



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

34730

ANOD FIRININDAKİ BAKIRLI CURUFLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Metalurji Müh. Muhlis Nezihi SARIDEDE

F.B.E. Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalında

hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU

İSTANBUL , 1994

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KONUNUN TEORİK İNCELENMESİ	2
2.1 Curufların Tanımı ve Genel Bilgiler	2
2.2 Curufların Yapısı	2
2.2.1 Saf Oksitlerin Yapısı	3
2.2.2 Ergimiş Curufların Yapısı	5
2.3 Curufların Özellikleri	9
2.3.1 Curufların Viskozitesi	9
2.3.2 Curufların Bazikliği	14
2.3.3 Yoğunluk	15
2.4 Curuf İçerisindeki Metallerin Çözünmesi ve O ₂ Potansiyelinin Etkisi	16
2.5 Curuf - Metal Dengesi	18
2.6 Üçlü Denge Diyagramları ve Bileşenlerin Etkisi	20
2.6.1 CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Sistemi	20
2.6.2 CaO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ Sistemi	23
2.6.3 Diğer Bileşenlerin Etkisi	23
3. BAKIRLI CURUFLARIN DEĞERLENDİRME YÖNTEMLERİ	26
3.1 Pirometalurjik Yöntemle Bakırın Kazanılması	26
3.2 Hidrometalurjik Yöntemle Bakırın Kazanılması	27
3.3 Tercih Edilen Metod	27

	Sayfa
4. BAKIR RAFİNASYON TESİSİNİN İŞLEM KADEMELERİ	28
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	30
5.1 Kullanılan Malzemeler	30
5.2 Kullanılan Cihazlar	31
5.3 Deneyler ve Elde Edilen Sonuçlar	31
5.3.1 Curuf Özelliklerinin Tespiti	31
5.3.2 CaO İlavesinin Kazanılan Cu Yüzdesine Etkisi	34
5.3.3 CaF ₂ Miktarının Kazanılan Cu Yüzdesine Etkisi	38
5.3.4 Na ₂ O ve SiO ₂ 'in Kazanılan Cu Yüzdesine Etkisi	40
5.3.5 Karbon ile Yapılan Redükleyici Ergitme ve Etkileri	40
6. TARTIŞMA	41
7. SONUÇLAR	44
8. ENDÜSTRİYE TAVSİYELER	46
REFERANSLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında, değerli bilgileriyle tezime yön veren ve katkılarını esirgemeyerek yardımcı olan kıymetli hocam Sayın Prof.Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU'na, tezin yazılması ve grafiklerin çizilmesinde çok değerli yardımlarını gördüğüm, Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU, Y.Doç.Dr. Ahmet EKERİM, Doç.Dr. Talha GÖNÜLLÜ, Ar.Gör. Abdülkadir TEPECİK ve Ar.Gör.Tamer YILMAZ'a, ayrıca fotoğrafların hazırlanmasında yardımcı olan Ar.Gör. Ahmet KARAASLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Muhlis SARIDEDE

İSTANBUL,

Haziran 1994

ÖZET

Bu çalışma hurda bakırın ateşle rafinasyonu sürecinde ortaya çıkan curufun yüksek orandaki bakır içeriğinin pirometalurjik yolla geri kazanılmasını kapsamaktadır. Curufun içinde bulunan metalik ve/veya oksidik bakırın değerlendirilmesi amacıyla alınan bir miktar curuf numunesi kırılarak küçük boyutlara indirilmiştir. Bu numuneler, çeşitli oranlarda CaCO_3 , Na_2CO_3 ve CaF_2 gibi katkı malzemeleriyle karıştırılarak grafit potalarda ve elektrikli fırında ergitilmiştir. Bu deneylerde, curufun akışkanlığı sıcaklığı ve süreyi kontrol ederek veya bazı akışkanlaştırıcılar ilave ederek arttırılmaya çalışılmıştır. Sıcaklık, süre, CaO , Na_2O ve CaF_2 miktarlarının bakır kazanma randımanı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

CaO ilavesiyle yapılan deneylerde en iyi sonuç, 2 saatte, 1250°C 'de ve %24 CaO içeriğinde elde edilmiştir (%97,33). Sıcaklığın artmasının olumlu etki yaptığı görülmüştür. CaF_2 kullanılan deneylerde ise 1250°C 'de ve %15 CaO + %7 CaF_2 karışımında en yüksek verime ulaşılmıştır. Akışkanlık ve verim arttırma çalışmalarında Na_2O 'in CaF_2 'den daha etkili olduğu belirlenmiştir. 1250°C 'de, 1saatte, %15 CaO , %15 CaO +%7 CaF_2 ve %15 CaO +%7 Na_2O ilavelerinde sırasıyla %49,98, %56,59 ve %67,30 bakır kazanma verimi elde edilmiştir.

Tezin son kısmında, deneylerden elde edilen sonuçlar tartışılmış, bakır endüstrisi ve müteakip çalışmalar için tavsiyeler sunulmuştur.

ABSTRACT

This study includes recovering of high rate copper content in slag which appears in fire-refining process of scrap copper, by pyrometallurgical methods. A representative sample has been crushed to smaller size for evaluation of metallic and/or oxidized copper in mentioned slag. These samples have been smelted by mixing some fluxes like CaCO_3 , Na_2CO_3 and CaF_2 in graphite crucibles in the electrical furnace. In these experiments, it has been tried to increase fluidity of slag controlling temperature or by adding some fluxes. The effect of temperature and effect of amounts of CaO , CaF_2 and Na_2O on efficiency of copper gain has been studied.

In the experiment by adding CaO , the best result (97,33%) has been obtained with 24% CaO content, at 1250°C and in 2 hours. Favorable effect of temperature increase has been seen in copper recovery. When CaO has been added, it has been attained to the highest copper recovery by mixing 7% CaF_2 + 15% CaO at 1250°C . According to the research for increasing of fluidity and efficiency, Na_2O more effective than CaF_2 . At 1250°C and in 1 hour copper recovery was 49,98%, 56,59%, 67,30% for 15% CaO , 15% CaO + 7% CaF_2 and 15% CaO + 7% Na_2O respectively.

In the last part of thesis, the results of experiments have been discussed and some suggestions have been also given for the copper industry and the further studies.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yüksek tenörlü bakır hurdası, pirinç imalathaneleri ve dökümhaneler tarafından primer metal şeklinde kullanılabilir. Söz konusu hurda, bakır izabehanelerinde blister bakır ile birlikte anod fırınına yüklenerek tasfiye edildikten sonra anod halinde dökülerek elektroliz edilir. Tasfiye işlemi iki kademededir gerçekleştirilir ve bu işlem için döner tipte bir fırının kullanılması çok yaygın bir hal almıştır. (6)

Ateşle tasfiye işleminin en önemli kısmı, sistemde mevcut gayrisafiyetleri oksitlemek suretiyle yürütülür; bu işlem sırasında teşekkül eden curuflar (oksitlerden meydana gelmiş) sıyırma yoluyla kütleden uzaklaştırılır. Bu kademededir ergiyeğin kükürt içeriği %0,001-0,003'e kadar düşürülür. Ateşle tasfiye metodunda bakırın kısmen oksitlenmesi meydana gelebilir; böyle bir durum bakırın yeniden, redükleyici bir etkiye tabi tutulması suretiyle ıslah edilir. Bu amaçla oksijene ilgisi fazla olan karbon, kavak ağacı gibi redükleyiciler metal banyosuna verilir. Bu işlemle bakır içindeki oksijen miktarı %0,06-0,03 seviyesine indirilir. Bu sayede elektroliz işlemi sırasında istenmeyen bakır kayıplarının önüne geçilmiş olur. (2) (7)

Blister bakırın ateşle rafinasyonu sırasında fazla curuf oluşmaz. Fakat hurda bakırla çalışıldığında curuf miktarı artar.(2). Bu curuflardaki bakır oranı %30'lara çıkabilmektedir.

Bu çalışmada amaçlanan, yüksek bakır içerikli curufların değerlendirilerek bakırın geri kazanılması ve bu sayede hem işletmeye hem de ülke ekonomisine katkıda bulunulmasıdır. Bakırın öneminin daha da arttığı günümüzde yüksek tenörlü cevherlere özdeş miktarda bakır ihtiva eden bu tip curufların atıl bırakılması büyük kayıp olacaktır. Hem bu kaybı önlemek hem de işletmede yeni bir yatırıma ihtiyaç duyulmadan değerlendirilecek curuf sayesinde kazanç sağlamak amacıyla böyle bir çalışmaya gidilmiştir. Bu çalışmada, bakır endüstrisinin ihtiyacı göz önünde tutularak endüstrinin bir problemi de çözülmüş olmaktadır.

2. KONUNUN TEORİK İNCELENMESİ

2.1 CURUFLARIN TANIMI VE GENEL BİLGİLER

Curuflar geniş anlamı ile birbiriyle kimyasal bileşikler, katı ve sıvı çözeltiler ve ötektik karışımlar yapabilen çeşitli oksit alaşımları olarak belirlenebilirler. Oksitlerin yanında curuflarda cevherdeki gangtan geçen veya sisteme dışardan bilinçli olarak katılan (CaO , SiO_2 vb.) maddeler, sülfatlar, karbonatlar ve halojenlerle (CaF_2), tuzlar da (NaCl) mevcut olabilirler. (1) (11)

Curuflar pirometalurjide çok önemli rol oynarlar. İlk ekstraksiyonda indirgenmemiş oksitler ve gang için depo görevi yapmaktan pirometalurjik rafinasyon proseslerinde çıkarılan empüritelerin kimyasal reaktant ve absorbe edicileri için hazne olmaya kadar çok geniş kimyasal ve fiziksel fonksiyonları yerine getirirler. Aynı zamanda curuf tabakası metal ya da matı oksidasyondan korur ve ısı kayıplarını azaltır. Elektrikli ergitme fırınlarında, curuf çoğu zaman ısıtıcı direnç olarakta kullanılır. Bu tür fonksiyonları yapabilmek için, curuflar belli fiziksel özellikler (ergime noktası, viskozite) ve kimyasal özelliklere (baziklik, oksidasyon potansiyeli, termodinamik özellikler) sahip olmalıdırlar.(4)

2.2 CURUFLARIN YAPISI

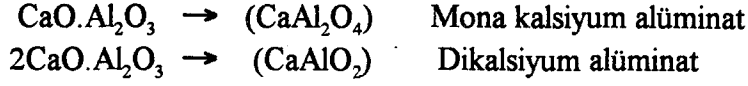
Metalurjik işlemlerde curuf teşekkülü, cevher veya konsantrenin ısıtılmasıyla başlar. Hammaddede mevcut karbonat, hidroksit ve sülfatların parçalanması ile bunların oksitleri teşekkül eder.

Uygun özelliklerin elde edilebilmesi için ayarlanan bileşim (bazen ilave maddelerle) sıcaklığın yükseltilmesi ile teşekkül reaksiyonlarına sokulur. Teşekkül reaksiyonlarından metalurjik önemi en fazla olanlar "silikatlar, alüminatlar ve ferritler" şeklinde belirlenebilir.(4). Silikatlar, bazik karakterde olan oksitlerin asidik karakterde olan SiO_2 ile yaptıkları bileşiklerdir.



genelleştirilmiş formülü basit bir ikili silikattır.

Alüminatlar, metal oksitlerin Al_2O_3 ile teşkil ettikleri bileşiklerdir.



Ferritler, bazik karakterdeki oksitlerin Fe_2O_3 ile yaptıkları bileşiklerdir.

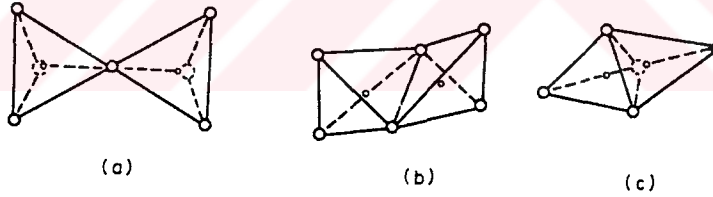


2.2.1 Saf Oksitlerin yapısı

Saf oksitlerin yapısı, katyon ve anyonların kendi boyutlarına ve bunların arasındaki bağların tipine göre değişir.

a) İyon boyutunun yapı üzerine etkisi

Katı oksit yapısı oldukça basittir. Üç boyutlu kristalin yapıda metalik katyonlar, oksijen iyonları tarafından çevrilir. Silisyumun elementel tetrahedral yapı oluşturmasında tetrahedraller tepe noktasından birleşirler.

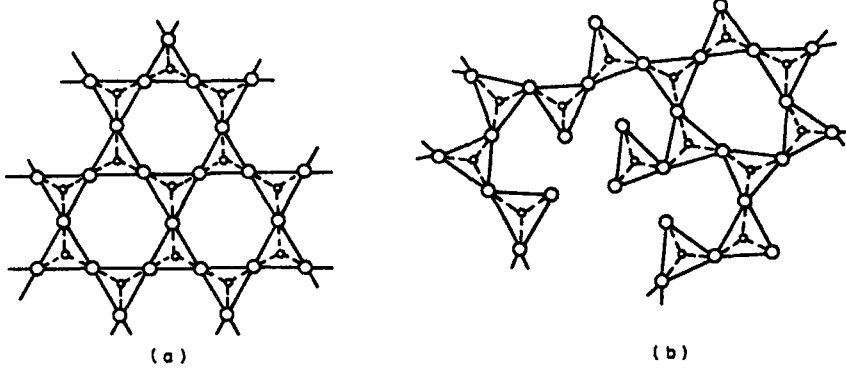


Şekil 2.1 Silika tetrahedralleri arasındaki muhtemel birleşme çeşitleri (Ref. 4)

a) tepe noktasında b) Bir kenar boyunca c) bir yüzey üzerinde

Ergitme sırasında, oksidin kristalin yapısı bozulur ve sıvı fazda termal zorlama ile iyonlar arasındaki bağlar koparılır. Bu durumda katyonlar hala anyonlar tarafından çevrilmiştir fakat daha az rijit formdadır. Katyon ve anyonlar arasındaki bağlar çok kuvvetli olduğu zaman-silikada olduğu gibi- tetrahedral kristal ağ eritme esnasında değişmeden kalır. Sıcaklık bu noktanın üzerine artırıldığı zaman, tetrahedral birleşmeler artan miktarda bozulurlar.

