engellenir.

Yükte bir yanma bölgesi oluşmasına rağmen, bu bölge ızgaraların üzerine ininceye kadar çok az miktarda Zn indirgenir. Yanma aşağı doğru inerken, yanma bölgesinin üzerinde CO oluşur ve bu olay Zn buharının yanma odasına girmeden önce oksitlenmesine engel olur. Yanma bölgesi ızgaraların üzerine ulaştıkça sıcaklık aniden 1500 °C' a çıkar ve yükteki ZnO' in indirgenmesi başlar. Zn buharı oluşan CO₂ ile hareket eder. Üç saatte indirgenme sıcaklığı maksimuma ulaşır. Izgaraların hemen üzerinde indirgenme meydana gelir ve indirgenmeyen yük ise indirgenme reaksiyonun için gerekli yakıtı temin eder. Dört saat sonunda ızgara üzerinde sadece klinker kalır. Oluşan klinker saatte bir ızgara üzerinden alınıp yerine yeni şarj konur.

Bir fırında yüklemekten boşaltmaya kadar geçen süre; fırının ısınması için bir saat, yanma bölgesinin ızgaraların üzerine ulaşması için iki saat, maksimum indirgenme ve devamı için dörder saat ve soğuma için iki saat olmak üzere toplam oniki saattir.

Zn buharının oksitlenmesi ürünün parçacık büyüklüğünü, rengini ve tipini belirleyen önemli bir aşamadır. Bütün fırınlar tek bir arkla birleştirilir ve her fırında oluşan buhar bir yanma odasında oksitlenir. Zn buharının ızgaralar üzerinde veya yanma odasına geçmeden önce oksitlenmesini önlemek için yüklerin iyi kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu şartların birincisi fırındaki basıncı biraz yüksek tutarak giren havanın minimum miktarda tutulmasıdır. CO' in fazla miktarda bulunması yoluyla CO₂ ile ZnO arasında oluşabilecek bir reaksiyon önlenerek erken oksitlenme engellenebilir. Elde edilecek ZnO parçacıklarının büyüklüğü ve şekli, yanma odasındaki sıcaklık ve oksidasyon havasının miktarı ile doğrudan ilgilidir.

Tüm bu işlemlerden sonra oluşan ZnO soğutma borularına alınır. Çelik bir boru veya dikey boruların dirseklerle bağlanması ile oluşturulan deve boynu borular olarak iki çeşit soğutma sistemi kullanılır. Soğutma borular etrafındaki hava ile yapılır. En sonunda ZnO, otomatik elek veya titreşimli torbalarla kullanılarak paketlenir.

5.1.4 Hareketli ızgaralı fırınlar

Wetherill fırınlarında yükleme ve boşaltmadaki güçlükler ve proses boyunca birbirinden farklı fırınlardan çıkan buhar miktarlarındaki farklılıklar sonucu 1919' da sürekli bir proses olan hareketli ızgaralı fırınlar geliştirilmiştir.

Izgara, buhar kazanlarını ateşlemek için geliştirilen hareketli otomatik bir ızgaradır. 3.5 m uzunluğunda, her iki ucu denge zincirine bağlı dökme demir çubuklardan oluşur. Bu çubuklar, yükün yerleştirildiği yüzey olan ızgara düzeneğine pik demirden yapılmış dişliler aracılığı ile destek olurlar. Huni şeklindeki fırın odası içinde çapraz şekilde hareket eden ızgara kirişlerin arkasındaki dişli çarkların üzerinden geçer ve geri döner.

Izgara üzerinde cüruf birikimini engellemek amacıyla yük, sisteme briketler halinde verilmektedir. İlk yük olan cevher ve yakıt sisteme briketler halinde, ikincisi ise sadece yakıt briketi olarak verilir. Briket presi, briketlerin fırından çıkan artık ısı ile kurutulmasını sağlayacak şekilde fırının hemen üzerine yerleştirilir. Hareketli ızgara, fırının içine hareket ederken yaklaşık 15 cm derinliğinde yakıt tabakası alır. Bu tabaka, daha önce ateşlenmiş olan briket yakıtla temas ederek, 1000-1950 °C' a kadar ısıtılır. Izgara daha sonra, 15 cm derinliğinde cevher yatağı ihtiva eden besleme hunisinin altından geçerken, cevher briket halinde yakıtların üzerine alınır. Sonraki aşamada ızgara, briketlerin yakıldığı indirgenme bölgesine ilerler. CO₂' in karbonla reaksiyonu sonucu ortaya çıkan CO, Zn buharının oluşması için gerekli ortamı yaratır. Izgaralar arasından verilen hava akım hızı, ayarlanmıştır. Fırında Zn buharı elde edildikten sonraki aşamalar diğer proseslerle aynı yolu izler.

Hareketli ızgaralı fırın, ürünün parçacık büyüklüğü, şekli, kimyasal bileşimi gibi çeşitli özelliklerin iyi bir şekilde kontrolünü sağlar. Bu şekilde çeşitli sanayilerden gelen taleplere göre ZnO üretmek mümkün olur.

5.1.5 Döner fırın

Oldukça karmaşık yüklerin, ısıl metalürjik yöntemlerle konsantre edilmesi amacıyla kullanılan büyük çaplı, uzun bir döner fırındır. Zn, Pb, Cd, As, Sb ve Bi' un buharlaştırılmasında başarı ile kullanılmaktadır. Oksitli ve kükürtlü Zn cevherleri, $ZnCO_3$, Zn içeren Fe cevherleri, Zn içeren atıklar, Sb ve As içeren Au cevherleri döner fırında işlenebilmektedir.

Bu tip bir fırının boyu 10-12 m; çapı, çelik mantoyu kaplayan 15 cm kalınlığındaki ateş tuğlası tabakası olmak üzere 2,5-3 m arasındadır. Fırın hafifçe eğimli yerleştirilmiştir. Yük genelde % 65-75 oranında Zn' lu cevher ve geri kalan miktar kömür olacak şekilde hazırlanan yatağa, sertleştirme amacıyla az miktarda kum eklenmesinden meydana gelir. Gerekli ısı, gaz yakıtla sağlanır. Hava akımının hızı, oksitlenme ortamının sağlanması için dikkatlice kontrol edilmelidir. Gaz halindeki yakıt ve Zn içeren yük arasında paralel yada ters akımlar kullanılabilir. Prosesin başarısı için sıcaklık kontrolü ilk şarttır. Sıcaklık düşük olursa, yük erir ve eriyik içinden çıkan gazlar reaksiyonu yavaşlatır.

Sıcaklığı kontrol altında tutmak için:

- a-) Gaz yakıt tüketimi,
- b-) Katı yakıt tüketimi,
- c-) Hava akımı,
- d-) Fırının dönme hızı,
- e-) Girdi içindeki parçalanabilir madde oranı,
- f-) Küçük fırınlarda, fırının eğimi

parametreleri kullanılabilir.

Fırından çıkan katı tortu, bir soğutma tankına alınır ve oradan da depoya gider. Zn buharı ve yanma gazlarından oluşan karışım fırından çıkarak, hızın azalması ve gaz hareketinin yönünün değişmesi sonucu tozların çöktüğü daha geniş çaplı bir odaya girer. Bu oda Zn buharının dikkatli bir hava akımı sağlanarak yakıldığı yanma odadır. Sonrası diğer fırınlarda olduğu gibi, oluşan ZnO' in soğutulup torbalanması aşamalarıdır. Bu proses sürekli bir prosestir, ayrıca fırının bakımı kolaydır ve Zn cevherinin kırma, parçalama dışında hiçbir işleme tabi tutulmaksızın prosese verilmesi avantajına sahiptir.

Böyle bir döner fırın günde 15-20 ton torbalanabilir ZnO üretmektedir. Ayrıca bu miktarın % 10-15' i kadarı soğutma sisteminde çökmekte ve yükte karşılaştırılarak yeniden sisteme verilmektedir. Yanma havası için gerekli hava düşük basınçlı bir vantilatör ile sağlanır. (Kirk-Othmer, 1970)

5.2 Fransız Prosesi (İndirekt Yöntem)

İndirekt proses oksidinin hemen hemen % 75' i kauçuk endüstrisinde kullanılır. Kükürt-oksijen bileşiklerini içermemesi tercih nedenidir. Boya endüstrisinde büyük miktarlarda kullanılırken, ilaç ve kozmetik gibi insan sağlığı ile direkt ilgili konularda küçük miktarlarda kullanılır.

Fransız Prosesi ile üretilen oksit, Amerikan Prosesi ile üretilene göre daha saftır. Bunun nedeni, Fransız Prosesi'nde elektroliz ile elde edilen külçe Zn' nin kullanılıyor olması ve ayrıca bir indirgenme aşamasına gerek duymamasıdır. Dolayısıyla kullanılacak külçe Zn' nin saflığının yüksek olması, ürünün de saflığının yüksek olması anlamına gelir.

Bu prosesin metalürjisi 1850' lerden beri değişmemiştir. Yatay imbik -fırının orjinal tipi- hala bazı sahalarda kullanılmaktadır. Ocakların diğer tipleri: Dikey ısıtma kolonları, elektrik-ark buharlaştırıcıları ve döner yakıcılarıdır. Bu dört tip ocağın her biri farklı operasyon koşullarına

sahiptir ve farklı özelliklere sahip ZnO meydana getirirler. Uygulama temelde aynıdır. Tüm durumlarda yüklenen Zn eritilir, buharlaştırılır, oksidasyona tabi tutulur, soğutulur, toplanır ve torbalanır.

5.3 Fransız Prosesi Yöntemi ile ZnO Üretimi

Hazırlanan teze konu olan ZnO, İstanbul Ümraniye' de kurulu Metal Oksit Kimya San. A.Ş.' nin tesislerinde 1975 yılından beri dolaylı bir yöntem olan Fransız Prosesi yöntemi ile %99.995' lik elektrolitik külçe Zn kullanılarak üretilmektedir. Tesiste, beyaz mühür (%99.7 ZnO' lik) ve altın mühür (%99.9 ZnO' lik) olmak üzere iki tip ürün mevcuttur.

7200 ton/yıl ZnO üretim kapasitesine sahip tesiste, tam kapasite ile üretim yapılmayıp, mevcut iki fırın dönüşümlü kullanılarak, yılda yaklaşık 4000 ton üretim gerçekleştirmektedir.

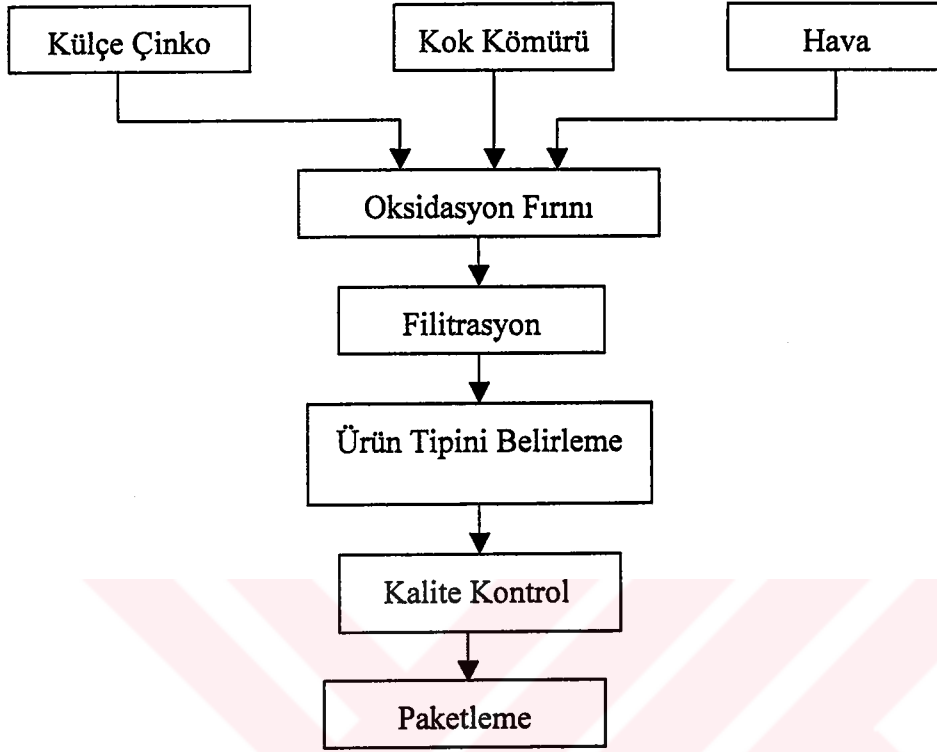
5.3.1 Prosesin tanımı

Proses, hammadde olarak elektrolitik külçe Zn kullanmak sureti ile Fransız Prosesi ZnO üretimi ile yapmaktadır. Tesiste, döner fırın, bu fırına eritme sıcaklığını sağlayan alevi temin eden bir kok jeneratörü, düşey ve yatay baca, bu bacaya bağlı vakumu teşkil eden havalandırma fanı, çıkışta ZnO' in tutulup silolarda toplanmasını sağlayan bez filtreler ve üç yardımcı ve bir esas olmak üzere dört silo vardır (prosesine ait akış diyagramı Şekil 5.1' de verilmiştir).