Daha yüksek sıcaklıkta, her bir tetrahedral birbirinden ayrılacak ve anyonların (SiO_4^{4-}) ve Si^{4+} kationlarının sayısı eşit olmuş olacaktır. (4)



Şekil 2.2 Silikanın Yapısı : (a) Katı (b) Sıvı (Ref. 4)

b) Metal oksijen bağ kuvvetleri

Kristalde iki temel tip bağ mevcuttur: İyonik ve kovalent. Fakat tamamen iyonik yada tamamen kovalent tip bağlar curuf içindeki oksitlerde yoktur. Her iki tip bağ belli oranlarda vardır; bağların iyonik fraksiyonu Na_2O 'den P_2O_5 'e doğru azalır (Tablo 2.1).

Tablo 2.1 Katyonlar ve O^{2-} anyonları arasındaki bağ tipleri ve çekim kuvvetleri (Ref.4)

Oksitler	$z/(R_c+R_a)^2$ *	Bağların İyonik * Fraksiyonu	Koordinasyon Numarası Katı - Sıvı	Oksidin Karakteri
Na_2O	0,18	0,65	6	Ağ Bozucular veya Bazik Oksitler
BaO	0,27	0,65	8	
SrO	0,32	0,61	8	
CaO	0,35	0,61	6	
MnO	0,42	0,47	6	
FeO	0,44	0,38	6	
ZnO	0,44	0,44	6	
MgO	0,48	0,54	6	
BeO	0,69	0,44	4	
Cr_2O_3	0,72	0,41	4	
Fe_2O_3	0,75	0,36	4	Amfoterik Oksitler
Al_2O_3	0,83	0,44	6	
TiO_2	0,93	0,41	4	Ağ Yapıcılar veya Asit Oksitler
SiO_2	1,22	0,36	4	
P_2O_5	1,66	0,28	4	

*Katyon ve anyonlar arası çekim kuvvetine bağlı oran

z = Katyon ve anyon üzerindeki yük, R_c = Katyon yarıçapı, R_a = Anyon yarıçapı.

Bu fraksiyon, sıvı durumda basit iyonlara ayrılma eğiliminin bir ölçüsüdür. Tablodaki oksitlerin son grubunda, bağ tamamen kovalent ve güçlüdür. Çünkü katyon küçük ve koordinasyon numarası ile geniş bir yük taşımaktadır. Bu sebeplerle katyonlar ve O^{2-} anyonları arasındaki bağ güçlü ve bu basit iyonlar SiO_4^{4-} ve PO_4^{3-} gibi kompleks iyonlar oluşturmak için biraraya gelirler. Curuflarda, bunlar stabil hegzagonal ağ oluşturmaya eğilimlidirler (Şekil 2.2-a). Bu yüzden bunlara "ağ oluşturucular" ya da "asitler" denilir. Oksitlerin ilk grubunun üyeleri ergime noktasına ısıtıldığı zaman ya da sıvı bir curuf içine katıldıklarında, Ca^{2+} ve O^{2-} gibi basit iyonlar oluştururlar. Bunlara silikanın hegzagonal ağını onunla reaksiyon yaparak bozdukları için "ağ bozucular" denilir. Bunların hepsi temel oksitlerdir.

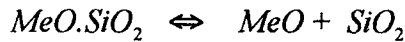
Curuflarda temel oksitlerin basit iyonlara ayrışması tamamen olmaz. Bununla beraber, ilk gruptaki oksitlerin ayrışması sonraki gruplardan daha fazladır ve büyük oranda asit solventin iyonlaşma gücüne bağlıdır. (4)

2.2.2 Ergimiş curufların yapısı

a) Moleküler Teori

Bu teoriye göre, curufları teşkil eden bileşiklerin moleküler halde bulundukları kabul edilmiştir. Sadece katılaştırılmış curuf numuneleri üzerinde çalışmalar moleküler teoriyi açıklamaktadır.

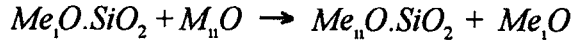
Curuflar her ne kadar oksit, silikat, ferrit, alüminat vb. oksitlerin bir alaşımı iselerde genellikle her birine ortak bir oksit her zaman bulmak mümkündür. Örneğin $MeO.SiO_2$ tipi, silikat esaslı curufları belirleyebilir. Curufların yapısını açıklayan moleküler teoriye göre, sıvı durumda curuflar örneğin,



gibi tersinir bir reaksiyona uygun olarak kısmen dissosiye olmaktadır. Bu reaksiyonun denge sabiti ;

$$K_c = \frac{C_{(MeO)} \cdot C_{(SiO_2)}}{C_{(MeO.SiO_2)}} \quad \text{şeklindedir.}$$

Sıcaklık yükselince serbest oksitlerin konsantrasyonları artmaktadır. Bir metaloksidin curuftaki ikinci bir metaloksidini bileşiğinden çıkararak kendisinin bileşik haline geçmesini belirten,



tipi reaksiyonlar metalurjik curuf reaksiyonlarının tipik örneğidir. (1)

b) İyonik Teori

Son yıllardaki çalışmalar ile ergimiş curufların elektrolitik bozunmaya uğradıkları ispatlanmıştır. Froberg'e göre sıvı curuflarda elektrolitik bozunma sonucu teşekkül eden dissosiasyon ürünleri,

- i) Çabuk ve kolay hareket edebilen metalik katyonlar,
- ii) O_2 , S, F gibi metalik olmayan anyonlar
- iii) Yapı ve büyüklüklerine göre yavaş ve zor hareket edebilen anyon kompleksleridir.

Bu teorinin uygulanabilirliği curuf içindeki bütün iyon türlerinin bilinmesini gerektirir. Kuvvetli bazik bir curufta, SiO_4^{4-} anyonlarının oluşacağına şüphe yoktur ancak asit curuflarda $Si_2O_7^{6-}$, $Si_3O_{10}^{8-}$ vb. iyonlar büyük ihtimalle var olacaklardır. Bu belirsizlik sebebiyle bu teorinin uygulanması zordur. Fakat basitleştirmek suretiyle,



dengesi yapılırsa, bunun denge sabiti, anyon ve katyonlarla dissosiyasyon olmamış fayalit molekülleri cinsinden konsantrasyonlarla ,

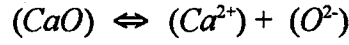
$$K_c = \frac{C_{(Fe^{2+})}^2 \cdot C_{(SiO_4^{4-})}}{C_{(Fe_2SiO_4)}} \quad \text{şeklindedir.}$$

Konsantrasyonlar yerine iyon oranları yazılarak dissosiasyon dengesini ifade etmek mümkündür. Fayalit curuflarına CaO ilavesiyle FeO'nin serbestleşmesi reaksiyonunun iyonik teori ile izahı ,

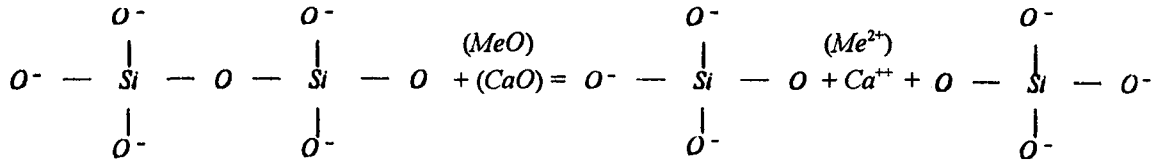


eşitliği ile olması gerekir. (1) (4)

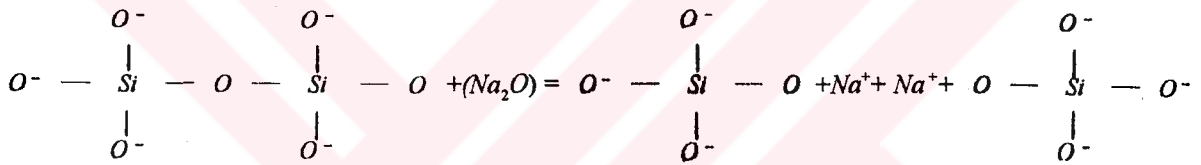
Demirdışı metaller üretimi açısından silikat curuflarının yapısı ilgi çekicidir. Silikanın hegzagonal ağına bir bazik oksit ilave edilirse, iki basit iyon oluşacak ve CaO olması durumunda,



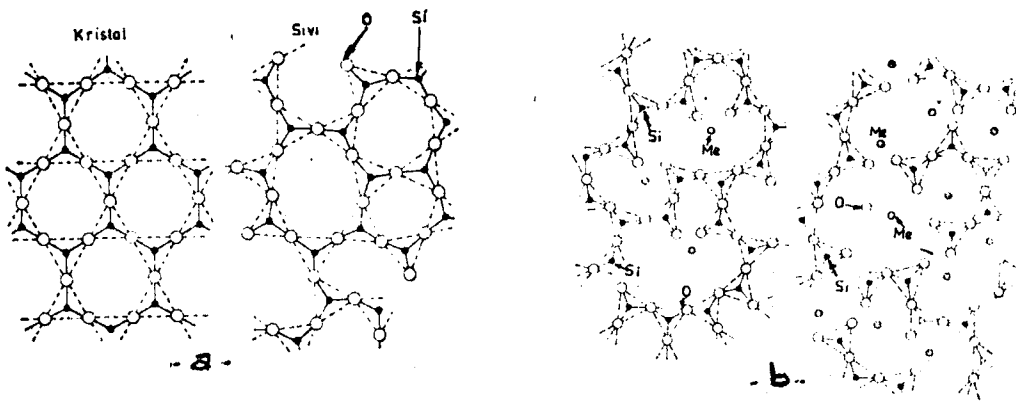
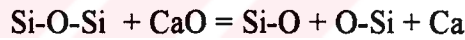
üç boyutlu Si-O ağı içine, aşağıdaki Şekil 2.3'e göre ağı parçalayarak O^{2-} sokacaktır.



Alkali bazlarda;



Şekil 2.3 Bazik oksitlerin Si'un ağı yapısını parçalaması. (Ref. 4)



Şekil 2.4 Silikat Curuflarının Yapısı ve Metaloksit İlavesinin Etkileri (Ref. 1)

a) Katı ve sıvı kuvarsın yapısındaki Si-O tetrahedr yapısı

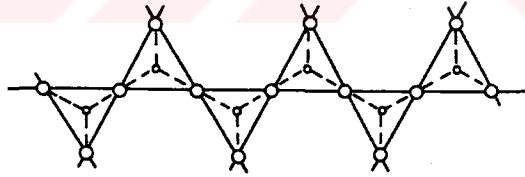
b) Metaloksit ilavesiyle kuvars ağının çözülmesi

Bozunmuş birleşmelerin sayısı temel oksidin fraksiyonuna bağlıdır. Yani Tablo 2.2'de görüldüğü gibi O/Si oranına bağlıdır.

Tablo 2.2 Bazik oksit ilavesinin silikatların yapısı üzerine etkisi. (Ref. 4)

O/Si	Formül	Yapı
2/1	SiO_2	Tetrahedraller mükemmel bir hegzagonal ağ oluşturur.
5/2	$MO.2SiO_2$	Bir birleşme noktası kırılır.
3/1	$MO.SiO_2$	İki birleşme noktası kırılır.
7/2	$3MO.2SiO_2$	Üç birleşme noktası kırılır.
4/1	$2MO.SiO_2$	Dört birleşme noktası kırılır.

Doğal silikatların O/Si oranına bağlı olarak katı durumda farklı yapılar bulunacaktır. Alüminyumun hidrolize olmuş silikası olan kaolinde, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ($O/Si = 5/2$), silikanın elementel tetrahedrali bir yüzeyde birleştirilmiştir (iki boyutlu ya da lamelli yapılar). Mikaların yapısı lamellidir, bu durum onun neden kolayca tabakalara ayrıldığını açıklar. Pyroxene'lerin lifli yapısı ($MgO.SiO_2$) Şekil 2.4'teki gibidir ve bozunduğunda her bir tetrahedral iki tepe noktasından kopar.

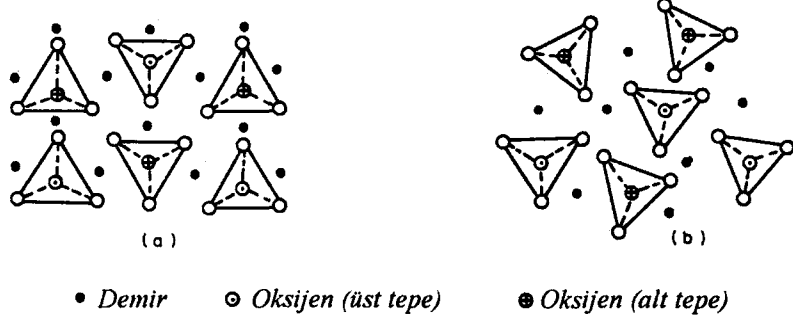


Şekil 2.5 Pyroxene'lerin fiberli yapısı. (Ref. 4)

Fayalit, Fe_2SiO_4 ($O/Si = 4$) hegzagonal ağdaki tetrahedrallerin bütün tepe noktaları etkilenen bir demir silikattır. Bu bileşik Şekil 2.6-a'da gösterildiği gibi kristalleşir. Görülebileceği gibi bütün tetrahedraller Fe^{2+} iyonları tarafından ayrılır. (4)

Silikanın tersine, silikatların ergimesi genellikle iyi belirlenmiş ergime noktasında, yüksek olmayan viskozite derecesiyle olur. Basit katyonlar ve kompleks anyonlar arasındaki daha

zayıf elektrovalent bağlar, SiO_4^{4-} , ilk kırılacak olanlardır. Sıcaklık arttığı zaman katı silikat yapısı tamamen kaybolur (Şekil 2.6-b). (4)



Şekil 2.6 Fayalitin Yapısı : (a) Katı (b) Sıvı (Ref. 4)

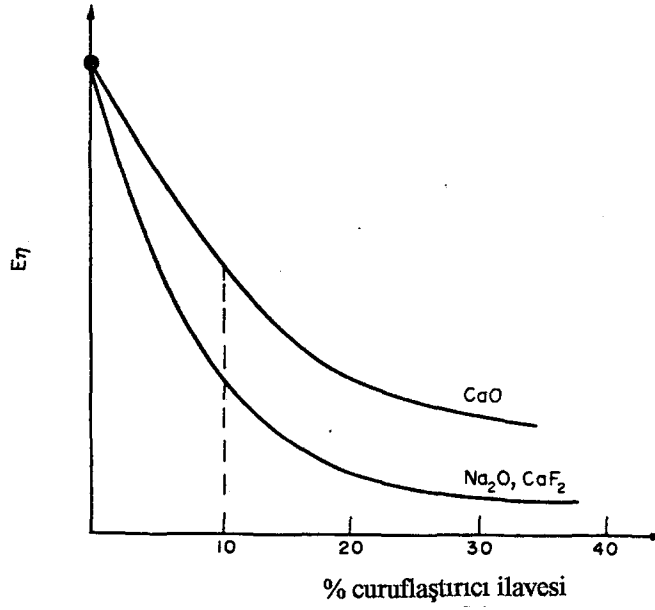
2.3 CURUFLARIN ÖZELLİKLERİ

2.3.1 Curufların Viskozitesi

Bir curufun viskozitesi esas olarak iki faktöre bağlıdır: Kompozisyon ve sıcaklık. Curuf viskozitesi üzerine sıcaklığın etkisi "viskoz akış için aktivasyon enerjisi" ile açıklanabilir. Verilen kompozisyondaki bir curufun viskozitesi (η), sıcaklık yükseldiği zaman üstel formda azalır (Şekil 2.7 ve 2.8).