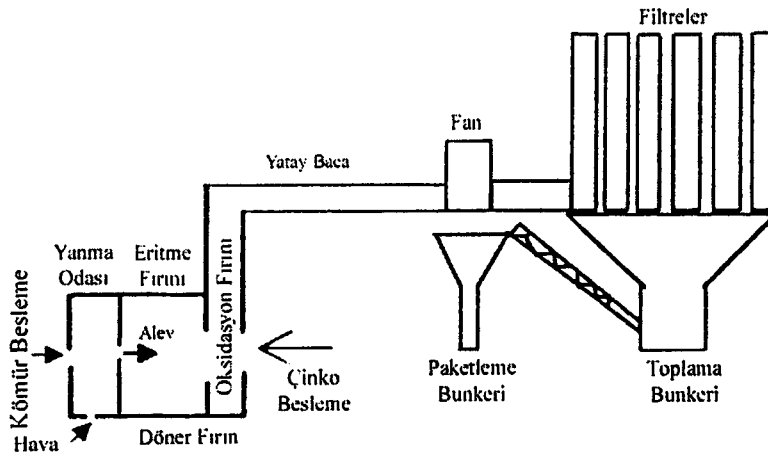
Proseste toplam üretim kapasitesini karşılamak üzere; birbirine özdeş ve ürünün aynı yerde toplanmasını sağlayacak şekilde tasarlanmış iki hat mevcuttur.

Elektrolitik külçe Zn' yu ZnO' e dönüştürmek için, üretilen ZnO' in %8' i kadar sanayi tipi kok kömürü kullanılmaktadır. Üretim beş gün süre ile devam etmekte, daha sonra fırın

soğutularak temizlenmekte ve gerekli bakımı yapıldıktan sonra yeni üretime geçilmektedir. Bir üretimde yaklaşık 80 ton ZnO elde edilmektedir (Üretim Şekil 5.2' deki gibi tek hatta gerçekleştirilmektedir).



Şekil 5.1 Elektrolitik külçe Zn' den ZnO üretimi akış diyagramı



Şekil 5.2 Metal Oksit Kimya San. A.Ş. ZnO üretim şeması.

5.3.1.1 Fırın

İlk kez saat 23⁰⁰, da yakılır. Yakma işlemi için başlangıçta 500 kg kömür atılarak ağaç parçaları ile tutuşturulur. Dört saat ısıtıldıktan sonra, köruk yardımı ile sıcaklığın istenen dereceye çıkması sağlanır. Bu arada fırın saatte bir yavaş hareketle döndürülür. İlk dört saat içerisinde 2000 kg külçe Zn fırına atılarak eritilir. Eritme işlemi de dört saat sürer. Bütün bu işlemler olurken kömür jeneratörüne kömür takviyesi yapılarak, göstergedeki sıcaklığın 500-800 °C arasında tutulması sağlanır. Bu amaçla 50-80 kg/saat kok kömürü kullanılmaktadır.

İstenen sıcaklık aralığı sağlandığında her beş dakikada 2-3 külçe Zn fırına atılmaya devam edilir. Eriyik haldeki Zn üzerinde beyaz buhar meydana gelmeye başlayınca, fırın sürekli döndürülmeye ve fan çalıştırılmaya başlanır. İlk buharlaşma saat 04⁰⁰ sıralarında görülür. Daha sonra 500-800 kg/saat külçe Zn beslemesi ile üretime devam edilir. Üretim esnasında ısıçiftlerle kontrol edilen sıcaklığın aynı derecede kalması için kok jeneratörüne kok besleme işlemine devam edilir. Fırın sıcaklığı saatte bir kontrol edilir.

5.3.1.2 Düşey ve yatay bacalarda oksidasyon ve ürün tipleri

Isı etkisi ile eriyen ve buharlaşan Zn, kok kömürünün yanma gazları ve fan yardımı ile çekilen havada bulunan oksijenle girdiği oksidasyon reaksiyonu sonucu ZnO haline dönüşmeye başlar. Oluşan ZnO her bantta bir adet bulunan 22000 m³/saat, 100 mmSS' luk fan yardımı ile bacalara doğru çekilir. İlk hareket düşey bacaya doğrudur. Düşey bacadan yatay bacaya geçiş esnasında sıcaklık 500-800 °C düşer, bu sıcaklığı birinci ısı çift ölçer, göstergedeki sıcaklığa göre kömür beslemesi yapılır. Düşey bacayı takip eden yatay baca üzerinde, fan kısmına gelmeden 3 m önce 100 - 250°C arasına düşen sıcaklık ise ikinci ısı çift ile kontrol edilir. (Fırın içindeki sıcaklık yaklaşık 1200 °C' tir). Saat 07⁰⁰ civarında ilk ZnO siloya gelmeye başlar.

Her dört saatte bir yatay baca üzerindeki kapaklar açılarak basınçlı hava tutulur ve yatay baca

üzerinde ZnO birikmesi önlenir. Üretimin üçüncü günü en ince ve en saf ürün, altın mühür alınır, bu ürün alınmadan önce silolar ve baca temizlenir ve üretim sırasında baca temizliği yapılmaz. Diğer kalan dört günde beyaz mühür denilen daha az saf ürün alınır.

Fırın ağzında biriken ZnO üretim bitimine kadar toplanır ve değirmenlerde öğütülüp elenir. Elek altı bir sonraki üretimde, yerdeki kanallar aracılığı ile sisteme verilerek geri kazanılır (Altın mühür üretiminde bu işlem yapılmaz). Daha sarı renkteki bu ürün 5 tonluk üretime 5 kg olacak şekilde katılmaktadır. Değirmen kabası ve cüruf birleştirilip, paketlenerek madencilere ve yem sanayine satılmak üzere depoya alınır.

5.3.1.3 Filtreler

Üretilen ZnO bez filtreler yardımı ile tutulur. Herbiri 350 mm çaplı, 6100 mm yüksekliğe sahip üç ayrı bölümde 45' er adet olmak üzere toplam 135 adet sık dokuma bez filtre mevcuttur.

Filtrelerde tutulan ZnO manuel olarak 30 dakikada bir silkelenerek filtre altında bulunan üç ayrı siloya alınır. Buradan elevatörle ana siloya (paketleme kısmı) alınır ve soğutulması sağlanır. Filtrelerde sıcaklık 165-185 °C' tır.

5.3.1.4 Paketleme

Paketleme bunkerine alınan ZnO 25 kg' lık kraft torbalarla veya 500-1000kg arası bigbag adı verilen büyük çuvarlarla paketlenip, ağzı dikilerek depolanır ve satışa sunulur.

5.3.1.5 Diğer işlemler

Toplam 120 saat süren üretim sonunda fırın ağzında ve yatay bacada birikme olduğundan, Zn beslemesi kesilir. 4-5 saat daha ürün alınıp fan durdurulur ve üretime son verilir. Kömür jeneratörünün fırından ayrılarak soğuması sağlanır. Fırına gerekli bakımlar yapılarak bir sonraki üretime hazırlanmış olur.

Fransız Prosesi' ni anlatmak amacı ile yazılmış tüm bu ayrıntılar, Metal Oksit Kimya San. A.Ş.' nde üretimi yapılan ZnO' in üretiminin anlatıldığı, firmanın TS-EN-ISO 9000 için hazırladığı Kalite Sistemi Prosedürleri kitapçığından alınmıştır.



in ,eu , son kadar, çeşitli ve uzun süreli kontroller içerir (Bölüm 3.3.5) ve son derece büyük bir alana kurulu tesis gerektirir, bu dezavantajları yüzünden pahalı bir yöntemdir. Dolayısıyla, hammaddesi tek başına Zn metali olan ZnO üretimi de, bu maliyet yüksekliğinden etkilenmektedir.

Yapılan çalışmanın amacını oluşturan, yarı işlenmiş cevherden üretim, elektroliz maliyetini ortadan kaldırdığı için Amerikan Prosesi' ni Fransız Prosesi' ne göre cazip hale getirmektedir, yalnız saflığın çok az da olsa azalabileceği düşüncesi bir dezavantaj olabilir. Ticarete kauçuk, seramik, tekstil gibi alanlarda fazlaca tüketilmekte oluşu, ve bu sektörlerde kullanılan ZnO' in safsızlık toleransının, kullanımının çok az olduğu ilaç ve kozmetik sektörüne göre daha fazla oluşu bunu bir avantaj haline dönüştürebilir. Amerikan Prosesi ile ZnO üretiminde meydana gelebilecek saflık azalması, çok küçük olacağı için kabul edilebilir limitler dışına taşmayacaktır. Kaldı ki; üretim sırasında iyi bir damıtma ile bunun önüne geçilebilir.

İlerleyen kısımlarda; tasarlanan yöntemde kullanılması düşünülen hammadde "Kalsin" in, prosese ait bir üniteye metalik Zn' ya çevrilmesi ve Bölüm 6.3' te anlatılan yöntemlerden bir tanesi kullanılarak ZnO üretiminin gerçekleştirilmesi ayrıntıları ile anlatılacaktır.

6.2 Önerilen Üretim Metodu

Amerikan Prosesi ile yapılacak üretimde Fransız Prosesi için kullanılan oksidasyon fırınından farklı bir fırına ihtiyaç yoktur, fakat eğer istenirse; ayrı bir oksidasyon fırınına gerek olmaksızın Kalsin' den elde edilen likit metalik Zn destilasyon kolonundan çıktıktan hemen sonra Şekil 6.1, 6.3 ve 6.4' teki gibi yöntemlerle oksidasyona tabi tutulabilmektedir. Likit Zn kalıplara dökülerek soğutulup külçe Zn olarak da kullanılabilir (Şekil 6.2). Bu yöntem tasarlanan yeni üretim şeklinin yapılması düşünülen Metal Oksit Kimya San. A.Ş.' nin yirmi beş yıldır yaptığı üretim yöntemine uygun külçe Zn ürettiğinden, ek bir fırın maliyeti gerektirmeden kullanılabilir. Bunun bir dezavantajı külçeleri eritmeye harcanacak ikinci bir ısıtma maliyetidir. Şekil 6.1, 6.3 ve 6.4' te de görüldüğü üzere eritme fırınından veya destilasyon ünitesinden çıkan Zn zaten yüksek bir sıcaklığa sahiptir. Şekil 6.2' deki gibi oluşan metali önce soğutup, daha sonra da eritmek için tekrar ısıtmak, gereksiz yere maliyeti yükseltecektir.

Kalsin' in Çinkur' da Şekil 3.5' teki gibi üretilen %65 oranında Zn içeren zenginleştirilmiş ZnO cevheri olduğundan daha önce söz edilmişti. Yeni yöntem için kullanılması düşünülen bu cevher, Türkiye' de bolca bulunmakta ve %22 Zn içeren cevher zenginleştirilerek %65' lik olarak satılmaktadır. Yeni projeye göre Kalsin, pahalı bir işlem olan, elektroliz işleminden geçirilmeden satın alınacağından, kullanılacağı ZnO üretme tesisinin tek hammaddesi olduğu için, ürünün birim maliyetinde belirgin bir azalma görülecektir. Maliyet analizleri için ek bilgi Bölüm 7' de verilmiştir. Anlaşılacağı üzere, firma kendi metalik Zn' sunu kendisi üretebilecektir. Söz konusu yöntemi anlatan çeşitli akış şemaları Şekil 6.1, 6.2, 6.3 ve 6.4' te gösterilmiştir. Konuya ilişkin termodinamik, kinetik ve ekonomik hesaplamalar, ilerleyen kısımlarda verilmiştir.

6.2.1 Üretim için gerekli hammadde ve yardımcı maddeler

ZnO üretimi için gerekli Zn metalinin temel kaynağı Hidrozinkit cevheridir ($ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$). Kayseri bölgesinden çıkarılan cevher daha önce Bölüm 3' te anlatıldığı

gibi zenginleştirilmekte ve tasarlanan yöntem için kullanıma hazır, %65 Zn içeren ZnO cevheri (Kalsin) haline gelmektedir.

Kalsin' in eritildiği fırında ZnO' in indirgenmesi için sisteme yardımcı madde olarak bir miktar da kok kömürü katılmaktadır. Kok kömürünün yanması için gerekli oksijen, sisteme verilen havadan temin edilmektedir.

6.2.2 Eritme için seçilen fırın tipi

Fırın seçimi yapılırken doldurma - boşaltma kolaylığı, kullanılacak yakıtın uygunluğu, bakım - onarım kolaylığı ve amaca uygun yerleşim şekli (dikey, yatay gibi) v.s. göz önünde tutulmalıdır.

- Kesikli prosesler için kullanılan Wetherill fırınlarda; yükleme ve boşaltma zaman kaybına neden olmaktadır, ayrıca her fırının buhar hızları farklı olduğu için, değişik buhar hızları, reaksiyonun şartlarının kontrolünü zorlaştırmaktadır.

Hareketli ızgaralı fırınlar ise cevher ve yakıtın briket haline getirilmesi için ayrıca bir işlem uygulandığı ve ızgaralar üzerinde cüruf birikiminin önlenmesi için özel bir bakım gerektirdiği için tercih edilmemektedir.

Hafifçe eğimli yatay fırınlarda; cevher, önceden hiç bir işleminden geçirilmeden doğrudan sisteme verilebilir, fırın hafifçe eğimli olursa Kalsin' den indirgenme sonucu ele geçen likit Zn' nun fırının altından alınıp destilasyon ünitesine gönderilmesinde kolaylık sağlar. Bu tip fırınların bakımı da kolaydır. Dolayısıyla tasarlanan üretim için en uygun fırın tipi yatay fırındır. Bu fırının kapasitesi üretilmesi istenen Zn miktarına göre değişir.

Düşey fırın kullanıldığında Şekil 6.4' te görüldüğü gibi ısıtma maliyeti fırının 1000-1200 °C' a ısıtılmasından dolayı ısıtma maliyeti diğerlerinden yüksek olacak, fakat;

ayrıca bir destilasyona gerek olmaksızın ZnO üretimi yapabilecektir. Bu tip fırınlar diğerlerinden daha az yer kapladığından farklı bir avantaja da sahiptir.

6.3 Üretim

Başlangıçta tek hammadde olan Kalsin ve indirgeme gazı CO' i sağlayan kok kömürü fırına yüklenir. Fırın Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3' te gösterildiği gibi hafifçe eğimli bir fırın veya Şekil 6.4' te gösterildiği gibi düşey bir fırındır. Fırına yüklenen Kalsin ve kok karışımının, istenen sıcaklığa ısıtılması ve reaksiyon için gerekli CO, fırına dıştan alev veren bir kok jeneratörü ile sağlanmaktadır. Kok, jeneratörde hava oksijeni ile yakılmakta ve meydana gelen CO, bir körük yardımı ile alevle birlikte fırına püskürtülmektedir. Oluşan Zn; ya Şekil 6.1 ve 6.3' teki gibi bir destilasyon kolonundan geçirilerek, ya Şekil 6.4' teki gibi doğrudan fırından çıkışta oksitlenerek yada Şekil 6.2' deki gibi külçe haline getirilip daha sonra ayrıca bir oksidasyon fırınında kullanılmak üzere depolanmak sureti ile kullanılabilir.

CO' in sağlandığı $C(k)+1/2O_2(g) \rightleftharpoons CO(g)$ reaksiyonunun meydana gelmesi için sisteme karbon fazlası verilmelidir. Kok kömürünün yanması ile meydana gelen CO gazı Kalsin' de mevcut bulunan ZnO' teki Zn' yu indirgeyerek Zn metali haline getirir. Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3' e göre yaklaşık 535 °C' ta cevherdeki Zn, likit olarak fırının dibine sızmakta ve buradan fırındaki eğim aracılığı ile destilasyon ünitesine gönderilmektedir. Üretilecek likit Zn, miktarına göre, ya doğrudan destilasyona alınabilir yada ayrı bir ısıtıcı toplama tankında toplanıp istenen miktara ulaştığında destilasyon işlemine tabi tutulabilir. Destilasyon işlemi Zn metalinin kaynama noktası olan 907 °C' ta gerçekleştirilir. Yapılan bu uygulama likit Zn' daki bazı safsızlıkların (özellikle Pb, Fe, Cd gibi) büyük çoğunluğundan arınmayı sağlar. Erime ve kaynama noktaları farklarından yararlanarak gerçekleştirilen bu işlem Çizelge 6.1' de verilen sıcaklıklar aracılığı ile gerçekleşir.

Çizelge 6.1 Likit Zn' ye ve içerdği bazı metal safsızlıklara ait sıcaklıklar

Metalin Adı	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Zn	419.5	907
Pb	327	1725
Fe	1535	2750
Cu	1083	2567
Cd	320.9	765

Çizelge 6.1' de verilen erime sıcaklıklarından Pb ve Cd' a ait olanlar Zn' nunkinden düşüktür, bu eritme fırınındaki Kalsin' de bulunan Pb ve Cd' un likit Zn' ya çabucak geçebileceği anlamına gelir, fakat Pb' nun kaynama noktası Zn' nunkinden oldukça yüksektir, bu sayede destilasyonda Zn' dan önce buharlaşmayacaktır. Cd ise zaten oldukça az miktardadır ve ppm mertebesinde bir safsızlıktan öteye geçmeyecektir. Fe ve Cu' ın ise erime noktaları bile Zn' nunkinden çok yüksek olduğundan daha eritme fırınında saf dışı kalacaklardır.

Destilasyon işleminden sonra Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3' ten birisi kullanılarak yaklaşık %99 saflıkta ZnO üretimine geçilebilir.

Likit Zn üretimi sırasında Bölüm 3.3.1' de anlatılan mavi toz adı verilen etrafı oksit tabakası kaplı metal damlacıkları oluşabilmektedir, bu metal damlacıklarının birleşmesini engeller. Oluşum nedeni $ZnO(k)+CO(g) \rightleftharpoons Zn(s)+CO_2(g)$ reaksiyonunun girenler yönüne dönmesidir, ki bu sıcaklıktaki düşmeden meydana gelir. Engel olmanın yolu, sisteme ara sıra %0.2 oranında NaCl eklenmesidir. NaCl, mavi tozu çevreleyen oksit tabakasını kırarak metal damlacıklarının yapışmasını sağlar.

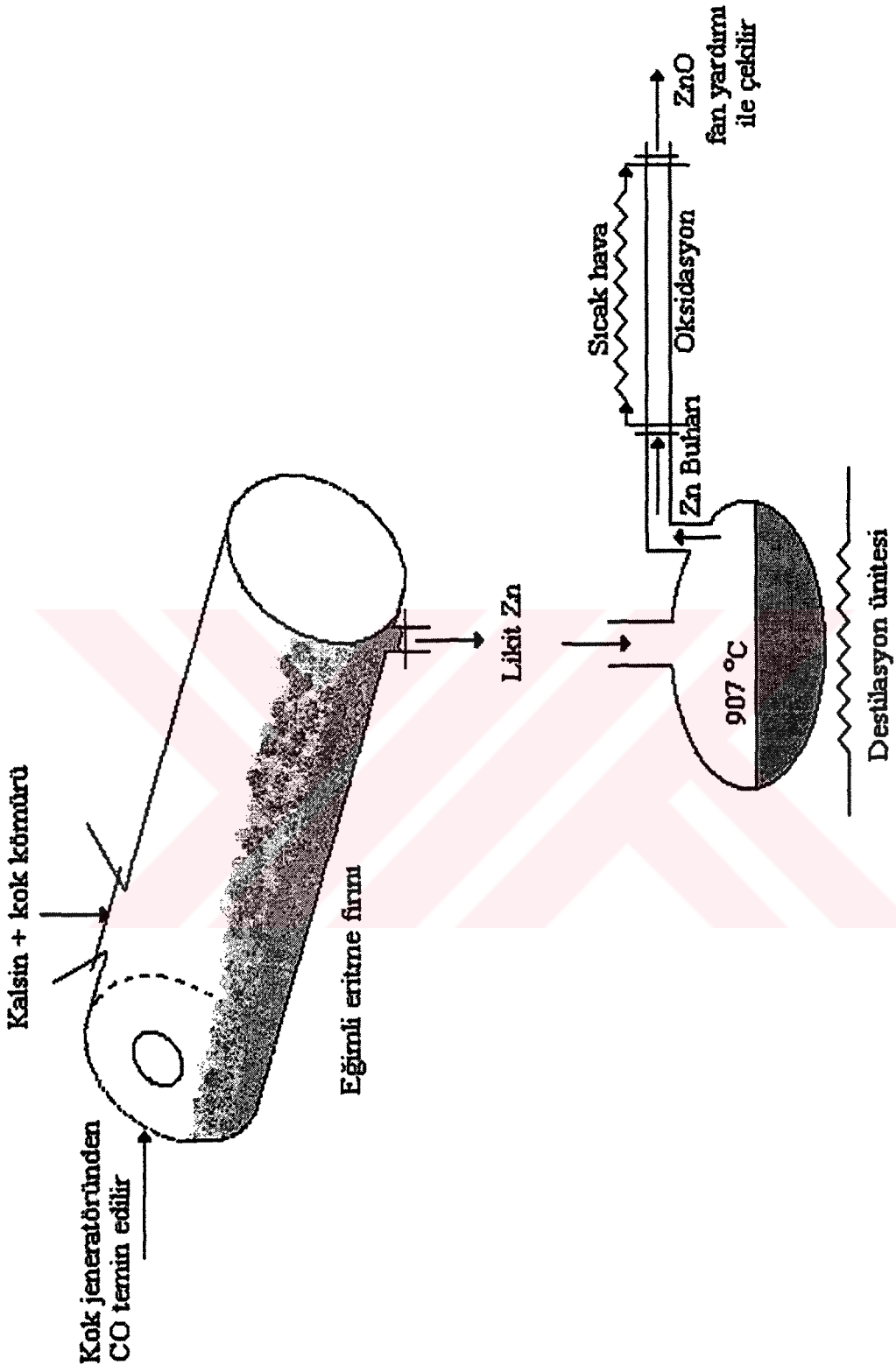
Kalsin' den elde edilen Zn metalinden, aşağıda önerilen dört yöntemden birisi ile ZnO üretimi yapılabilir.