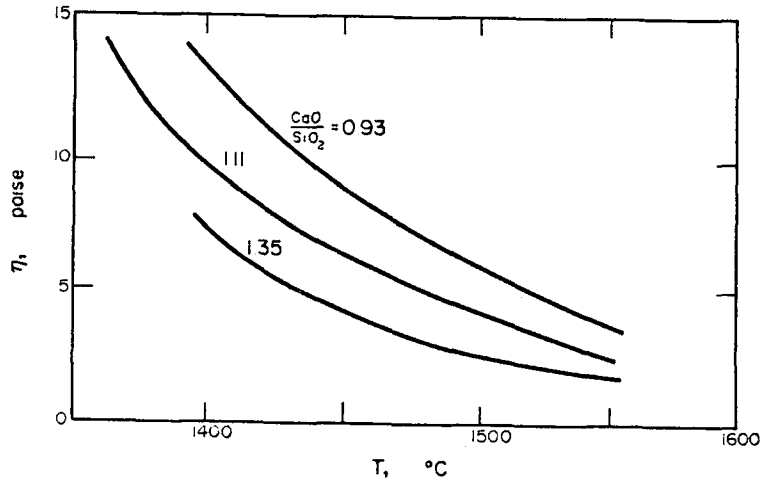
$$\eta = A \cdot e^{(E_{\eta}/RT)}$$

A; bir sabit ve E_{η} ; curufun viskoz akışının aktivasyon enerjisidir ve curufun kompozisyonuna bağlıdır. Bu değer bazik curuflar için yaklaşık 85 kJ, asit curuflar için 250 kJ'den yukarıya doğru artar. Sıcaklık yükseltildiğinde ergimiş Si'un viskozitesindeki azalma küçüktür bu da viskoz akış için aktivasyon enerjisinin büyük olduğunun göstergesidir. Aktivasyon enerjisinin değeri, Si tetrahedralleri arasındaki bağları kıran (bozan) bazik oksit gibi bir fluks ilavesiyle hızla azalır. Şekil 2.7'de görüldüğü gibi silisyuma fluksın ilk ilavesi (%15'in altında) aktivasyon enerjisi azalmasında çok büyük oransal etki yapar. (4)

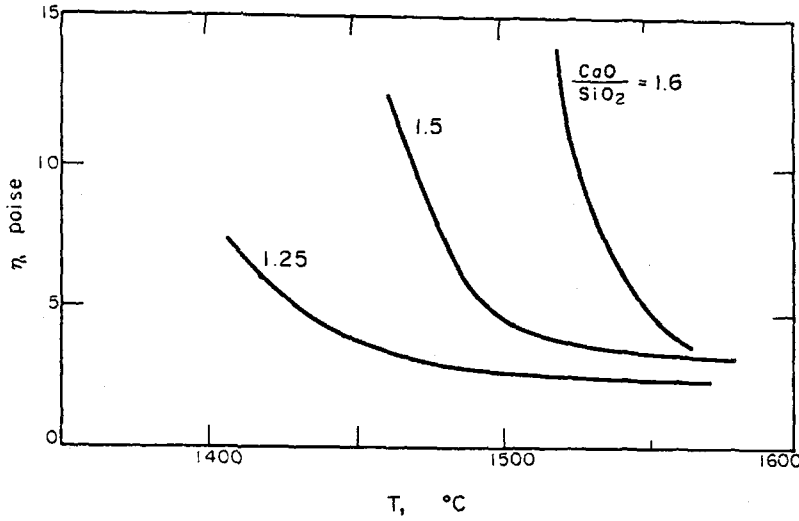


Şekil 2.7 Fluks ilavesinin curufun aktivasyon enerjisine etkisi. (Ref. 4)

Bazik oksitler asit curuflar için fluks olarak kullanılır, silikada bazik curuflara fluks olarak hizmet eder. Şekil 2.8 ve 2.9'da farklı kompozisyonlu asit ve bazik yüksek fırın curuflarının viskozitelerinin sıcaklıkla nasıl değiştiği görülmektedir.



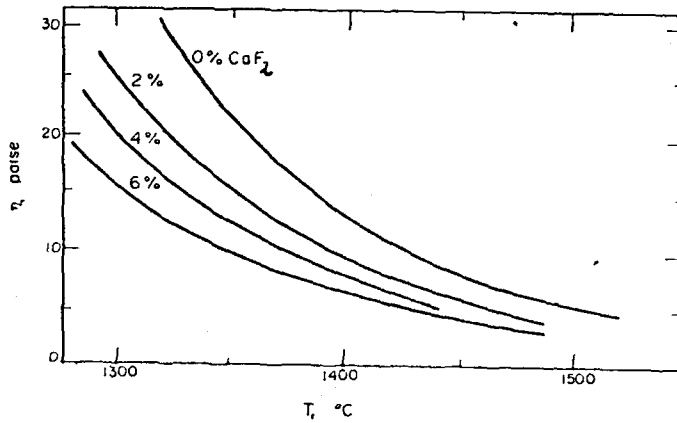
Şekil 2.8 Asit yüksek fırın curuflarının viskozitesi. (Ref. 4)



Şekil 2.9 Bazik yüksek fırın curuflarının viskozitesi. (Ref. 4)

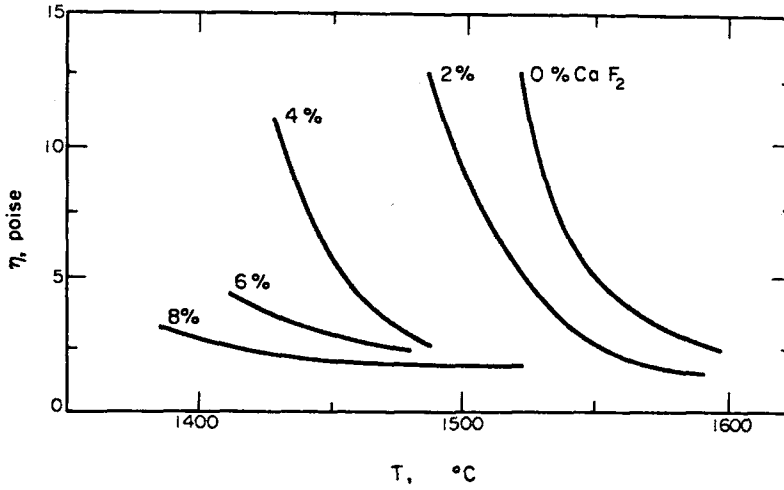
Bu iki şekil viskozitenin sıcaklıkla üstel olarak azalmasını gösterir. Dikkate değer bir nokta, bazik curuflar çok daha yüksek ergime noktasına sahip olmalarına rağmen, sıcaklıkla birlikte hızla azalan viskoziteleri vardır. Bu curufların viskoz akışı için aktivasyon enerjisi, asit curuflar için olandan çok daha küçüktür. En düşük viskozite, $i = 1,35$ olan baziklik indeksi ile ($i = \%CaO/\%SiO_2$) elde edilir. Diğer bazik oksitler; MgO , MnO veya FeO , kireçtaşının yerini alırsa viskozite çok fazla etkilenmez. (4) (11)

CaF_2 , asit ve bazik curuflar için fluks olarak görev yapar. Fakat bazik curuflara etkisi çok daha belirgindir (Şekil 2.10 ve 2.11). CaF_2 'ün etkisinin, F^- iyonlarının ağ yapıları parçalaması ve ayrışmamış CaF_2 'ün düşük ergime noktasına dayandığı kabul edilir. (4)



Şekil 2.10 CaF_2 ilavesinin asit curufların viskozitesi üzerine etkisi. (Ref. 4)

Curuf $\%44SiO_2$, $\%12Al_2O_3$, $\%41CaO$ ve $\%3MgO$ içerir.



Şekil 2.11 CaF₂ ilavesinin bazik curufların viskozitesi üzerine etkisi. (Ref. 4)

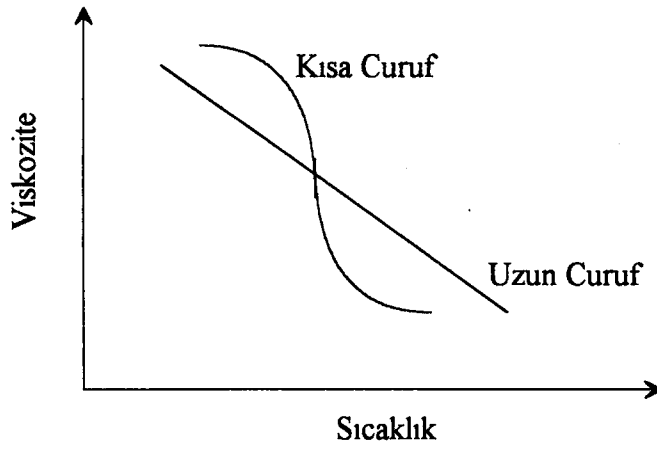
Curuf %32SiO₂, %13Al₂O₃, %52CaO ve %3MgO içerir.

Bu bilgiler tamamen ergimiş curuflara yöneliktir. Eğer curuf içinde katı parçacıklar varsa bu, viskozitede hızlı bir artış verecektir. Florun çelik yapımı curuflarının akışkanlığını arttırmadaki bilinen etkisi, muhtemelen sıvı fazın gerçek viskozitesine etkisinden ziyade katı parçacıkları akışkanlaştırmanın (fluxing) bir sonucudur. (11)

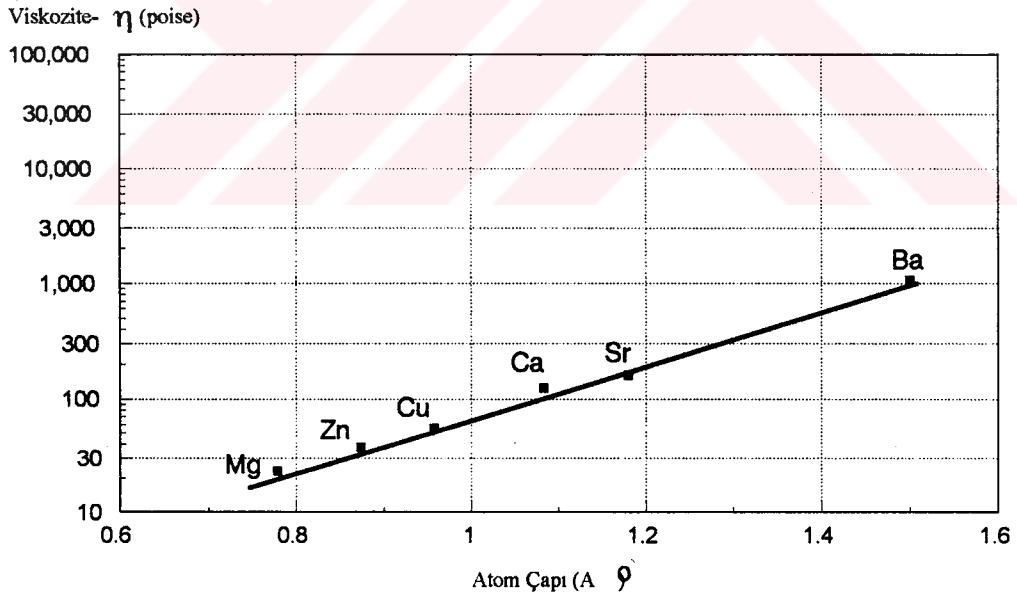
Alümina, asit curuflarda ağ bozucu ve bazik curuflarda ağ yapıcı olarak rol oynar. Bu yüzden alümina ilavesi, bazik bir curufun viskozitesini artırır ve asit bileşiğini azaltır. Alüminanın asit curuflar üzerindeki etkisi daha azdır. (4)

Endüstriyel uygulamada, curuf viskozitesi sıcaklığın artmasıyla yavaşça azalıyorsa, bunlara "Uzun curuf" denir. "Kısa curuflar" bunun tersine, sıcaklıkla viskoziteleri hızla azalan curuflardır. Asit curuflar "uzun", bazikler "kısa" dır (Şekil 2.12). (4) (13)

Aynı zamanda tetrahedrallerin arasına girecek katyonların atom çapı küçüldükçe girmeleri kolaylaşır ve Şekil 2.13'de görüldüğü gibi akışkanlık artar. (13)



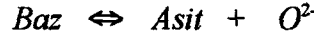
Şekil 2.12 Kısa ve uzun curuflarda sıcaklık ile viskozitenin değişimi. (Ref. 13)



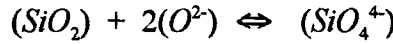
Şekil 2.13 Atom çapı - viskozite arasındaki ilişki. (Ref. 13)

2.3.2 Curufların Bazikliği

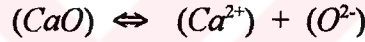
Seyreltik çözeltilerde baziklik veya asitlik, hidrojen iyon aktivitesi ile açıklanır. Bronsted'in teorisine göre, bileşik olan bir asit seyreltik çözeltilerde bir yada daha fazla proton, yani H^+ verirken, baz bu protonu alır. Bileşenlerin çoğu oksit olan curuflarda, bir asit, bileşik oluşturmak için bir yada bir kaç O^{2-} anyonu kabul eder, halbuki bir baz O^{2-} iyonlarının kaynağıdır.



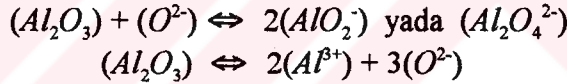
P_2O_5 , SiO_2 , CO_2 , SO_3 vb. oksitler asitlere örneklerdir:



O^{2-} iyonları sağlayan bazlar, Tablo 2.1'deki oksitlerin ilk grubundakilerdir: CaO , Na_2O , MnO vb.



Son olarak amfoterik oksitler asit varlığında baz olarak yada baz varlığında asit olarak davranırlar.