- 1) Şekil 6.1' de destilasyon kolonunu terk eden Zn buharı daha soğumasına fırsat verilmeden, kolondan çıkan boruda oksidasyon yapılabilir. Bunun için; oksidasyon yapılacağı zaman, boruya verilecek havanın ve oluşacak ZnO' nun kolona geri dönmemesi için özel bir kapak mekanizmasına ihtiyaç vardır. Ayrıca borunun oksidasyonun gerçekleşeceği sıcaklıkta tutulması ve sisteme verilen havanın da bu sıcaklığa kadar ısıtılmış olması gereklidir. Daha sonra, boruda oluşan ürün bir fan yardımı ile ortamdan uzaklaştırılıp filtrelere gönderilir.
- 2) Şekil 6.2' de destilasyon kolonunu terk eden Zn buharı tanka likit Zn olarak aktarılır ve buradan tankın alt kısmındaki bir vanadan, kalıplara dökülerek kullanıma hazır olarak depolanır. Kalıplar Bölüm 5' te anlatıldığı gibi oksidasyon fırınına atılarak eritilip, oksitlenerek ZnO üretimi gerçekleştirilir.
- 3) Şekil 6.3' te destilasyon kolonundan bir boru aracılığı ile yeraltına gömülü potalara dökülür ve burada, oksidasyonun gerçekleşeceği sıcaklığa kadar ısıtılır. Sonra yine bir fan yardımı ile potalara bağlı borulardan yukarı çekilirken, sisteme verilen sıcak hava ile oksitlenerek oluşan ZnO Filtrelere doğru ilerlemektedir. Bu potalara ait resimler Ek 2' de gösterilmiştir.
- 4) Şekil 6.4' te şimdiye kadar anlatılan üç yöntemin aksine düşey eritme fırını kullanılmıştır. Buna göre, Kalsin ve kok sisteme, fırının üst kısmından, kırılıp, öğütüldükten sonra bir ön ısıtmadan geçirilmiş olarak yüklenir. Sisteme CO temin eden alev, alt kısımdan körük yardımıyla fırına verilmektedir. Bu proste, reaksiyon için gerekli sıcaklık diğer üç önerideki gibi 535 °C değil, Kalsin' deki Zn' nun buhar olarak ayrılması için, $ZnO(k)+CO(g) \rightleftharpoons Zn(b)+CO_2(g)$ reaksiyonunu oluşabileceği, 1000-1200 °C olmalıdır. Isıtma sonucunda meydana gelen reaksiyon ile fırını terk

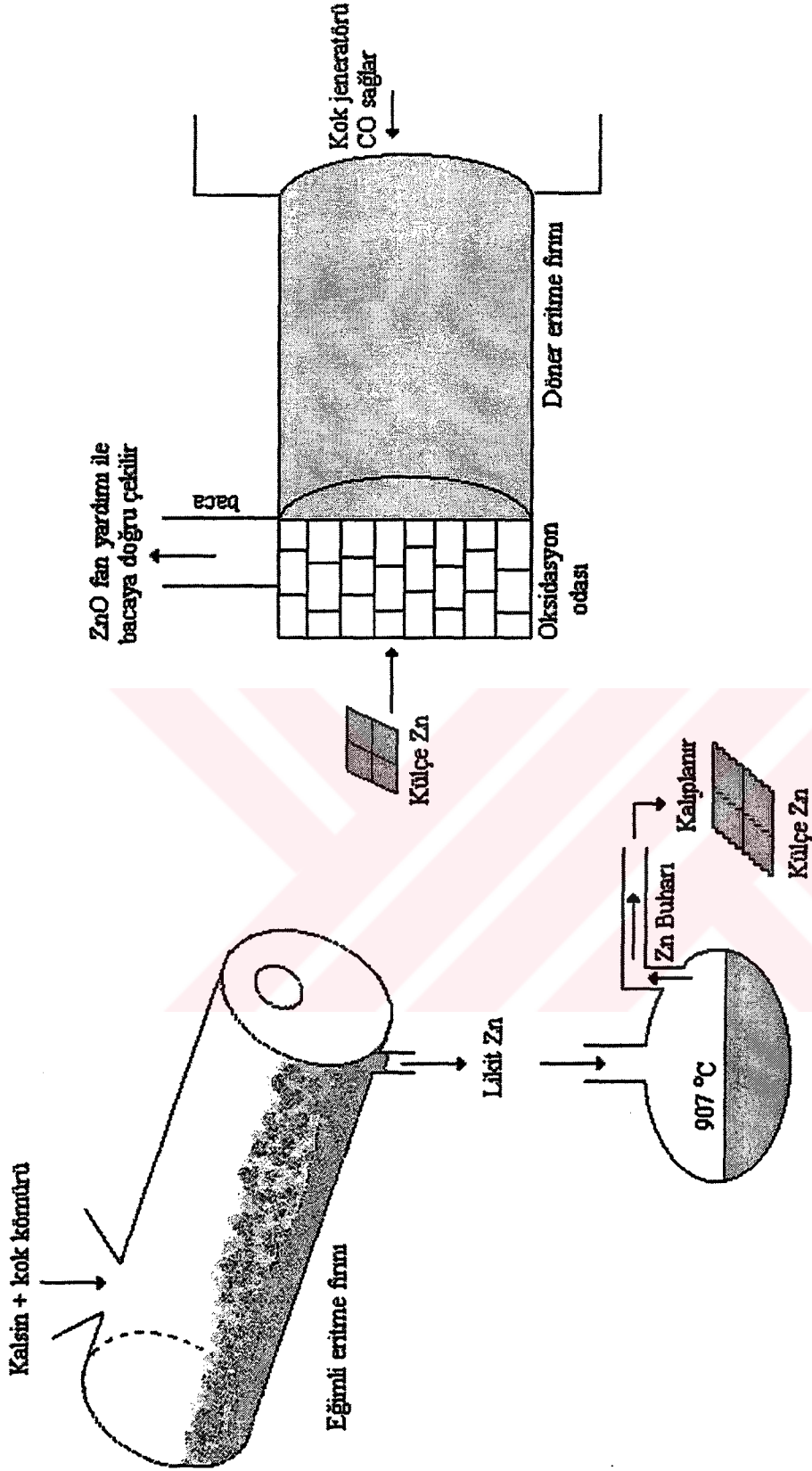
eden Zn buharı, Şekil 6.4' te de gösterildiği gibi bir fan yardımı ile, fırının üst kısmına çekilmektedir. Burada hava ile karşılaşan Zn buharı, oksitlenerek ZnO' i meydana getirecek ve yine aynı fan aracılığı ile sistemden uzaklaştırılarak paketleme toplama silolarına gönderilebilecektir. Üretim sonunda fırında biriken cüruf fırının altından çıkarılmak sureti ile alınır.

Anlatılan dört yöntem arasında seçim, üretimin yapılacağı firmanın isteklerine ve olanaklarına göre yapılabilir. Sonuç olarak anlatılan tüm yöntemlerde oluşacak ürün hemen hemen aynı kalitede olacaktır.

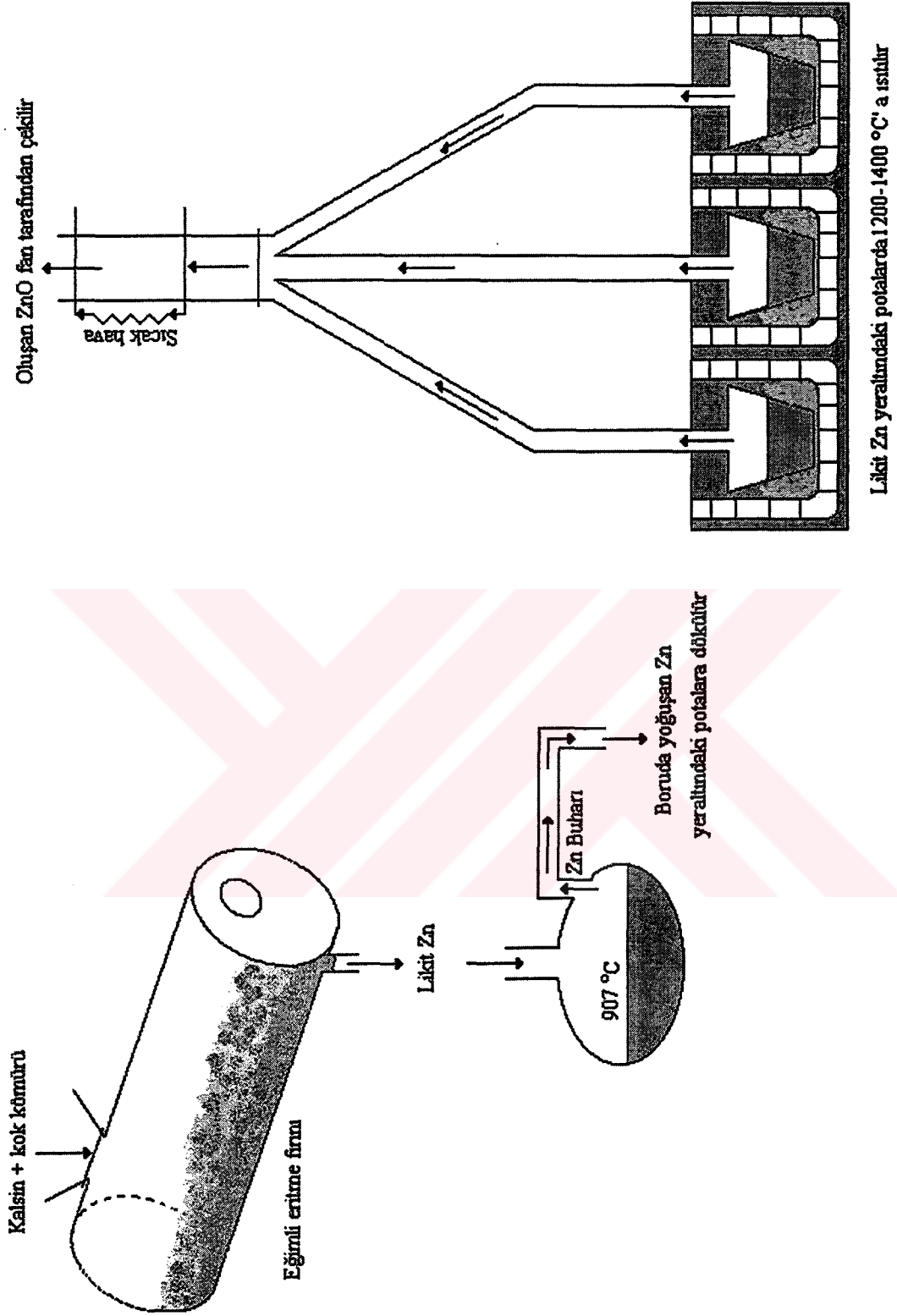




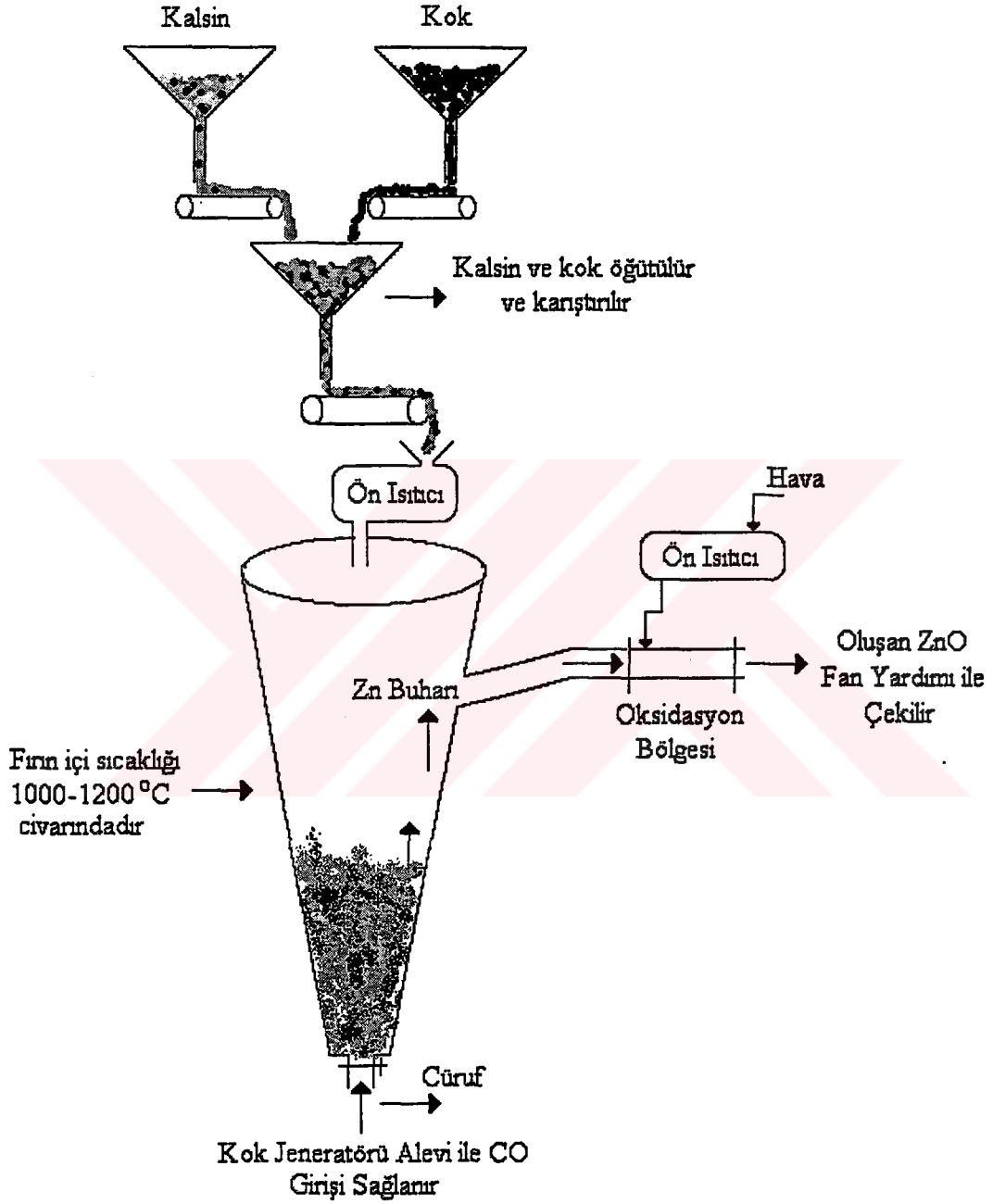
Şekil 6.1 Destilasyon kolonundan çıkışta oksidasyon



Şekil 6.2 Üretilen külçe çinkonun döner fırında oksidasyonu



Şekil 6.3 Yeraltındaki potalarda oksidasyon



Şekil 6.4 Düşey fırında direkt oksidasyon yöntemi ile ZnO üretimi

6.4 Tasarlanan Proses Ait Termodinamik Hesaplamalar

Bir proses tasarlanırken, istenen koşulların sağlanması için; üretim sırasında meydana gelen reaksiyonların bilinmesi, bunlara ait termodinamik ve kinetik hesaplamaların yapılmış olması ve madde dengelerinin kurulmuş olması gereklidir. Bu sayede, istenen verime, uygun hammadde ve yakıt miktarı ile uygun ekonomik şartlarda ulaşılabilir.

Çalışmaya konu olan Kalsin' den ZnO üretiminde, cevherin zenginleştirilmesinden, son ürün ZnO aşamasına kadar oluşan reaksiyonların termodinamik hesaplamalarının yapılabilmesi için gerekli bilgiler Ek 1' de verilmiştir. Bu veriler kullanılarak yapılmış hesaplamalar, takip eden başlıklar altında anlatılmıştır.

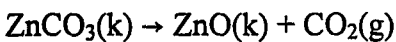
6.4.1 İlgili reaksiyonların oluşum ısılarının hesaplanması

Reaksiyonlara ait 25°C'daki oluşum entalpileri hesaplanırken Denklem (6.1)' deki genel formülden yararlanılmıştır (Sandler,1989). (%22 Zn' lik Hidrozinkit cevherinin %65 Zn' lik Kalsin' e zenginleştirilmesi ile ilgili reaksiyonların oluşum ısıları üretimin yapılacağı tesis dışında gerçekleştiğinden tasarım için gerekli değildir, yalnızca bilgi olması açısından verilmiştir. Bu nedenle, daha sonraki aşamalarda ele alınmayacaktır.)

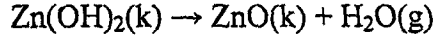
$$\Delta H_{f,rxn}^{\circ} = \sum \Delta H_{f,ürünler}^{\circ} - \sum \Delta H_{f,girenler}^{\circ} \quad (6.1)$$

6.4.1.1 %22 Zn' lik cevherden %65 Zn' lik Kalsin elde edilmesi

a) %22 Zn' lik cevherin kavrulması (elektrolizden önce):

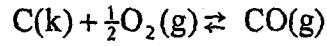


$$\begin{aligned} \Delta H_{f,rxn}^{\circ} &= \Delta H_{f,ZnO}^{\circ} + \Delta H_{f,CO_2}^{\circ} - \Delta H_{f,ZnCO_3}^{\circ} \\ &= 15488 \text{ cal/mol ZnCO}_3 \end{aligned}$$

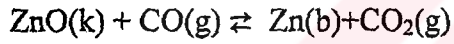


$$\begin{aligned}\Delta H_{f,\text{rxn}}^\circ &= \Delta H_{f,\text{ZnO}}^\circ + \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta H_{f,\text{Zn(OH)}_2}^\circ \\ &= 12502 \text{ cal/mol Zn(OH)}_2\end{aligned}$$

b) Kok kömürünün yanması ile açığa çıkan CO' in (a) şıkında meydana gelen ZnO' i, Zn' ya indirgemesi (elektrolizden önce):



$$\begin{aligned}\Delta H_{f,\text{rxn}}^\circ &= \Delta H_{f,\text{CO}}^\circ - (\Delta H_{f,\text{C}}^\circ + \frac{1}{2}\Delta H_{f,\text{O}_2}^\circ) \\ &= -26416 \text{ cal/mol CO}\end{aligned}$$

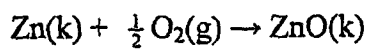


$$\begin{aligned}\Delta H_{f,\text{rxn}}^\circ &= \Delta H_{f,\text{Zn}}^\circ + \Delta H_{f,\text{CO}_2}^\circ - (\Delta H_{f,\text{ZnO}}^\circ + \Delta H_{f,\text{CO}}^\circ) \\ &= 43154 \text{ cal/mol ZnO}\end{aligned}$$

c) (b) şıkında ele geçen Zn' dan Kalsin elde edilmesi (elektrolizden önce):



$$\begin{aligned}\Delta H_{f,\text{rxn}}^\circ &= (\Delta H_{f,\text{CO}}^\circ + \frac{1}{2}\Delta H_{f,\text{O}_2}^\circ) - \Delta H_{f,\text{CO}_2}^\circ \\ &= 67636 \text{ cal/mol CO}_2\end{aligned}$$



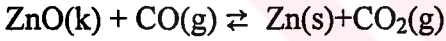
$$\begin{aligned}\Delta H_{f,rxn}^{\circ} &= -\Delta H_{f,ZnO}^{\circ} - (\Delta H_{f,Zn}^{\circ} + \frac{1}{2} \Delta H_{f,O_2}^{\circ}) \\ &= -83360 \text{ cal/mol Zn}\end{aligned}$$

Bölüm 6.4.1.1' de yer alan reaksiyonlar elektrolizden önce Kalsin' i elde etmek için kullanılmaktadır. Bu aşamadan sonra oluşan üretilen Kalsin elektroliz ünitesine alınır (Bölüm 3).

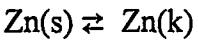
6.4.1.2 %65 Zn' lik Kalsin' den Amerikan Prosesi ile %99' luk ZnO elde edilmesi

a) Kalsin' in içerdiği Zn' nun indirgeme yolu ile alınması:

Tasarlanan yöntemde esas amaç %99' luk ZnO üretimine hammadde sağlamak amacı ile Kalsin' den metalik Zn elde etmektir. Yapılan çalışmanın temelini oluşturan bu kısımda yer alan reaksiyonlar daha sonraki aşamalarda ayrıntıları ile incelenecektir.

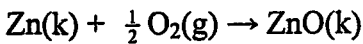


$$\begin{aligned}\Delta H_{f,rxn}^{\circ} &= \Delta H_{m,Zn}^{\circ} + \Delta H_{f,CO_2}^{\circ} - (\Delta H_{f,ZnO}^{\circ} + \Delta H_{f,CO}^{\circ}) \\ &= 17319 \text{ cal/mol ZnO}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\Delta H_{f,rxn}^{\circ} &= \Delta H_{f,Zn}^{\circ} - \Delta H_{m,Zn}^{\circ} \\ &= -1595 \text{ cal/mol Zn (külçe)}\end{aligned}$$

b) (a) şıkkında ele geçen külçe Zn' dan yaklaşık %99' luk ZnO elde edilmesi,



$$\begin{aligned}\Delta H_{f,rxn}^{\circ} &= -\Delta H_{f,ZnO}^{\circ} - (\Delta H_{f,Zn}^{\circ} + \frac{1}{2} \Delta H_{f,O_2}^{\circ}) \\ &= -83360 \text{ cal/mol Zn}\end{aligned}$$

6.5 Çalışma Sıcaklıkları için Reaksiyon Isılarının Hesaplanması

Önceki bölümde, üretim sırasında meydana gelen reaksiyonların oluşum entalpileri 25°C ve 1 atm basınç koşullarında hesaplanmıştır. Aynı reaksiyonlar için, herhangi bir T sıcaklığında reaksiyon entalpilerinin hesabı Denklem (6.2) kullanılarak yapılmıştır.

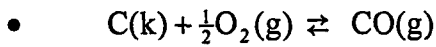
$$\Delta H_{rxn} = \Delta H_{f,rxn}^{\circ} + \int_{T_0=298K}^T \sum_i v_i \cdot C_{p,i}^* dT \quad (6.2)$$

$C_{p,i}^* = C_{p,i}^0$ 'dır ve v_i stokiyometrik katsayıdır. Entalpi hesaplamaları için gerekli bilgiler Ek 1' de verilmiştir. $C_{p,i}^*$ 'nin hesabı Denklem (6.3) kullanılarak yapılmıştır.

$$\sum_i v_i \cdot C_{p,i}^* = \sum_i v_i \cdot C_{p,ürünler}^* - \sum_i v_i \cdot C_{p,girenler}^* \quad (6.3)$$

Konu ile ilgisi açısından; yapılan çalışma ile ilgili yalnızca Kalsin' den metalik Zn üretimi ve üretilen metalik Zn' nun oksidasyonu ile ZnO üretimi aşamalarına ait reaksiyonların ısılarına ilişkin hesaplamalar yapılmıştır.

a) Kok kömürünün yanması ile C'dan CO elde edilmesi:

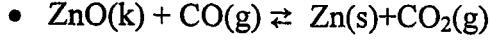


Denklem 6.3' ten

$$C_{p,C} = -0.208 - 0.001546T + 210750/T^2 \text{ cal/mol.K}$$

$$\Delta H_{rxn}(T) = -26416 - 0,208(T - 298) - 0,000773(T^2 - 298^2) + 210750 \left(\frac{T - 298}{298T} \right) \text{ cal/mol}$$

b) CO' in Kalsin' deki ZnO' i Zn' ya indirgemesi:

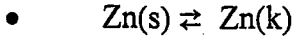


Denklem (6.3)' ten

$$C_{p,\text{ZnO}} = -0,07 + 0,01241T - 13100/T^2 \text{ cal/mol.K}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}(T) = 17383 - 0,07(T - 298) - 0,006205(T^2 - 298^2) - 13100 \left(\frac{T - 298}{298T} \right) \text{ cal/mol}$$

c) Oluşan likit Zn' nun kalıplanarak soğutulması:



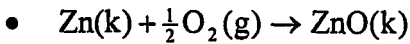
Denklem 6.3' ten

$$C_{p,\text{Zn}} = -2,34 + 0,00215T \text{ cal/mol.K}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}(T) = -1595 - 2,34(T - 298) - 0,00215(T^2 - 298^2) \text{ cal/mol}$$

Bu reaksiyon, ayrıca bir oksidasyon fırını kullanıldığında $\text{Zn(k)} \rightleftharpoons \text{Zn(s)}$ şeklinde yazılarak ve hesaplanan reaksiyon ısısının işareti ters çevrilerek, fırına atılacak çinko külçelerinin erimesi için gerekli ısı miktarı olarak da kullanılabilir.

d) Zn metalinin oksidasyonu ile %99' luk ZnO eldesi



Denklem 6.3' ten

$$C_{p,\text{ZnO}} = 2,015 + 0,01167T - 88550/T^2 \text{ cal/mol.K}$$

$$\Delta H_{rxn}(T) = -110790 + 2,015(T - 298) + 0,005835(T^2 - 298^2) - 88550 \left(\frac{T - 298}{298T} \right) \text{ cal/mol}$$

6.6 Proseste Kullanılan Fırınlardaki Reaksiyonların Sıcaklık Koşulları

a) Zn metalinin elde edildiği reaksiyonlar:

Denge halindeki bir reaksiyonun serbest enerjisi hesaplanırken Denklem (6.4)' ten faydalanılır.