Curufun bazikliğini ölçmek için değişik ölçüler vardır. İyonik teorisine göre baziklik, curufun 100gr.'ı içindeki O^{2-} iyonlarının fazlalığı ile açıklanır.

$$n_{O^{2-}} = n_{CaO} + n_{MgO} + n_{FeO} + n_{MnO} + \dots - 2n_{SiO_2} - n_{Al_2O_3} - 3n_{P_2O_5}$$

Bazikliğin bu iyonik ölçeği endüstriyel uygulamalarda kullanılmaz. Orada genellikle bazik oksitlerin ağırlık yüzdelerinin toplamının, asit oksitlerin ağırlık yüzdelerinin toplamına oranı olarak belirlenen "Baziklik İndeksi" kullanılır. İkili $CaO-SiO_2$ curufu için; $\%CaO / \%SiO_2$ olacaktır. Karmaşık kompleks curuflarda, baziklik indeksi bazlar arasındaki kuvvet farklılığını dikkate alır. Örneğin çeliğin defosforizasyonunda kullanılan CaO , MgO , SiO_2 ve P_2O_5 'ten oluşan bir curufta, MgO kireçtaşından daha zayıf bir bazdır

ve bu durumda oran;

$$i = \frac{\%CaO + 2/3\%MgO}{\%SiO_2 + \%P_2O_5} \quad \text{olarak alınır.}$$

Nötr'e yakın kompozisyonlu curuflarda -genellikle metalurjik curuflarda olduğu gibi- baziklik hesaplandığı zaman amfoterik oksitler hesaba katılmaz. (4)

Bir başka kaynağa (1) göre demir çelik üretiminde,

$$B.İ. = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (\text{MgO konsantrasyonu yüksek})$$

$$B.İ. = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3} \quad (\text{Çok bazik curuflarda})$$

Bir curufun asitlik derecesi en basit şekliyle curufta SiO_2 'ye bağlı oksijenin, diğer bazik oksitlerdeki toplam oksijene (FeO , CaO , MgO vb.= MeO) oranıdır.

$$A.D. = \frac{n_{O(SiO_2)}}{\sum n_{O(MeO)}}$$

Curufların bazı önemli özellikleri asitlik derecelerinden açıklanabilir. Genellikle A.D.'leri 1 yada bire yakın olanların ergime dereceleri ve viskoziteleri düşüktür. A.D.=2.5 durumundaki curufların hem ergime dereceleri hem de viskoziteleri yüksektir. (1)

2.3.3 Yoğunluk

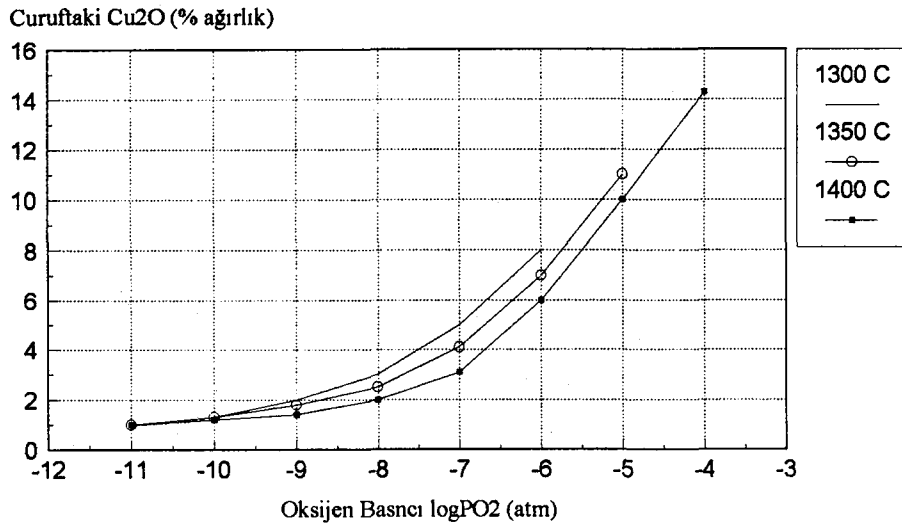
Curuf yoğunluğu sapmaların varlığına rağmen yaklaşık olarak curuf kompozisyonunun lineer bir fonksiyonudur. Yüksek fırın tipi curuflarda yoğunluk, kireçtaşı miktarının artmasıyla artar ve demirli curuflarda demiroksit konsantrasyonunun artmasıyla artar. Demirli bir curufta, bir kısım demiroksidin yerini kireçtaşı aldığı zaman yoğunluk

düŖer Bu, bakır ergitmeside mat ve curuf arasında iyi bir ayırım sağlamak için kullanılan bir durumdur. (11)

2.4 CURUF İÇERİSİNDE METALLERİN ÇÖZÜNMEŞİ VE OKSİJEN POTANSİYELİNİN ETKİSİ.

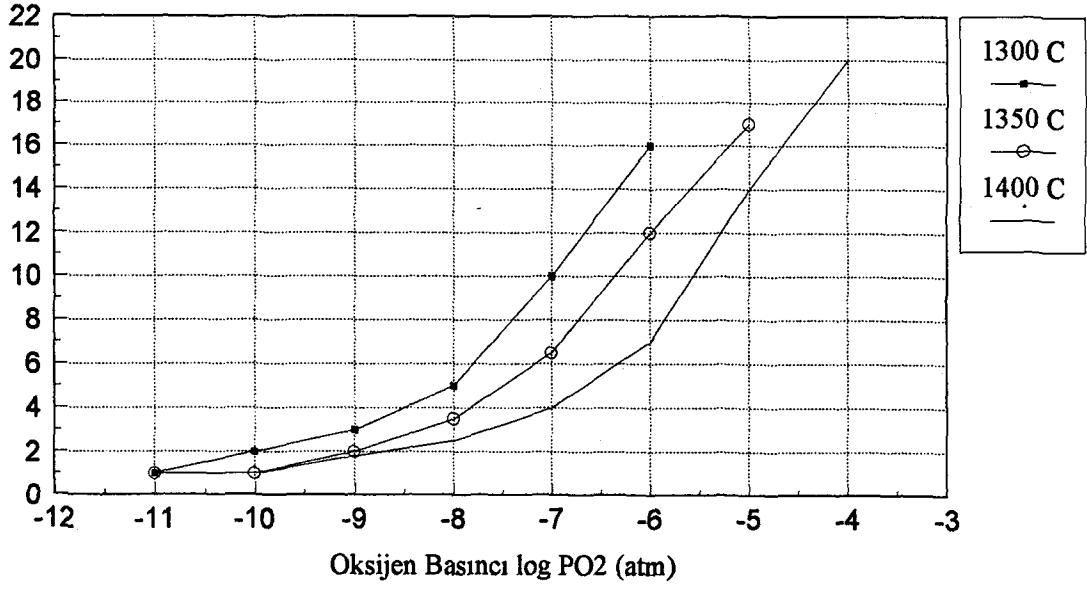
Oksit halindeki metaller, sülfürlere nazaran curuf bünyesinde daha kolayca çözünürler. Bundan dolayı oksit bakır cevherlerinin izabesinde curuftaki metal kaybı, sülfürlü bakır cevherlerinkinden daha yüksektir. Çünkü metal oksitler curufun bünyesini teşkil eden oksitlerle daha kolay bileşikler yapabilirler.

Curuflar genellikle metal oksitlerin (SiO_2 , FeO , CaO , Al_2O_3 vb.) alaşımı gibi düşünülebilir. Curufta bulunan bakırın ekserisi ikili oksitlerdir. Çok az olarak metalik haldedir. Bakırın oksit halinde curufa geçmesine yol açan sebep curufun oksidan olmasıdır. Aynı zamanda ferrik oksitlerde bakırı fazla oksitlenmeye teşvik eder. Ferrik oksitler kısmi oksijen basıncıyla ilgilidir. Şekil 2.14'de gösterildiği gibi minimum oksijen basıncında curufa az bakır geçmekte, aksi durumda fazla bakır geçtiği görölmektedir. (8)(5).



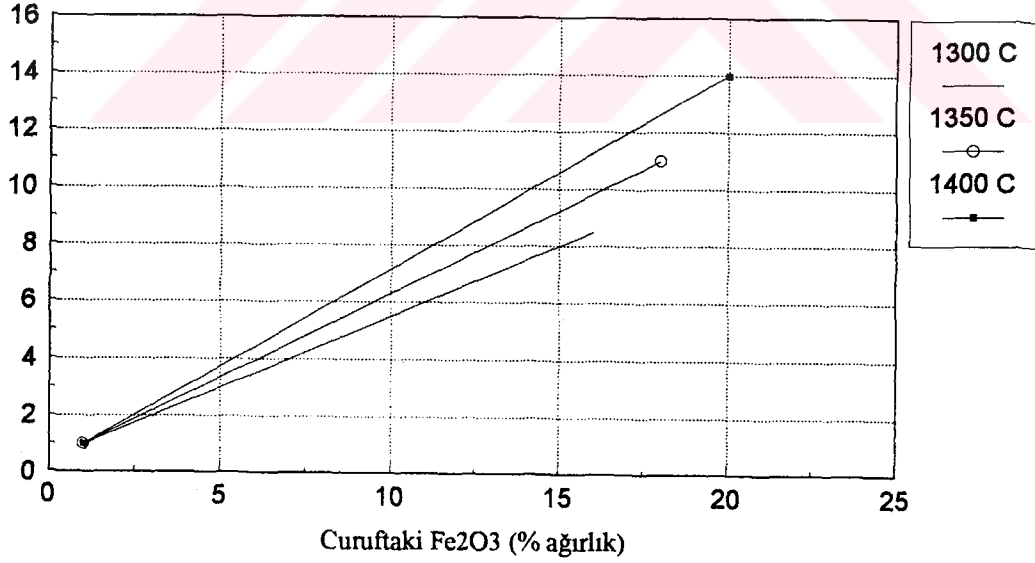
Şekil 2.14 P_{O_2} 'nin curuftaki Cu_2O miktarına etkisi. (Ref. 12)

Curuftaki Fe_2O_3 (% ağırlık)



Şekil 2.15 P_{O_2} 'nin curuftaki Fe_2O_3 miktarına etkisi. (Ref. 12)

Curuftaki Cu_2O (% ağırlık)

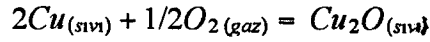


Şekil 2.16 Curuftaki Cu_2O miktarı ile Fe_2O_3 miktarı arasındaki her sıcaklıkta belli bir oran bulunduğunu gösteren şekil. (Ref. 12)

Atmosferik şartlardan kuvvetli redükleyici şartlara kadar O_2 potansiyelindeki değişiklikler sadece beyaz oksitler $-SiO_2$, Al_2O_3 , CaO ve MgO - ihtiva eden curuflar için curuf kompozisyonunu dikkate değer ölçüde etkilemez. Bununla beraber Mn , Cr , Ti ve Fe oksitler içeren curuflar için önemli değişiklikler oluşabilir. (11)

2.5 CURUF - METAL DENGESİ

Bakır oksidin teşekkülü şu denklemle ifade edilirse:



Bu reaksiyonun serbest enerjisi sıcaklığa bağlı olarak:

$$\Delta F_T = RT \ln K_p = RT \ln \left(\frac{\alpha_{Cu_2O}}{\alpha_{Cu}^2 P_{O_2}^{1/2}} \right)$$

şeklinde gösterilir. Burada ;

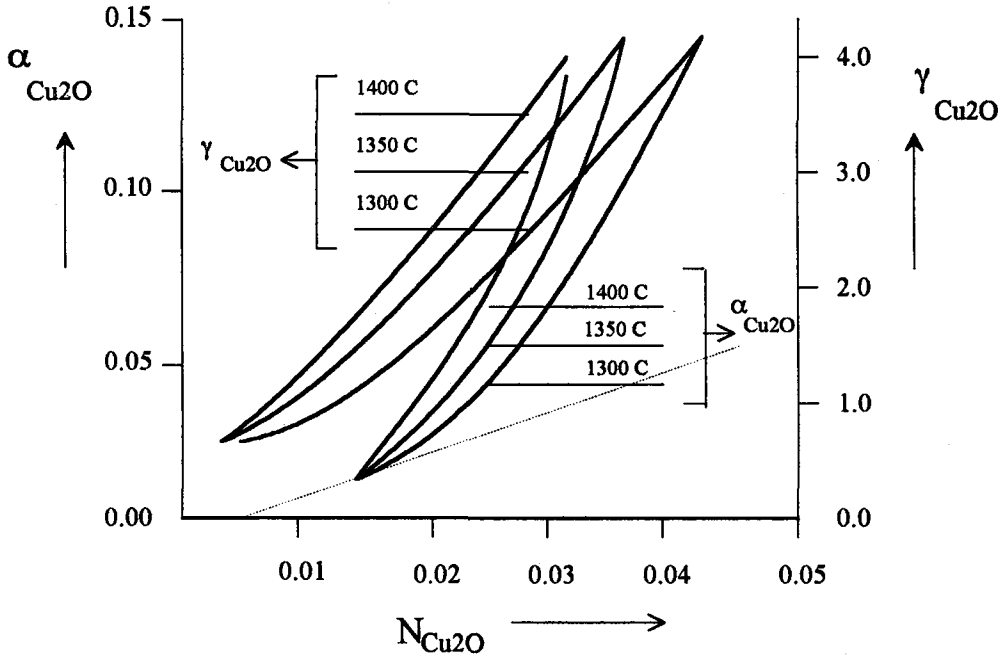
$$\alpha_{Cu} = 1 \text{ arı madde}$$

$$\gamma = \text{aktivite sabiti}$$

$$N = \text{molar oran} \quad \text{olmak üzere;}$$

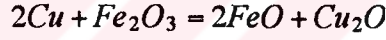
$$\alpha_{Cu_2O} = \gamma_{Cu_2O} N_{Cu_2O} \quad \text{ifadesi yazılabilir.}$$

Şekil 2.17'de N_{Cu_2O} 'nun fonksiyonu olarak üç ayrı sıcaklıkta curuftaki Cu_2O 'nun aktivite ve aktivite katsayısı değerleri görülmektedir. Diyagramdaki kesikli çizgi Cu_2O 'nun ideal çözelti durumunu göstermektedir. Burada aktivite molar orana eşittir. Görüldüğü gibi, N_{Cu_2O} arttıkça aktivite (a_{Cu_2O}) de ideal durumdan pozitif sapma göstererek artmaktadır. (13)(8)(12).