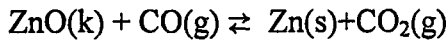
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6.4)$$

Bu denklemde yer alan ΔG^0 ve ΔS^0 , Ek 1' deki veriler ile Denklem (6.5) ve (6.6) kullanılarak hesaplanır, ΔH^0 verileri ise Bölüm 6.4' ten elde edilmiştir. Buna göre;

$$\Delta G_{f,rxn}^0 = \sum \Delta G_{f,ürünler}^0 - \sum \Delta G_{f,girenler}^0 \quad (6.5)$$

$$\Delta S_{f,rxn}^0 = \sum \Delta S_{f,ürünler}^0 - \sum \Delta S_{f,girenler}^0 \quad (6.6)$$

dir. Buna göre;



Denklemini için yapılan hesaplama sonucunda;

$$\Delta G^0 = 14738 \text{ cal/mol}$$

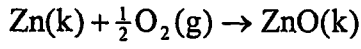
$$\Delta S^0 = 3.2027 \text{ cal/mol.K}$$

değerlerine ulaşılır. Bu değerlerin Denklem (6.4)' te yerine konması ile eğimli eritme fırınındaki sıcaklık,

T=805 K

olarak bulunur. 532°C' a denk gelen bu sıcaklıkta, oldukça ekonomik bir üretim yapılabileceği ekonomik analiz ile ilgili bölümünde ispatlanmıştır. Fırında, üretim için gerekli CO, cevherle karıştırılan miktarın haricinde, ayrı bir ünite de kok kömürünün yakılması ile sağlanmaktadır.

b) Proseste üretilen Zn metali kullanılarak, yapılan ZnO üretiminin, gerçekleştiği sıcaklık ise zaten Metal Oksit Kimya San. A.Ş.' nin 25 yıldır yaptığı ZnO üretimi için kullanılan sıcaklık değeridir. Bu değer,



Denklem 6.5, 6.6 ve 6.4' ün kullanılmasıyla

T=1444 K

olarak bulunur.

6.7 Reaksiyon Kinetiği İncelemeleri

Zenginleştirilmiş ZnO cevherinden %99' luk ZnO üretiminde; doğrudan elektrolitik Zn metali ile yapılan üretimden farklı olarak $\text{ZnO(k)} + \text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{Zn(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$ reaksiyonu yer almaktadır. Tasarımın amacının Zn metali üretmek olması nedeni ile, uygulanması düşünülen projenin can damarı olan bu reaksiyonun kinetiğini incelemek, yeterlidir.

Söz konusu reaksiyona ait hız ifadesi çıkarılırken, öncelikle reaksiyon hızının sıcaklıkla değişimi belirlenmelidir. Bunun için Arrhenius Teoremi' nden Denklem (6.8) türetilen ifadelerden faydalanılabilir. Daha sonraki aşamalarda ise konsantrasyonun zamanla değişimi, reaksiyonun dönüşüm oranı ile zaman arasındaki ilişki gibi bilgilere sahip olunabilir. Fakat,

bu tasarım teorik bir çalışma olduğundan, deneysel çalışma yapılmamış, dolayısıyla konsantrasyon ve dönüşüm oranının zamanla değişimi üzerinde incelenmemiştir. (Moore and Pearson, 1981)

6.7.1 Reaksiyon hız ifadesinin türetilmesi

Hız ifadesi çıkarılacak reaksiyon için Denklem (6.7)' den faydalanılabilir. Bu ifadede yer alan r_A terimi, yukarıda belirtilen reaksiyonda [ZnO] konsantrasyonunu temsil eden [A]' ya ait bir hız terimidir. $f(T)$ ise sabit konsantrasyon koşullarında hızın sıcaklıkla değişimini ifade eder. (Kadırgan,1990)

$$\frac{d[A]}{dT} = r_A = f(T).f([A]) \quad (6.7)$$

Yapılan çalışmada, $f(T)$ terimine ulaşmak için Arrhenius Teoremi (6.8) temel alınmıştır.

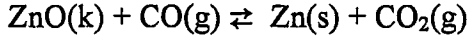
$$f(T) = k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (6.8)$$

Burada k_0 reaksiyona özgü bir sabit, E_a ise reaksiyonun aktivasyon enerjisidir. İfadedeki k terimi gerçekte deneysel olarak bulunmalıdır; fakat, yapılan çalışma teorik olduğundan, ancak aşağıda anlatılan yaklaşımla bir sonuca varılması mümkün olmuştur.

Denklem 6.8' de yer alan terimlerden, sadece aktivasyon enerjisi E_a ve sıcaklık T terimleri bilinmektedir. k ve k_0 terimleri ise hesaplanmıştır.

6.7.1.1 Reaksiyon hız sabiti ifadesinin türetilmesi

Hız ifadesinin çıkarılacağı reaksiyon olan



için Moore and Pearson' da verilen ifadeler kullanılarak yapılan hesaplamalar aşağıdaki gibidir.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \cdot \ln[k \cdot (C^{\theta})^{n-1}] \quad (6.9)$$

$$\Delta H^{\circ} = RT^2 \frac{d \ln[K_p (P^{\theta})^{n-1}]}{dT} \quad (6.10)$$

$$K_p (P^{\theta})^{n-1} = K \cdot (C^{\theta})^{n-1} \left(\frac{C^{\theta} \cdot RT}{P^{\theta}} \right)^{1-n} \quad (6.11)$$

Denklem 6.11' deki $K_p \cdot (C^{\theta})^{n-1}$ değeri Denklem (6.10)' da yerine konursa;

$$\Delta H^{\circ} = RT^2 \frac{d \ln[K \cdot (C^{\theta})^{n-1}]}{dT} - (n-1)RT \quad (6.12)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (6.13)$$

elde edilir. Denklem (6.13) de kullanılarak yapılacak düzenleme sonucu, denge sabitini veren ifade,

$$K = (C^\theta)^{1-n} \cdot e^{-\Delta G^0/RT} = (C^\theta)^{1-n} \cdot e^{\Delta S^0/R} \cdot e^{-\Delta H^0/RT} \quad (6.14)$$

türetilir. Bu ifade Moore and Pearson' da verilen denklemler kullanılarak, Denklem (6.15), Denklem (6.14)' te yerine yazılarak, tüm terimleri bilinen Denklem (6.16) elde edilir.

$$k = \frac{RT}{Lh} \cdot K \quad (6.15)$$

$$k = (C^\theta)^{1-n} \cdot \left(\frac{RT}{Lh} \right) \cdot e^{-\Delta G^0/RT} \quad (6.16)$$

ΔG cinsinden yazılan Denklem 6.16, ΔS ve ΔH cinsinden yazılırsa Denklem (6.17) haline gelir.

$$k = (C^\theta)^{1-n} \cdot \left(\frac{RT}{Lh} \right) \cdot e^{\Delta S^0/R} \cdot e^{-\Delta H^0/RT} \quad (6.17)$$

C^θ : Standart hal konsantrasyonu,

n : Reaksiyonun moleküleritesi,

h : Planck sabiti ($1.5832 \cdot 10^{-34}$ cal.s)

L : Avogadro sayısı ($6.022.10^{23}$)

dir. Moore and Pearson' ın belirttiğine göre $C^\theta = 1M'$ dir. Buna dayanarak $(C^\theta)^{1-n} = 1$ değeri Denklem 6.16 veya 6.17' de yerine konarak işleme devam edilerek sonucu gidilir.

6.7.1.2 Reaksiyon hız sabitinin sayısal değerinin hesaplanması

Reaksiyon hız sabitinin sayısal değerinin hesaplanması için kullanılacak, üç bilinmeyenli Denklem (6.8)' in çözümü için iki farklı sıcaklık seçilir, bu iki denklemde k_0 değeri değişmeyeceğinden ifade iki bilinmeyen ve iki farklı denklem haline getirilir ve aşağıdaki gibi çözümlenir.

Denklem 6.16'dan ΔG° çekilirse,

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln[K \cdot (C^\theta)^{n-1}] \quad (6.18)$$

Denklem 6.18 elde edilir, burada $(C^\theta)^{n-1} = 1$ ' dir. İfade,

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K \quad (6.19)$$

şeklini alır. Daha önce termodinamik hesaplamalar kısmında hesaplanan değerler kullanılarak Denklem (6.19) çözülür ve

$$K = 9.964.10^{-5}$$

olarak belirlenir. Bu oldukça küçük bir değerdir, reaksiyonun ürünler yönünde oluşmayacağı

anlamına gelir. Fakat, $ZnO(k) + CO(g) \rightleftharpoons Zn(s) + CO_2(g)$ denkleminde oluşan CO_2 ortamdan uzaklaştığı için bu problemin önüne geçilmiş ve istenen reaksiyon gerçekleştirilmiş olur. Daha sonra, K değeri Denklem 6.15' te kullanılarak, seçilen ilk sıcaklık olan 805 K için,

$$k_{805}=1.671.10^9$$

değeri hesaplanıp, bu değer, seçilen ikinci sıcaklık değeri 1000 K' deki hız sabitinin ve reaksiyona özgü hız sabiti k_0 ' ın bulunmasında kullanılacaktır. k_0 değeri, k_{805} 'in Denklem (6.8)' de yerine konması ile,

$$k_0=3,528.10^{13}$$

ve 1000 K için k_{1000} ,

$$k_{1000}=11.648.10^9$$

olarak hesaplanır. k' nın birimi, $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$ genel denklemine göre; $(\text{gmol})^{1-\beta-\alpha} \cdot (\text{litre})^{\alpha+\beta-1} \cdot \text{s}^{-1}$ biriminden $\text{gmol}^{-1} \cdot \text{l}^1 \cdot \text{s}^{-1}$ yani $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ' dir.(Smith,1956)

Bu aşamaya kadar teorik olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi ve hız sabiti değerleri, yapılacak olan deneylerle bulunacak konsantrasyon ve zaman ilişkilerinden faydalanılarak, deneysel olarak da belirlenerek kontrol edilir.

6.8 Reaksiyonun Derecesinin Belirlenmesi

Derecesi bilinmeyen reaksiyonlar için sırası ile 1.ve 2. dereceden gibi varsayımlarla grafikler çizilerek denemeler yapılır. Uygun reaksiyon derecesinde, çizilen grafiğin doğru vermesi gerekir, eğer doğru vermiyorsa,; diğer reaksiyon derecelerinden, doğru elde edinceye kadar yapılan işleme devam edilir.

7. PROJENİN EKONOMİK AÇIDAN İNCELENMESİ

Yapılan çalışmada, elektrolitik külçe Zn ile yapılan ZnO üretiminin, hammadde olarak başka alternatif kullanılarak daha ucuza gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Zn fiyatları bir yandan Londra Metal Borsası'na göre günlük olarak değişmekte ve sürekli yükselmekteyken, diğer yandan elektroliz işleminden gelen mali yükü iyice artmaktadır. Bu bölüme kadar anlatılanlar, tasarlanan üretimin nasıl ve hangi koşullarda gerçekleşebileceği konularını içermektedir. Oysa, bir proje, bilimsel incelemenin yanında, mali açıdan da incelemelidir.

Hiçbir inceleme yapmadan bile, yarı işlenmiş cevherden yapılacak üretimin maliyetinin, elektroliz gibi pahalı bir yöntemle elde edilmiş külçe Zn'dan yapılacak üretimin maliyetinden daha ucuz olacağı, akla yatkın bir düşünce gibi görünmektedir. En azından, elektroliz maliyeti, hammaddenin üzerinden eksilecektir. Aşağıda Çinkur'un ve Londra Metal Borsası'nın (LME) yaklaşık fiyatları kullanılarak yapılan ekonomik analiz yer almaktadır. Bu analiz; hem %60-65 hem de %45-50 Zn içeren yarı işlenmiş cevherler hammadde olarak baz alınarak yapılmıştır.

7.1 %60-65 Zn' luk ZnO Cevheri Kullanılarak Yapılan Üretim İçin Ekonomik Analiz

Çizelge 7.1 %60-65 Zn' luk ZnO Cevherinin Ağırlıkça Bileşimi

Bileşenin Adı	Ağırlıkça %
Zn	60-65
Pb	7-10
SiO ₂	4
Fe ₂ O ₃	2-3
Diğer	27-18
Toplam	100

Kimyasal bileşimi Çizelge 7.1' de verilmiş olan cevher kullanılarak yapılmış üretim için (7.1) reaksiyonuna göre stokiyometrik oranlar ve tahmini (toleranslı) verimler kullanılarak yapılan analiz şu şekilde özetlenebilir:



Söz konusu reaksiyona göre Kalsin ve kok kömürünün yanması ile açığa çıkan CO karışımı, uygun sıcaklıkta, Zn metali ve CO₂ gazı verir. Bu reaksiyon sonucu ele geçen Zn damıtılarak ve (7.2) reaksiyonundaki oksidasyon işlemine tabi tutularak, yaklaşık %99' ZnO' lik ZnO' i meydana getirir.



Mali analiz stokiyometrik denklemler kullanılarak yapılacağı için bu denklemlerin kurulmasında kullanılacak element ve bileşiklerin atom ve molekül ağırlıkları Çizelge 7.2' de verilmiştir.

Çizelge 7.2 Hesaplamalarda Geçen Element ve Bileşiklerin Atom ve Molekül Ağırlıkları

Bileşenin Adı	Atom veya Molekül Ağırlığı (g/molg)
Zn	65.38
ZnO	81.38
O ₂	32
CO	26
CO ₂	44

Buna göre, bir ton ZnO elde etmek için; (7.2) reaksiyonuna göre,

$$\frac{65.38}{81.38} \cdot 100 = 803.99 \text{ kg Zn metali gereklidir.}$$

Bunun anlamı yaklaşık 805 kg Zn metali kullanılarak yapılan üretimde 1000 kg ZnO elde edilebilmektedir. Bu reaksiyonun %90 verimle gerçekleştiği varsayılırsa, gerekli hammadde miktarı,

$$\frac{805}{0.9} \cdot 100 = 894.44 \cong 900 \text{ kg Zn metali}$$

olarak bulunur. Bu miktarda Zn metalini içeren Kalsin miktarı,

$$\frac{900}{65} \cdot 100 = 1384.6 \cong 1385 \text{ kg'dır.}$$

Hesaplanan miktarda Zn' nun elde edileceği reaksiyon olan (7.1) reaksiyonunda da üretim veriminin %90 olduğu varsayılarak, gerekli Kalsin miktarı,

$$\frac{1385}{90} \cdot 100 = 1538.88 \cong 1540 \text{ kg' a ulaşır.}$$

Metal fiyatlarının, Londra metal Borsası' nda günlük olarak değişmesine rağmen yaklaşık bir maliyet çıkarılabilir. Bunun için %65' lik Kalsin' in fiyatı K_1 olsun:

$$K_1 = \text{LME fiyatı} \times \% \text{ saflık} \times 0.85 - 175 \quad (7.3)$$

Buna göre; K_1 için 13 Ağustos 1999 tarihli Dünya Gazetesi'nden alınan 1145 \$ /ton için

$$K_1 = 457.6 \text{ $ /ton}$$

bulunur. Ton başına hesaplanan bu fiyat, gerekli Kalsin miktarı olan 1.540 ton için

$$1.540 \times 457.6 = 704.7 \text{ $}$$

dır. Bu fiyata %15 işçilik ve %15 diğer masraflar da eklenirse, hammadde maliyeti, H_1 :

$$H_1 = 704.5 \times 1.3 = 916.11 \text{ $} \cong 920 \text{ $}$$

Çinkur A.Ş.'de üretilen Elektrolitik külçe Zn'nun (KÇ) Satış fiyatı 13 Ağustos 1999 tarihinde yaklaşık 1250 \$'dır.

7.2 %45-50 Zn' luk ZnO Cevheri Kullanılarak Yapılan Üretim İçin Ekonomik Analiz

%60-65 Zn' luk Kalsin ile yapılan üretimin ekonomik analizi için kullanılan yöntemin aynısı %45-50' Zn'luk Kalsin'in kullanılması ile yapılacak üretim için de kullanılabilir. Bu cevherin bileşimi Çizelge 7.3' te verilmiştir.

Çizelge 7.3 %60-65 Zn' luk ZnO Cevherinin Ağırlıkça Bileşimi

Bileşenin Adı	Ağırlıkça %
Zn	45-50
Pb	0,33
SiO ₂	7,93
Fe ₂ O ₃	15.90
CaO	4.43
Diğer	26.41-21.41
Toplam	100

1 ton ZnO (%99' luk) üretimi için gerekli Zn metali miktarı daha önce, yaklaşık 900 kg olarak bulunmuştu. Bu miktarda Zn metalini içeren %50' lik Kalsin miktarı,

$$\frac{900}{50} \cdot 100 = 1800 \text{ kg'dır.}$$

(1) reaksiyonu için %65' lik cevher için yapılan işlemler, %45' lik cevhere uygulanırsa %90 verim ile üretildiği kabul edilip,

$$\frac{1800}{90} \cdot 100 = 2000 \text{ kg}$$

bulunur, ki bu 1 ton ZnO üretimi için gerekli %50' lik cevher miktarıdır.

%50' lik Kalsin' in fiyatı, K₂, Denklem 7.3' de yerine konursa

$$K_2=311.6 \text{ \$/ton}$$

hesaplanır. Ton başına 311,6 \$, 2 ton Kalsin için,

$$2 \times 311,6 = 623.2 \text{ \$}$$

değerine ulaşılır. %15 işçilik ve %15 diğer masraflar da eklenirse, hammadde maliyeti, H_2 :

$$H_2 = 623.2 \times 1.3 = 810.16 \text{ \$} \cong 810 \text{ \$}$$

Hesabı yapılan hammadde maliyetleri kıyaslanırsa,

$$H_2 < H_1 < KÇ$$

Şeklinde olduğu görülür. %50 ile %65' lik hammaddeler arasında bir kıyas yapılacak olunursa; %50' lik cevher tercih edilebilir. Nedeni, içerdiği Pb miktarının daha az olmasıdır. Fe miktarı %65' likten daha fazla olsa da, Fe' in erime noktasının çok yüksek olması dolayısıyla Zn ile birlikte eriyip likide karışmayacaktır.

Sonuç olarak, yapılan incelemeden de görüleceği üzere, her iki cevher tipi ile yapılacak üretimin maliyeti, elektrolitik külçe Zn ile yapılan üretimin maliyetinin çok altındadır.

8. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapılan çalışma ve bulunan teorik sonuçlar, zenginleştirilmiş çinko oksit cevheri kullanılarak Bölüm 6' da anlatılan uygulamanın mümkün olduğunu göstermiştir.

Yalnızca, %65' lik cevher fırında metalik çinko haline getirilirken, sisteme çinko ile birlikte konulan kok kömürünün, oksitlenip CO oluşturması için 900-1200 °C arası sıcaklıkta olması gerekmektedir. Aksi takdirde daha düşük sıcaklıklarda CO, CO₂' e dönüşebilir. Tasarlanan yöntemde çinko cevherinde bulunan Zn metali 532 °C civarında likit hale geçebilmektedir. Fakat, CO' in oluşabilmesi ve CO₂' e dönüşmemesi için 900-1200 °C arası bir sıcaklık gerekmektedir. Bu nedenle kokun sisteme eklenecek bir üniteye yakılıp, CO gazının bir boru yardımıyla sisteme verilmesi uygun olabilir.

Yukarıdaki sorun haricinde, bir de safsızlık sorunu vardır. Elektrolitik külçe çinko ile yapılan üretimde %99.9' a kadar çıkabilen saflık mevcuttur. Fakat elektrolizden geçmemiş yarı işlenmiş cevherde bu denli yüksek bir saflık olmayacağı düşünülmektedir. Bundan dolayı lastik, seramik, boya gibi insanın dolaylı olarak kullandığı ve çinko oksit üretiminin büyük miktarının tüketildiği sektörlerde yeni yöntemle elde edilen çinko oksidin kullanılması, ilaç ve kozmetik gibi doğrudan kişisel tüketime yönelik üretimin gerçekleştiği sektörlerde ise elektrolitik külçe çinkodan üretilen çinko oksidin kullanılması önerilebilir.

Üretim maliyetlerini düşürecek olan bu yöntem için de, safsızlığın arttırılmasına yönelik geliştirme çalışmaları, ürünün daha geniş anlamda kullanım alanı bulmasını sağlamakta önemli bir adım olacaktır.

KAYNAKLAR

Kadırgan, N., (1990), Kimyasal Reaktör Tasarımına Giriş, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayınları, İstanbul.

Kirk-Othmer, (1970), Encyclopedia of Chemical Technology, 2th, Cilt: 22, John Wiley&Sons Inc., Newyork.

Moore, J. W., Pearson, R. G., (1981), Kinetics and Mechanism, John Wiley&Sons Inc., Newyork.

Pekkan, A., Karayazıcı, F. İ., (1979), Kimya Sektör Araştırması, Kurşun ve Kurşun Bileşikleri Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş. Yayınları, Kimya: 18, İstanbul.

Perry, R. H., Chilton, C. H., (1973), Chemical Engineers Handbook, 5th, McGraw-Hill Book Company, Newyork.