Şekil 2.17 Aktivite- Aktivite Katsayısı- Molar Oran değişimi. (Ref. 13)

Bakırın curuf içindeki çözeltisi aşağıdaki reaksiyonla ifade edilir:



ve denge sabitesi,

$$K_p = \frac{\alpha_{FeO}^2 \alpha_{Cu_2O}}{\alpha_{Cu}^2 \alpha_{Fe_2O_3}} \quad \text{dir.}$$

Buna göre:

$$\frac{\alpha_{Cu_2O}}{\alpha_{Fe_2O_3}} = sab. \quad \text{olur. Dolayısıyla her sıcaklık için,}$$

$$\frac{N_{Cu_2O}}{N_{Fe_2O_3}} = sabit \quad \text{ve} \quad \frac{\% Cu_2O}{\% Fe_2O_3} = sab. \quad \text{olduğu sonucuna varılır. (8)(13)(12)}$$

2.6 ÜÇLÜ DENGİ DİYAGRAMLARI VE BİLEŞENLERİN ETKİSİ

Curufların bileşimlerine göre sahip oldukları ergime sıcaklıkları, yapılarının çok kompleks olmasına rağmen bünyelerinin esasını teşkil eden oksitlerin denge diyagramlarının incelenmesi ile yaklaşık olarak bulunabilir. Bu şekilde tespit edilebilecek düşük ergime sıcaklığına sahip bileşimlerle çalışmak, gerekli akışkanlığı kolayca temin ederek, curuftan metal ayrılmasını en iyi şartları ile gerçekleştirmek bakımından önemlidir. (8)

Her ne kadar metalurjik curufların yapısı çoklu sistemlerle ifadesini gerekli kılsa da, pek çok durumlarda bu bileşkenler arasından uygun üç tanesinin seçimi ile pratik şartlara uygun basitleştirilmelerden faydalanmak mümkündür. Pek çok durumlarda benzer oksitlerin toplamını alarak çoklu sistemi üçlü bir sisteme indirgemek yoluna gidilebilir. (1)

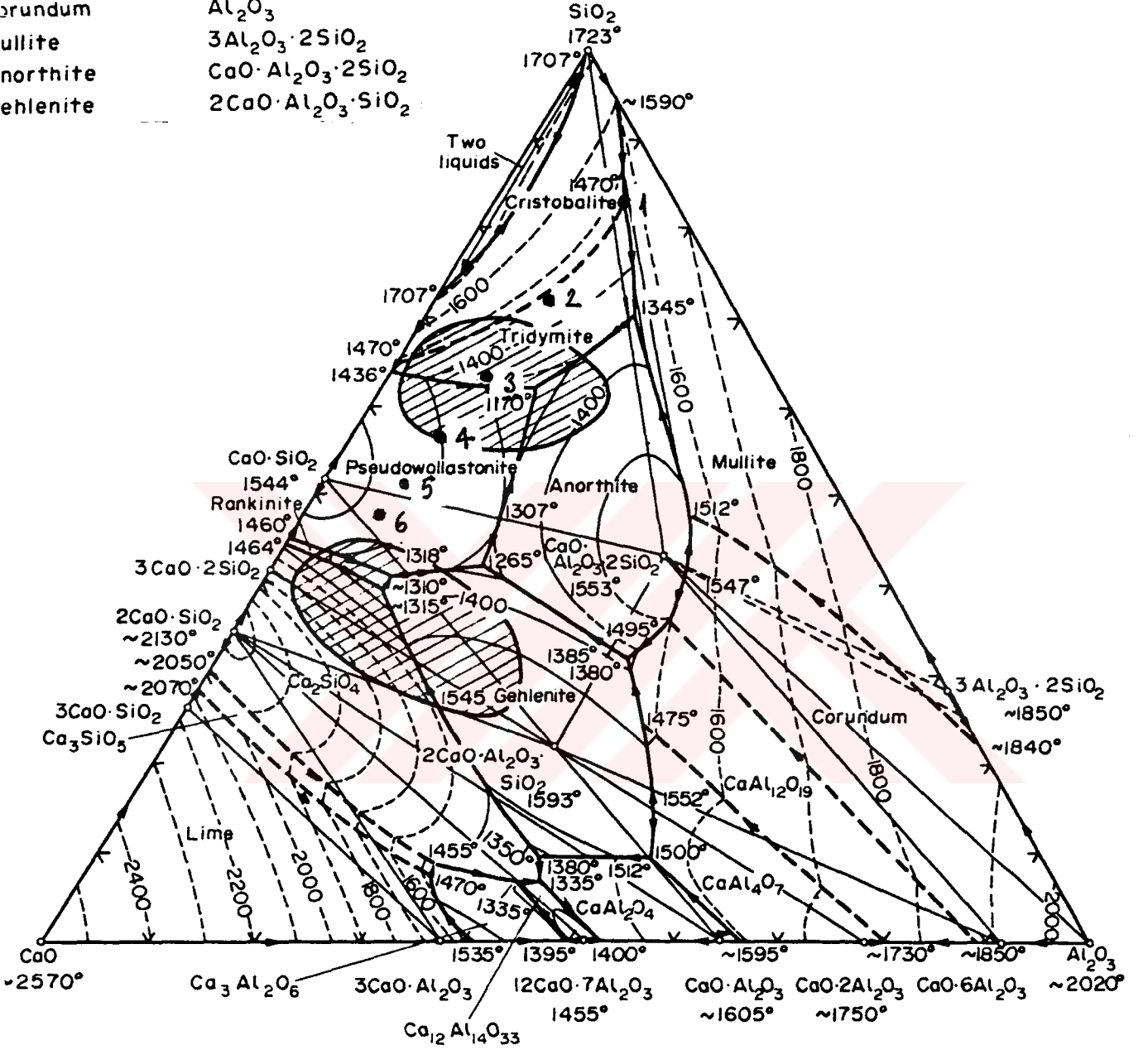
Si, Al, Fe ve Ca oksitler ekseri curufların olduğu gibi bakır tasfiye curuflarının da esas bileşenleridir. SiO_2 -CaO- Al_2O_3 ve SiO_2 -CaO- Fe_2O_3 üçlü sistemleri özel ilgi görürler. Bu denge diyagramlarında, düşük ergime noktası temini bakımından CaO'in diğer bileşenler ile hangi oranlarda biraraya gelmesi gerektiği yaklaşık olarak incelenebilir. (8) (4)

2.6.1 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Sistemi

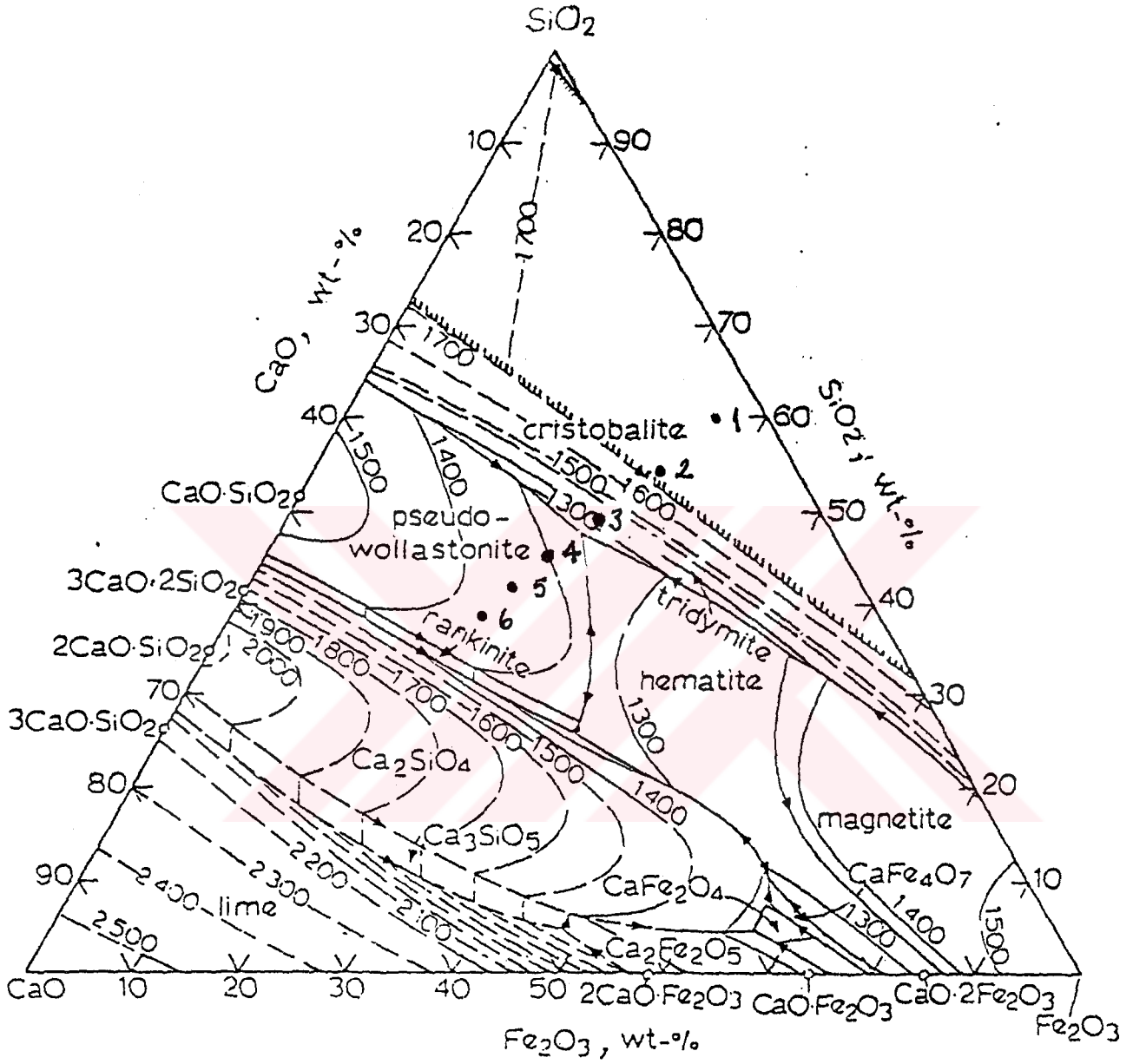
Şekil 2.18'de detaylı olarak etüd edilmiş olan sistemde sıvı fazdan toplam 15 çeşitli kristalin çökeldiği görülmektedir. Köşelerde CaO, Al_2O_3 ve Tridimit veya Kristobalit katı fazları vardır. Bunlardan bazıları ergime noktasında stabil CaO.SiO_2 , 2CaO.SiO_2 , $5\text{CaO.3Al}_2\text{O}_3$ ve diğerleri unstabil 3CaO.2SiO_2 , 3CaO.SiO_2 , $3\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$ ve $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ' dir. (4)

Teknik açıdan hangi curufların hangi sıcaklıklarda tamamen sıvı oldukları sorunu önemlidir. Sıcaklık düştükçe sıvı curufların bileşim alanları küçülmekte ve kenarlardan ortaya doğru daralmaktadır. Şekil 2.18'deki diyagramda iki bölge önemlidir; birincisi bazik yüksek fırın curuflarının kompozisyonunu, ikinciside asit curufların kompozisyonunu temsil eder. Buralar çok düşük ergime noktasına sahip olduklarından, genelde 1400°C 'den düşük seçilmişlerdir. (1) (4)

Tridymite	SiO_2
Pseudowollastonite	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Rankinite	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$
Lime	CaO
Corundum	Al_2O_3
Mullite	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Northite	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Gehlenite	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$



Şekil 2.18 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ üçlü denge diyagramı. (Ref. 4)



Şekil 2.19 $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ üçlü denge diyagramı. (Ref. 3)

2.6.2 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Sistemi

Şekil 2.19'da görüldüğü gibi bu sistemde düşük ergime noktalı bölgeler daha geniştir. Bu bölgelerdeki bileşimlerde çalışmak her yönden yarar sağlayacaktır. Yaklaşık %47 SiO_2 , %24 CaO , %29 Fe_2O_3 (I. ötektik) ve %26 SiO_2 , %35 CaO , %39 Fe_2O_3 (II. ötektik) bölgelerini göstermektedir.

2.6.3 Diğer Bileşenlerin Etkisi

Bakır ve kurşun ergitme curufları asit çelik yapım curuflarına benzer fakat daha fazla Fe_2O_3 içerirler. Yani bunlar daha fazla oksitleyici şartlarda oluşturulur ve metalik demir ile dengede değildirler. Aynı zamanda akışkanlıklarını artırmak için bir miktar kireçtaşı genellikle ilave edilir.

Kireçtaşı-ferrit curuflar ilginç bir alternatif olarak son zamanlarda ortaya çıktı. Bu curuflar, bakır ergitmesinde özellikle Bessemer(konvertör) ve rafinasyon aşamaları için çok uygundur. Bunlarda silika içeriği önemlidir ve düşük olmalıdır. Çünkü silika ergime sıcaklığında artışa sebep olan yüksek ergime dereceli Ca_2SiO_4 oluşumuna yol açar.

Bakır ve kurşun curufları bir miktar ZnO içerebilir. Bütün curuflar yine bir miktar Al_2O_3 içerebilirler. MnO , MgO ve ZnO yüksek ergime noktalarına sahip olmaları ve oldukça stabil silikatlar oluşturmaları ölçüsünde kireçtaşına benzerler. Aynı zamanda, MgSiO_3 ve MnSiO_3 kompozisyonları etrafında silikatlar nispeten düşük ergime noktalarına sahiptirler.

Eğer, yüksek SiO_2 içerikli bir curufta bir miktar kireçtaşının yerini eşit miktarda MgO veya MnO alırsa bu, ergime sıcaklığını büyük oranda etkilemeyecektir. Daha düşük SiO_2 içeren bir curufta CaO 'in MgO veya MnO ile yer değişimi ergime sıcaklığında azalmaya yol açar. Yüksek MgO içeriklerinde ise ergime noktası tekrar artar (her durumda %0-30 Al_2O_3 kabul edilerek). Şunu söyleyebiliriz, hem CaO hem de MnO/MgO yüksek silika

curufları tarafından kuvvetle bağlanırlar, fakat düşük silika curuflarında bunlar ayrı ayrı tuz oluşturma eğilimindedirler.

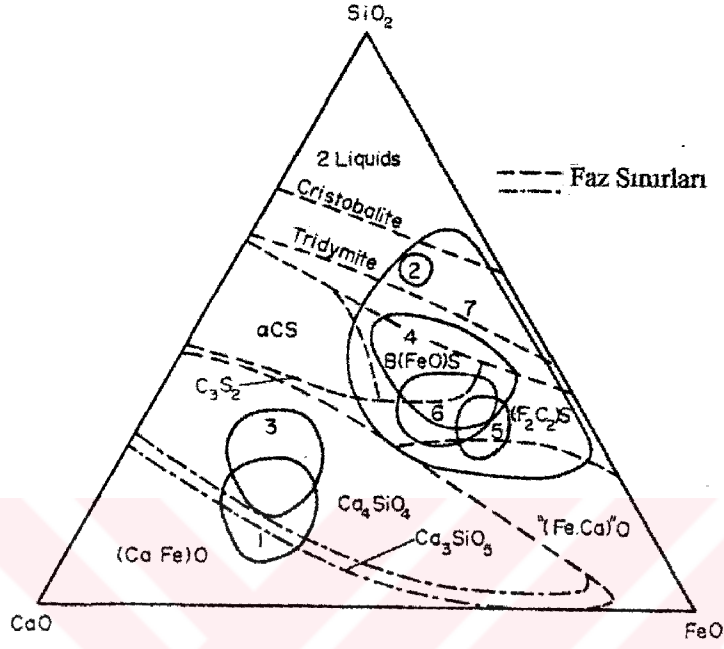
Fosfor pentaoksit, CaO ile çok kararlı bileşenler ve demiroksitlerle daha az kararlı bileşenler oluşturma ölçüsünde silikaya benzer.

Metalurjik curuflara ilave edilen en yaygın halojen, 1386°C'de eriyen flor'dur fakat silikat curuflarla karıştırıldığı zaman 1200°C'nin altında ergime noktaları verebilir. CaF_2 ilavesi CaO ve CaO-SiO₂ curuflarının daha düşük ergime sıcaklıklarında daha akıcı olmalarını sağlamaktadır. Böylece akıcı ve CaO.SiO₂ oranı yüksek curuf üretimi mümkün olmaktadır. Ayrıca demir II oksit ve CaF_2 demir potalarda ergitildiklerinde kısmi çözünürlük göstermektedir ve CaF_2 ihtiva eden curuflardan FeO kolayca redüklenebilmektedir. (1) (11)

Tablo 2.3 Demirdışı Metal Curufları. (Ref. 1)

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe Topl.	FeO	Cu
Cu Reverber	33,5-41,5	1,7-17,7	4,0-8,6	-	31,6-49,8	0,3-0,8
Cu Şaft	20-36	3,8-11,6	1-7	33-35	40-49	0,24-0,4
Cu Konvertör	22-29	-	0-5	45	-	1,5-3
Pb Şaft	28-36	12-28	-	-	27-50	-

Şekil 2.20'de SiO₂-FeO-CaO üçlü denge diyagramında çeşitli metalurjik işlemlerde elde edilen curufların bileşim bölgeleri görülmektedir.



Şekil 2.20 SiO_2 -FeO-CaO Denge Diyagramı. (Ref. 4)

- (1) Bazik Siemens-Martin Fırını
- (2) Asit " " "
- (3) Bazik Oksijen Konvertörü
- (4) Bakır Reverber
- (5) Bakıroksit Düşey Fırını
- (6) Kurşun Düşey Fırını
- (7) Kalay Ergitme

3. BAKIRLI CURUFLARIN DEĞERLENDİRME YÖNTEMLERİ

Bakır curuflarından bakırın geri kazanılmasında pirometalurjik ve hidrometalurjik olmak üzere iki ana yöntem söz konusudur. Bu yöntemlerin tercihi prosesin ekonomikliğine, curuftaki bakırın kimyasal şekline, işletme imkanlarına vb. bağlıdır.

Curuftaki bakır şu şekillerde bulunabilir:

- a) Oksidik halde
- b) Çözünmüş silikatlar halinde
- c) Metalik bakır halinde
- d) Mat şeklinde

(12)(5)

3.1 PİROMETALURJİK YÖNTEMLE BAKIRIN KAZANILMASI

Bu yöntemle bakırın kazanılması değişik şekillerde yapılmaktadır:

i) Bakır içeren curuf şarjla birlikte yeniden fırına verilir ve curuf içindeki metal curuftan ayrılır ki böyle bir çalışma, izabe ve tasfiye tesislerinin birarada bulunduğu şartlarda söz konusu olabilir.

ii) Bakır ihtiva eden curuflar biriktirilerek, zaman zaman kupol tipi fırınlarda kuvvetli redükleyici şartlarda ergitilerek "*black copper*" tabir edilen bakır elde edilir. Bu sonradan tekrar anod fırınına şarj edilir.

iii) Döner fırınlarda sadece akışkanlığı arttırıcı tedbirler almak suretiyle ergitilerek metalin curuftan ayrılması temin edilebilir ki, bu iş ilave tesise lüzum olmaksızın ateşle tasfiye yapan bütün işletmelerde uygulanabilir. (12)

3.2 HİDROMETALURJİK YÖNTEMLE BAKIRIN KAZANILMASI

Düşük tenörlü veya cevher hazırlama metodlarının tatbiki ile konsantrasyonu güçlük gösteren veya ekonomik olmayan durumlar söz konusu olduğunda çoğu zaman hidrometalurjik metodlara başvurulur.

Bu metodun esas işlemi liç olup curuf, çözündürücü içine şarj edilir ve gang mineralleri herhangi bir şekilde etkilenmedikleri halde değerli metal çözeltiye geçer. Çözeltinin gang minerallerinden filtre edilmesinden sonra değerli metal kimyasal çökeltme veya elektroliz metodlarından birinin tatbiki ile istihsal edilir. İşlem kademeleri şu şekilde yazılabilir:

- i) Curufun daha sonraki hidrometalurjik işlemlere hazırlanması (kıırma, öğütme gibi)
- ii) Liç işlemi
- iii) Filtre işlemi
- iv) Ayırma ve çökeltme işlemi

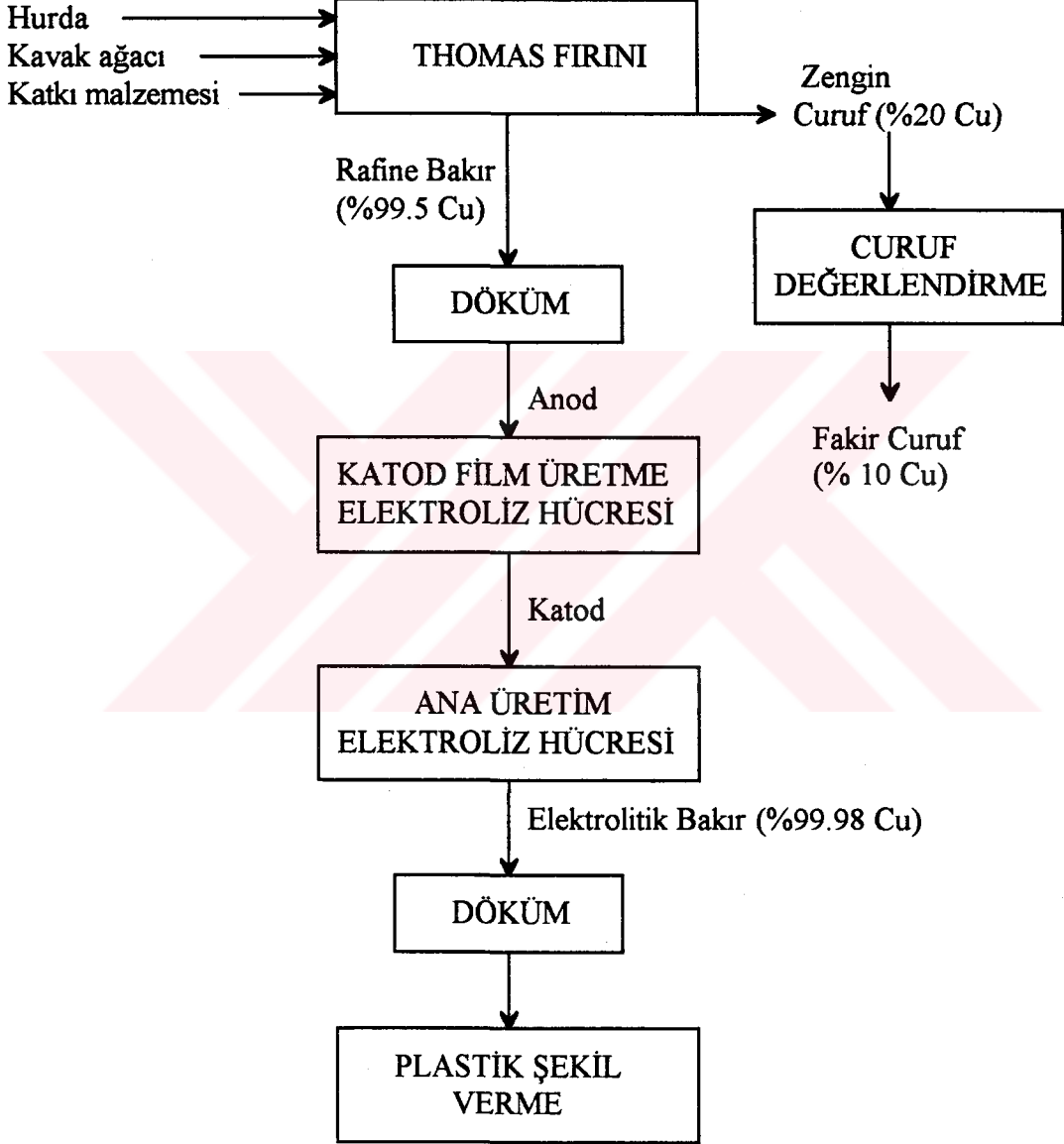
(10)(13)

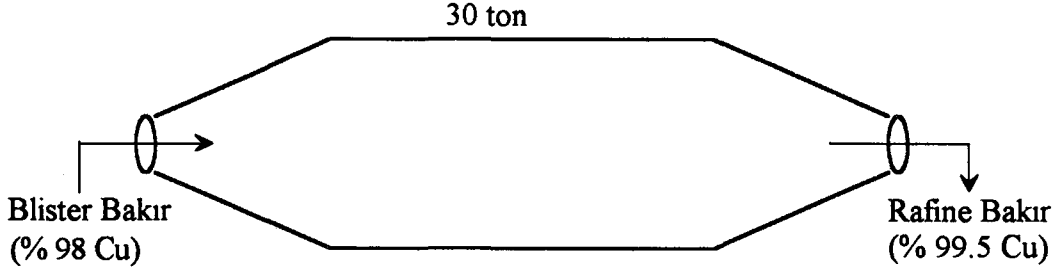
3.3 TERCİH EDİLEN METOD

Bu çalışmada yapılan deneylerde, endüstriyel bir tesisin rafinasyon curufları ile çalışıldığından, seçilen metodunda bu tesise uygun olması gerektiği düşünülmüştür. İşletmede bulunan ve halen rafinasyon curuflarının değerlendirilmesinde kullanılan 10 ton'luk Thomas fırınına uygun metod seçilmiştir. Fabrikada yapılabilecek işlemlere uygun olarak pirometalurjik metodla deneyler yapılmıştır. Bu sayede fabrikada ek yatırıma ihtiyaç duyulmadan curufun değerlendirme işlemleri gerçekleştirilebilecektir.

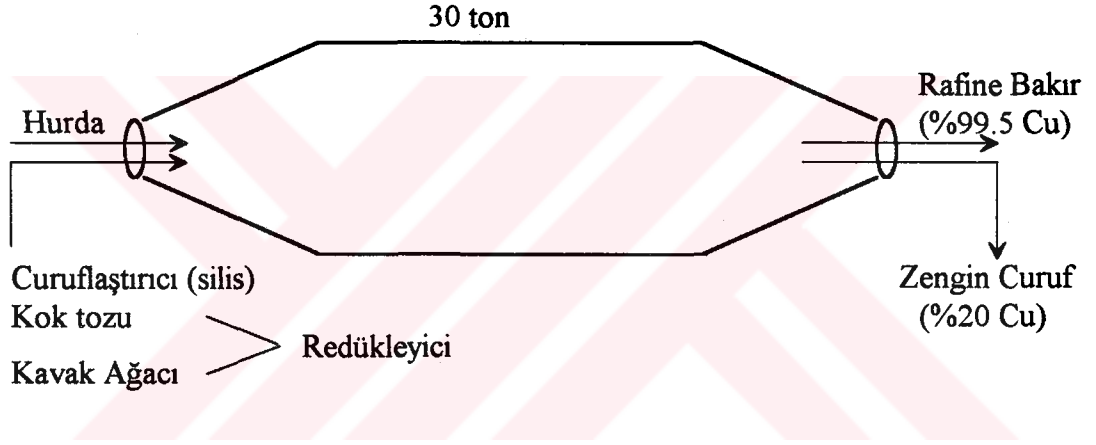
Bu metodun tercih edilmesinin diğer sebebi, curufun büyük oranda bakır içmesi yani zengin curuf olmasıdır. Ayrıca sadece akışkanlığı artırma çalışmalarıyla bakır büyük oranda geri kazanılmaktadır.

4. BAKIR RAFİNASYON TESİSİNİN İŞLEM KADEMELERİ

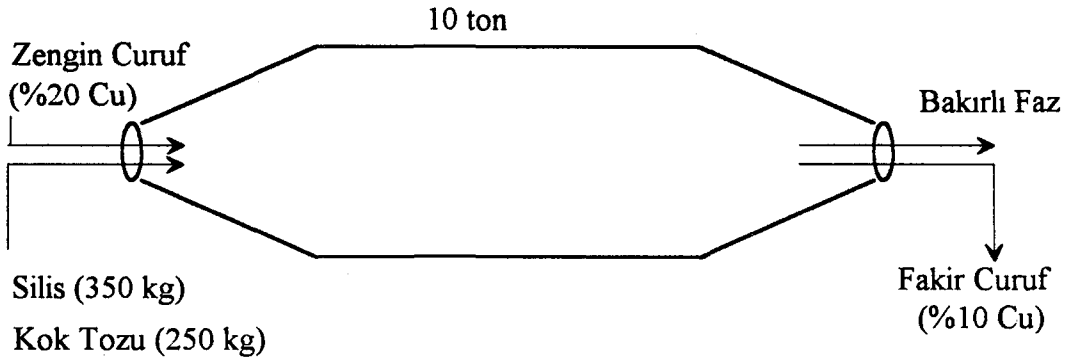




Şekil 4.1 Thomas İşleminde Blister Bakır Kullanılması Durumu



Şekil 4.2 Thomas İşleminde Hurda Bakır Kullanılması Durumu



Şekil 4.3 Zengin Curufun Thomas İşlemine Tabi Tutulması (Ref. 13)

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda önce curufun ergime noktası, yoğunluk, kimyasal analiz gibi özellikleri tespit edilmiş, daha sonra curufa CaCO_3 , CaF_2 , Na_2CO_3 ilaveleriyle akışkanlık artırma çalışmaları ve karbon ilavesiyle redükleyici ortamda bakırın kazanılması işlemleri yapılmıştır. Bu sayede viskozite ve bakır kazanma miktarlarının değişimi incelenmiştir. Sonuçlar, daha önce yapılan çalışmalarda alınan sonuçlarla ve teorik bilgiyle karşılaştırılmıştır.