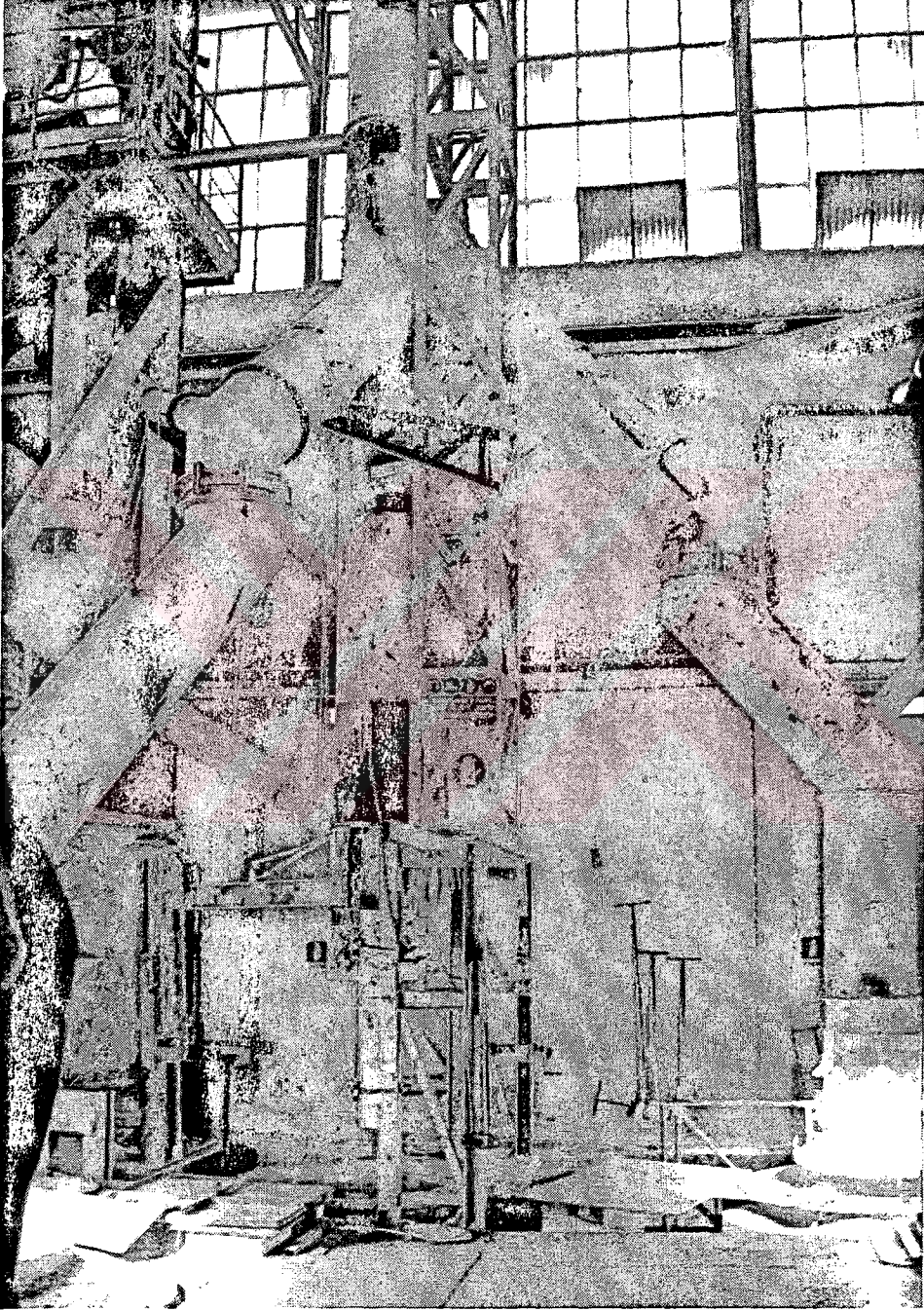
Sandler, S. I., (1989), Chemical and Engineering Thermodynamics, 2th, John Wiley&Sons Inc., Newyork.

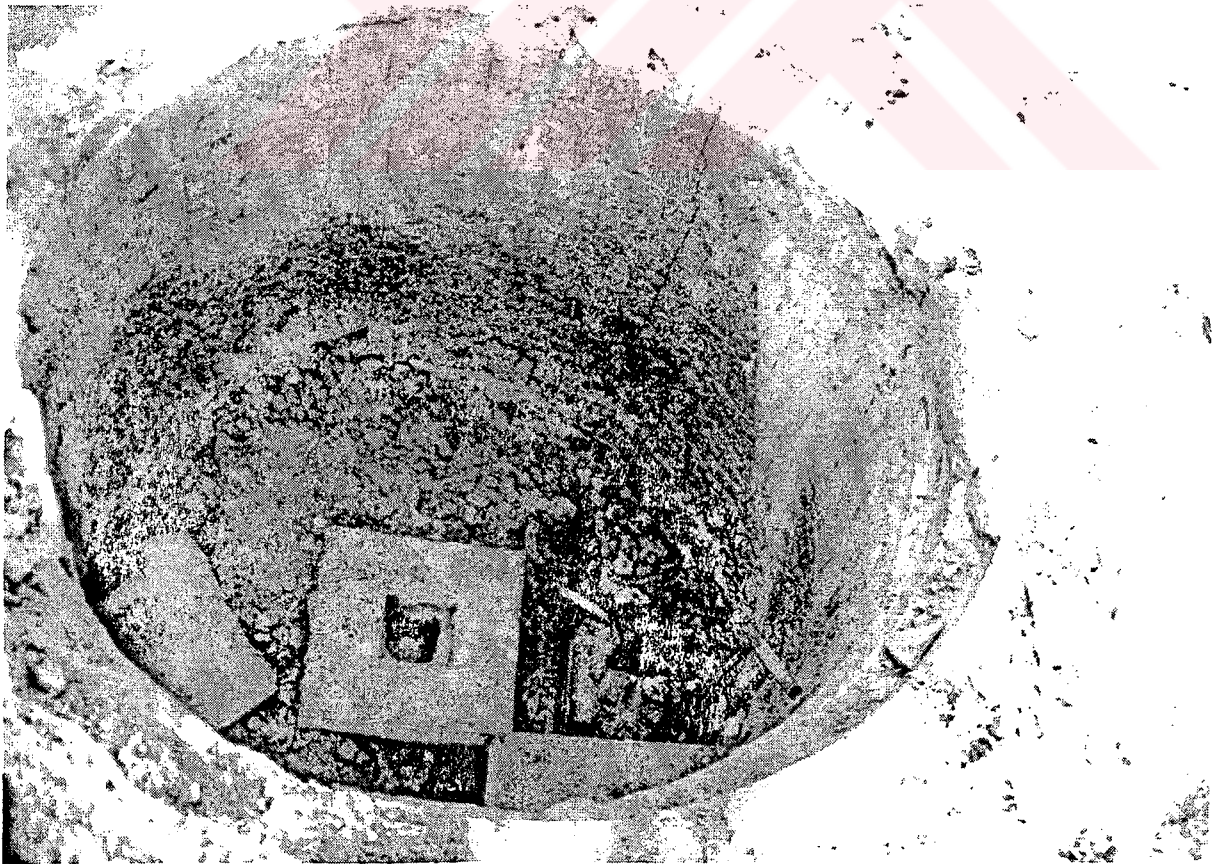
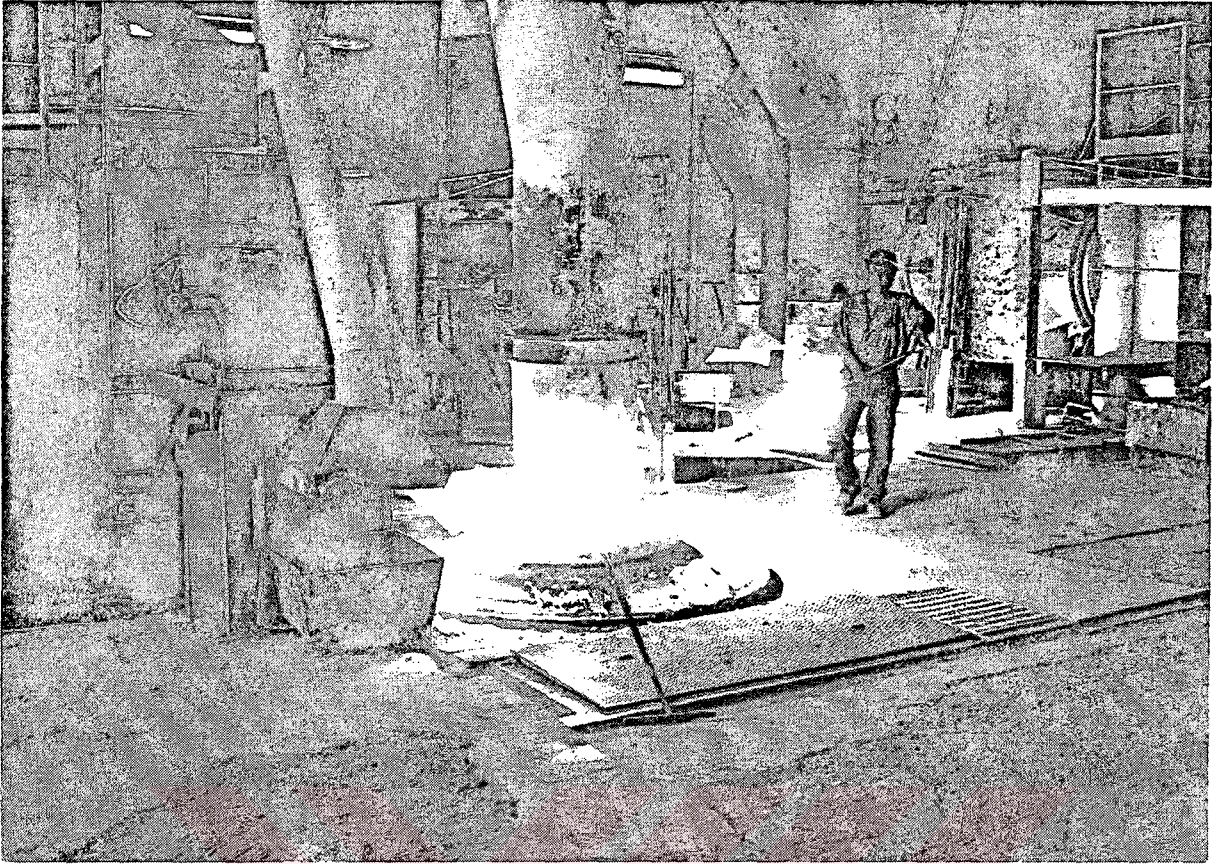
TÜMAŞ, (1978), Metal Oksit Kimya Sanayii A.Ş. ve Ortakları Öncülüğünde Kurulacak A.Ş., Çinko Oksit Üretim Projesi Yapılabilirlik Raporu, Türk Mühendislik, Müşavirlik ve Müteahhitlik A.Ş., Ankara.

EKLER

Ek 1. Termodinamik hesaplamalarda kullanılan bazı Element ve bileşiklere ait veriler.

Adı	Hal	Ayrışma Isısı (cal/mol)	Buharlaştırma Isısı (cal/mol)	Isı Kapasitesi (cal/mol.K)	Oluşum Isısı ΔH_f (cal/mol)	Serbest Oluşum Isısı, ΔG_f (cal/mol)	Oluşum Entropisi ΔS_f (cal/mol.K)
Zn	k	1595	-	5.25+0.00270T	0	0	9943
	s	-	-	7.59+0.00055T	0	0	-
ZnO	k,heksagonal	4470	-	11.4+0.00145T -182400/T ²	-83360	-76190	10.492
ZnCO ₃	k	-	-	-	-192900	-173500	19.694
Zn(OH) ₂	k,rombik	-	-	-	-153660	-	19.407
C	k,grafit	11000	-	2.673+0.002617 -116900/T ²	0	0	1.372
	g	200	1444	6.60+0.00120T	-26416	-32808	47.299
CO ₂	g	1900	6030	10.34+0.00274 T -195500/T ²	-94052	-94260	51.052
	g	106	1629	8.27+0.000258 T -187700/T ²	0	0	49.003
H ₂ O	s	-	-	-	-68217	-56690	-
	g	1436	9729	8.22+0.00015T +0.00000134T ²	-57798	-54635	16.721

Ek 2. Yer altına gömülen potaların ve bunlara ait tesisin fotoğrafları



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	11.03.1972	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1981-1988	Kadıköy Kız Lisesi
Lisans	1989-1996	Yıldız Teknik Üniversitesi Mühendislik Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Y.Lisans	1996-1999	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Çalıştığı kurum

1999-Devam ediyor Metal Oksit Kimya San. A.Ş



**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**