5.1 KULLANILAN MALZEMELER

Deneylerde endüstriyel bir Bakır Rafinasyon Tesisinin hurda bakırdan elde ettiği %28,21 bakır içeren Anod Fırını curufu kullanılmıştır. Curuf belli boyuta indirilmek amacıyla çeneli ve merdaneli kırıcılardan geçirilmiştir. Curuf analizi şöyledir:

Tablo 5.1 Anod Fırını Curufunun Analizi

%Cu	28,21	%Sn	2,17
%Fe	11,7	%SiO ₂	27,02
%Ni	0,157	%Mg	0,77
%Zn	2,83	%Mn	0,121
%Pb	1,73	%Ca	0,14
%Al	2,11	%Cr	0,83

Bu bileşim şekil 2.18 ve 2.19 'da 1 numaralı bileşim olarak gösterilmiştir.

Kullanılan ilave maddeler : Toz halde saf CaCO_3 , CaF_2 , Na_2CO_3 ve karbon.

5.1 KULLANILAN CİHAZLAR

Curufun ergitilmesi işlemi, 1600°C sıcaklığa çıkabilen laboratuvar tipi elektrikli fırında yapılmıştır. Şarj malzemeleri karıştırılıp 0 ve 0.5 numaralı grafit potalar içinde ergitilmiştir.

5.3 DENEYLER VE ELDE EDİLEN SONUÇLAR

5.3.1 Curuf özelliklerinin tespiti

Öncelikle curufun kimyasal analizi YTÜ, Metalurji Müh. Bölümünde'ki kimya laboratuvarında yapılmıştır. Bu sayede curufa geçen toplam bakır miktarı tespit edilerek yapılacak deneyler için bir önveri elde edilmiştir.

Daha sonra ergime sıcaklığının tespiti için bir miktar curuf numunesi grafit pota içerisinde elektrikli fırında ısıtılmış ve yaklaşık 1250°C bulunmuştur. Yoğunluk ise 3,55 gr/cm³tür.

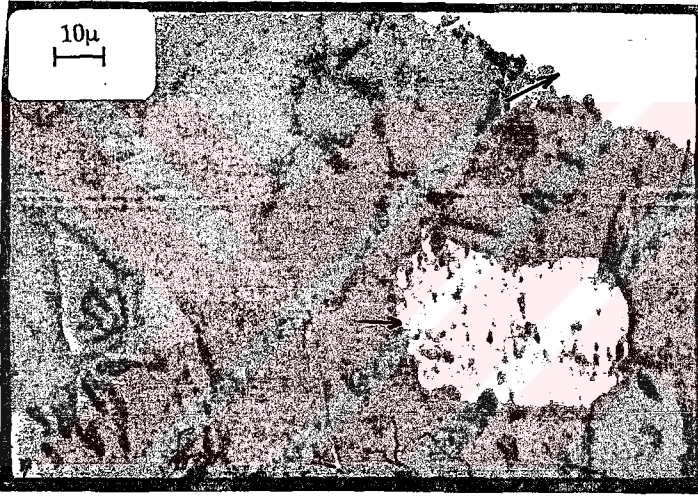
Anod fırını curufunun sayfa 32'deki bünye resimlerinden de görüldüğü üzere yüksek oranda ve büyük çaplı bakır damlacıkları curuf içinde mevcuttur.

Katkı malzemeli deneylere başlanmadan önce yol gösterici bir ön bilgi olması açısından 70gr. curuf numunesi alınarak 1350°C'de ergitilmiştir. Ergitme işlemi sonucunda elde edilen metalik bakır fazı ve curuf fazları ayrılarak tartılmış ve analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları aşağıdadır.

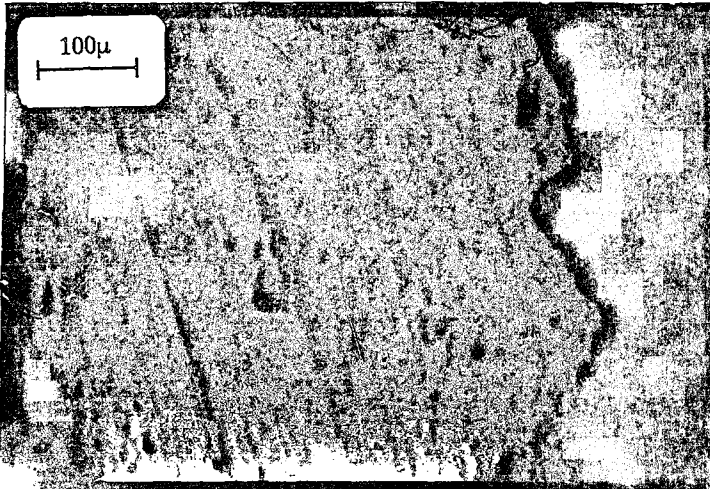
Metalik Faz		Curuf	
%Cu : 85,27	%Zn : 2,01	%Cu : 1,27	%CaO : 0,15
%Fe : 0,042	%Sn : 6,77	%SiO ₂ : 39,76	%MgO : 1,89
%Mg : 0,0019	Mn	%Fe ₂ O ₃ : 23,17	%Al ₂ O ₃ : 8,23
%Ni : 0,49	Cr } eser	%MnO : 0,23	
%Pb : 5,41	Al		



Resim 1. Curuf bünyesinde dağılmış Cu damlaları. (100x)



Resim 2. Curuf bünyesinde bulunan bir Cu damlası. (250x)



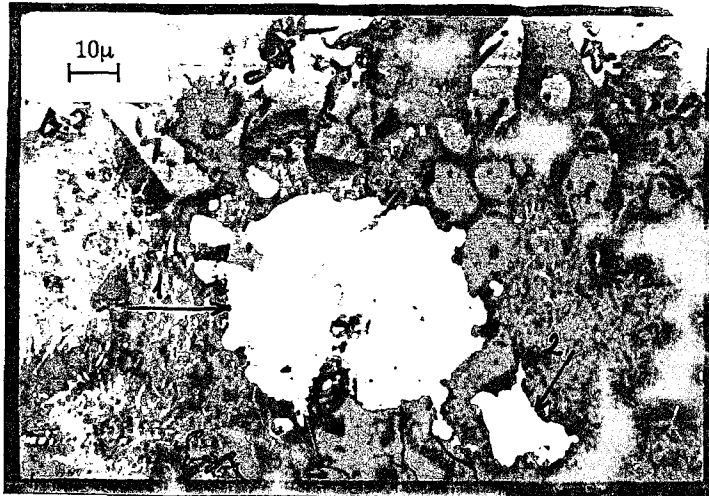
Resim 3. Curufta bulunan büyük bir Cu damlası. (50x)



Resim 4. Büyük Cu damlaları. (50x)



Resim 5. Curufta dağılmış küçük Cu damlaları. (50x)

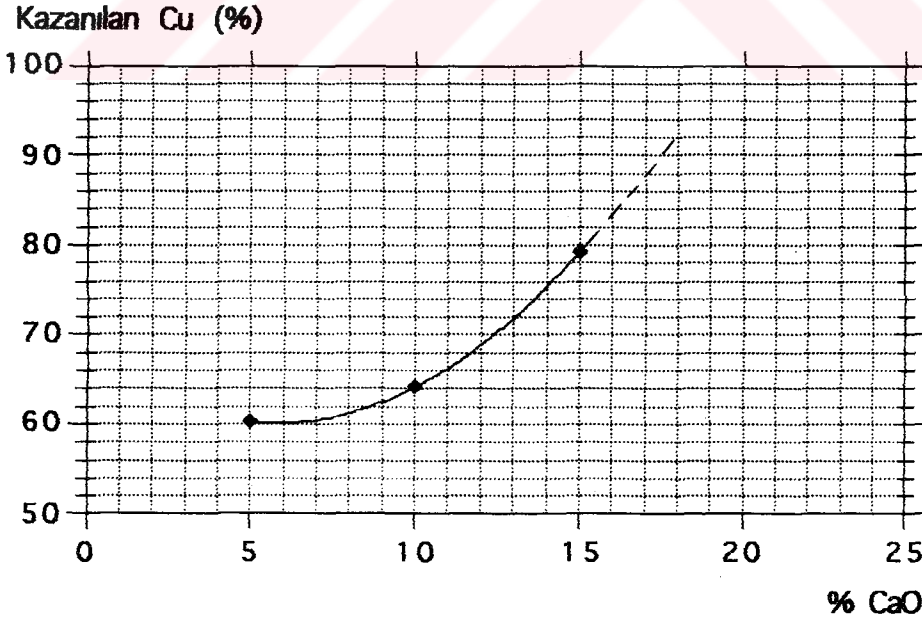


Resim 6. Üstteki Cu damlasının büyütölmüş hali. (250x)

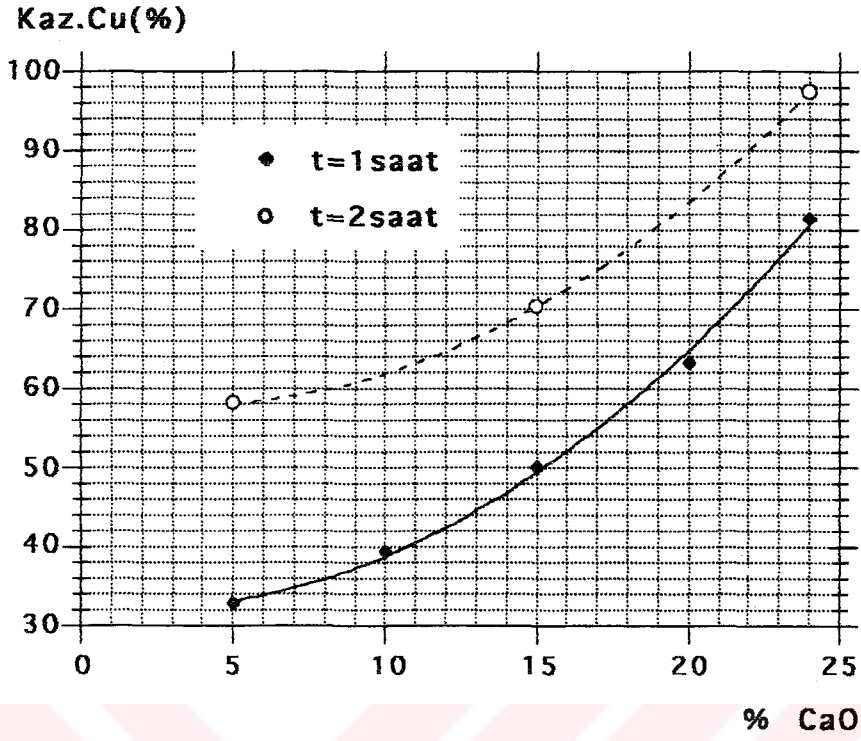
5.3.2 CaO İlavesinin Kazanılan Bakır Yüzdesine Etkisi

Bu bölümde curuf içeriğindeki CaO miktarının değiştirilmesiyle elde edilecek bakır miktarı değişimleri incelenmiştir. Bu amaçla değişik oranlarda CaO içeren karışımlar hazırlanarak, farklı sıcaklıklarda grafit potalar içerisinde ergitilmişlerdir. Çalışma sıcaklığında yine farklı sürelerde bekletilen numuneler, fırın içinde soğumaya bırakılmışlardır. Soğuma neticesinde potalardan çıkarılan numuneler kırılarak curuf ve metal fazları ayrılmış ve miktarları tespit edilmiştir. Deneylerden sonra elde edilen sonuçlar Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

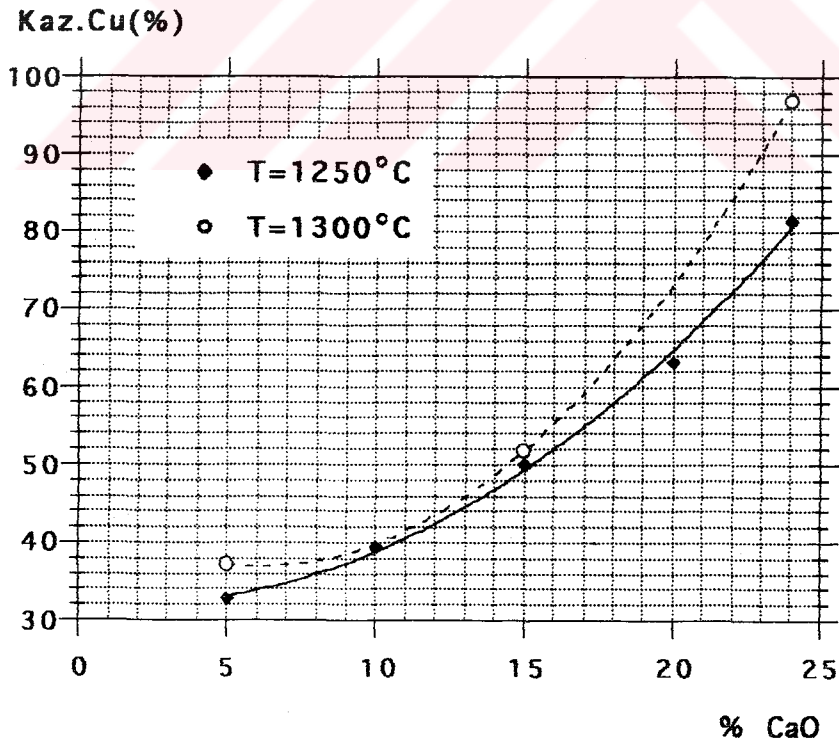
Öncelikle amaç; mümkün olduğunca düşük ergime sıcaklığında ve kısa sürede en iyi verimi elde etmek olduğundan, CaO ilaveli ilk deneyler 1200°C'de yapılmış ve süre uzun tutulmuştur. Bu deneylerden elde edilen sonuçlara göre %15 CaO'e kadar artan CaO miktarıyla kazanılan bakır miktarı da artmaktadır. %15 CaO'den daha fazla CaO ilavesinde ise 1200°C'de curufun ergimesi gerçekleşmemiştir. Bunun sebebi ilave edilen CaO miktarının ergime sıcaklığını yükseltmesi ve yeni fazların oluşmasıdır. Bu duruma göre, daha sonraki deneyler için çalışma sıcaklığı yükseltilmiştir.



Şekil 5.1 İlave CaO miktarının Kazanılan Bakır Yüzdesi'ne etkisi. (T=1200°C, t= 3 saat)



Şekil 5.2 Süre ve İlave CaO miktarının Kazanılan Bakır Yüzdesi'ne etkisi. ($T = 1250^{\circ}\text{C}$)



Şekil 5.3 Sıcaklık ve İlave CaO miktarının Kazanılan Bakır Yüzdesi'ne etkisi. ($t = 1\text{ saat}$)

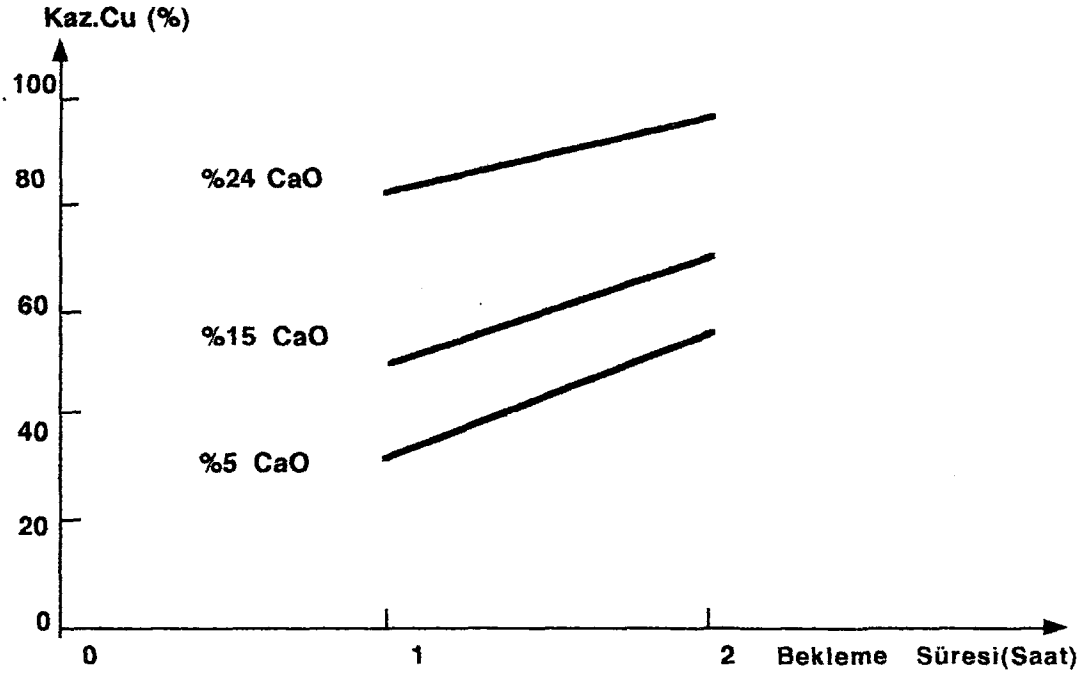
Tablo 5.2 CaO ilaveli deneylerin sonuçları.

Bileşim no.*	T (°C)	t (saat)	İlave %CaO	Kazanılan Cu (%)
2	1250	1	5	32,79
3			10	39,34
4			15	49,98
5			20	63,21
6			24	81,41
7	1250	2	5	58,03
8			15	70,32
9			24	97,33
10	1300	1	5	37,13
11			15	51,83
12			24	96,89

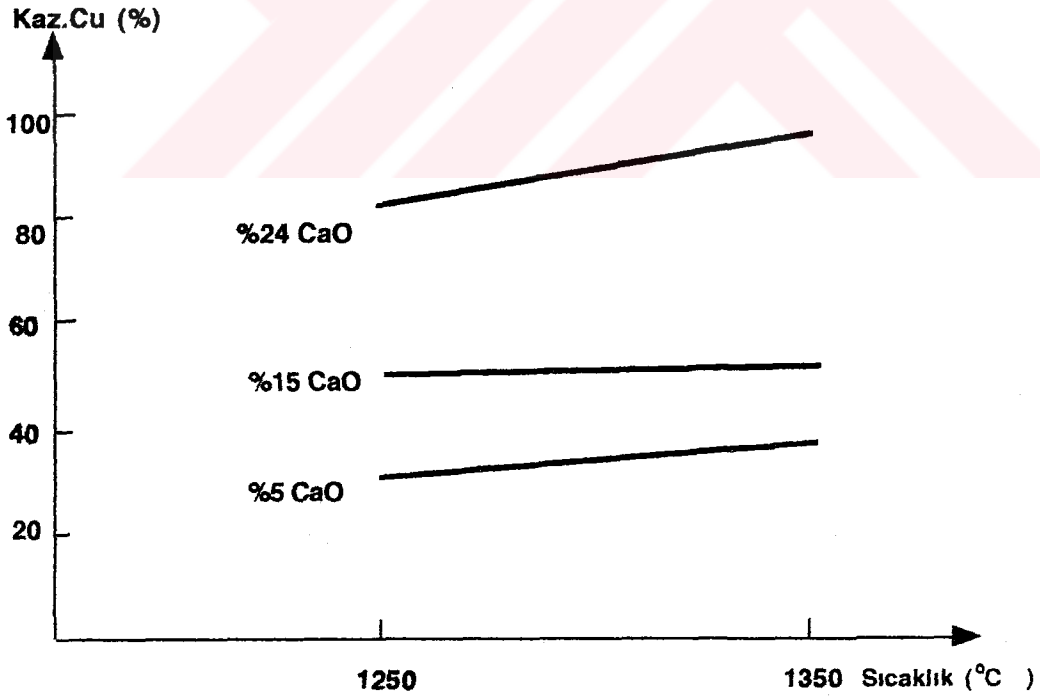
Süre ve sıcaklığın CaO ilavesiyle kazanılan bakır miktarına etkisi Tablo 5.2 ve Şekil 5.2 ve 5.3'te görülmektedir. Şekil 5.2'den süre ve CaO miktarının artırılmasıyla kazanılan bakır miktarının da arttığı ve sürenin etkisinin düşük CaO miktarlarında daha etkili olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5.3'te ise süre sabit tutularak (1 saat) yapılan deneylerde, verilen sıcaklığın etkisinin düşük CaO miktarlarında çok az olduğu, CaO miktarının artmasıyla daha belirgin bir etkinin ortaya çıktığı görülmektedir. Grafiklerden alınan sonuçlara göre, düşük CaO miktarları hariç, süreyi arttırmak sıcaklığı arttırmaktan daha etkili olmaktadır.

Şekil 5.4 ve 5.5 bu grafiklerin farklı şekilde ifade edilmeleridir. İlave CaO ile meydana gelen bileşim değişimleri Şekil 2.18 ve 2.19'daki üçlü denge diyagramlarında bileşim numaralarıyla gösterilmiştir. Elde edilen sonuçların denge diyagramlarına uygunluğu buradan görülmektedir.

* 1 no.'lu bileşim Anod Fırını curufunun bileşimidir.



Şekil 5.4 Değişen Süre ve CaO yüzdesi ile Bakır kazanma veriminin etkilenmesi.



Şekil 5.5 Değişen Sıcaklık ve CaO yüzdesi ile Bakır kazanma veriminin etkilenmesi.

5.3.3 CaF_2 Miktarının Kazanılan Bakır Yüzdesine Etkisi

Önceki deneylerde elde edilen sonuçlardan hareketle curufa CaF_2 ilavesiyle daha iyi neticelere ulaşma amacı güdülmüştür. Curuflar içine %5CaO ve %15CaO yanında %3-5-7 oranlarında CaF_2 katılarak, kazanılan bakır miktarına etkisi araştırılmıştır. Alınan sonuçlar Tablo 5.3 ve Şekil 5.6'da gösterilmiştir.

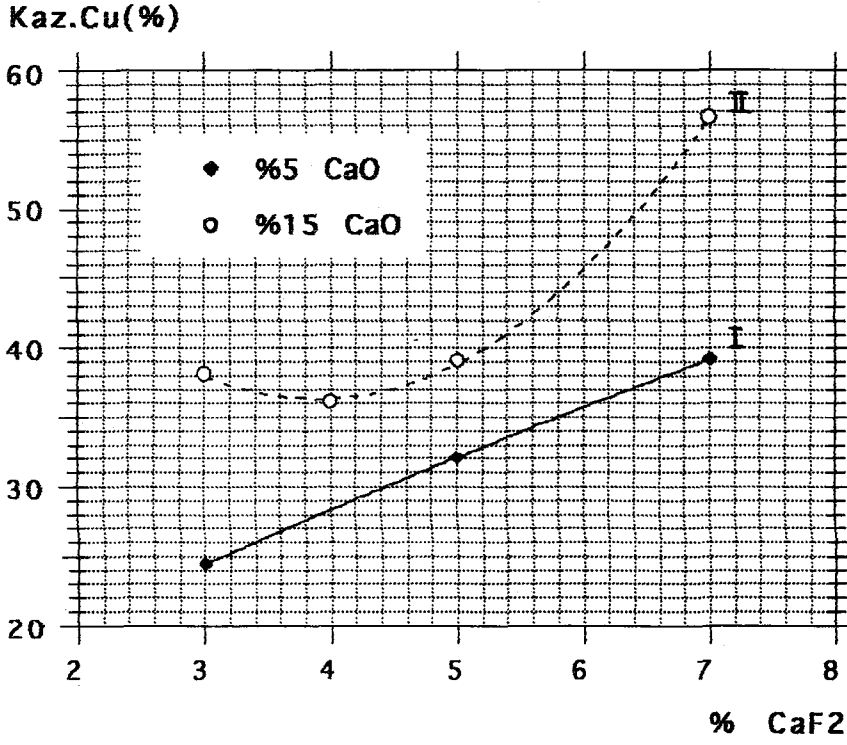
Tablo 5.3 CaO yanında CaF_2 ve Na_2O ilaveli deneylerin sonuçları.

T (°C)	t (saat)	%15 CaO + İlave %CaF ₂	Kazanılan Cu (%)
1250	1	3	38,09
		4	36,11
		5	39,05
		7	56,59
		%Na ₂ O	
1250	1	3	37,93
		5	44,93
		7	67,30

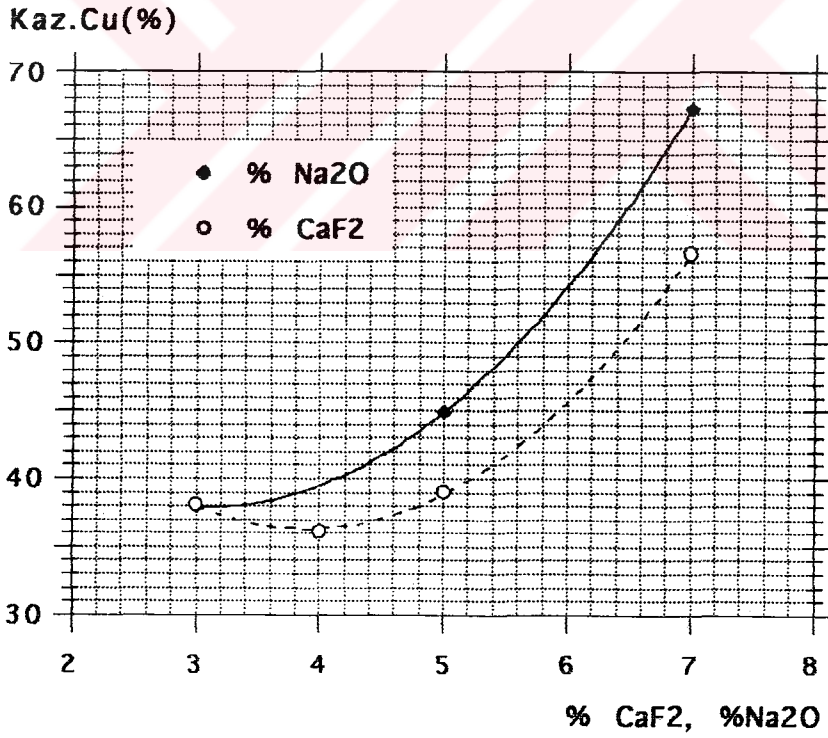
I numaralı eğride görüldüğü üzere %5CaO'e ilave olarak CaF_2 'ün artan miktarlarda katılması, kazanılan bakır miktarını da arttırmıştır. Bu da beklenen bir durumdur. Çünkü CaF_2 akışkanlığı arttırmada CaO'den daha etkilidir (Şekil 2.7). Akışkanlığın artması aldığımız bakır miktarının artmasına yol açmıştır.

Aynı durum II numaralı eğride de görülmektedir. Bu eğride CaO miktarının fazla olması bakır miktarını artırdığı gibi, artan CaF_2 miktarı da bu durumu olumlu yönde etkilemiştir.

Deneylerde aynı zamanda CaF_2 'ün çok küçük boyutlu bakır damlacıklarını bile çökmeye doğru yönelttiği görülmüştür.



Şekil 5.6 Değişen CaO ve CaF₂ miktarının Bakır kazanma verimine etkisi. (T= 1250°C, t= 1 saat)



Şekil 5.7 %CaF₂ ve %Na₂O değişiminin Bakır kazanma verimine etkisi.

(İlave %15CaO, T=1250°C, t= 1saat)

5.3.4 Na_2O ve SiO_2 'in Kazanılan Bakır Yüzdesine Etkisi

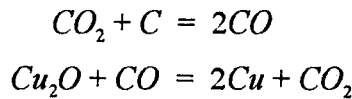
Daha düşük oranda katkı malzemesi ilavesiyle daha iyi sonuç almak amacıyla yapılan Na_2O 'li deneylerde curuf içine %15CaO 'e ilave olarak %3-5-7 oranlarında Na_2O katılmıştır. Na_2CO_3 şeklinde ilave edilerek ergitilen curuflardan elde edilen sonuç Şekil 5.7'de görülmektedir.

Na_2O 'in kazanılan bakır yüzdesine etkisi çok fazladır. Az miktarda ilave edilen Na_2O bakır miktarını çok yükseltmektedir. Na_2O 'in bu olumlu etkisi, CaF_2 'den daha iyi netice vermektedir. İlave edilen katkı malzemesi miktarı arttıkça da Na_2O ile CaF_2 arasındaki verim farkı artmaktadır.

SiO_2 ilavesinin bakır kazanma verimine çok fazla bir etkisi olmamıştır. Bu da beklenen bir sonuçtur.

5.3.5 Karbon ile Yapılan Redükleyici Ergitme ve Etkileri

Bölüm 3'de curuf içinde bakırın 4 farklı biçimde bulunabileceği belirtilmişti. Buraya kadar yapılan işlemlerde curufun içinde bulunan serbest haldeki bakırın kazanılmasına çalışıldı. Oksidik halde, çözünmüş silikatlar halinde ve mat halinde bulunan bakırların kazanılması için ise redükleyici ve ardından oksitleyici ortamda işlem yapılması gerekmektedir.

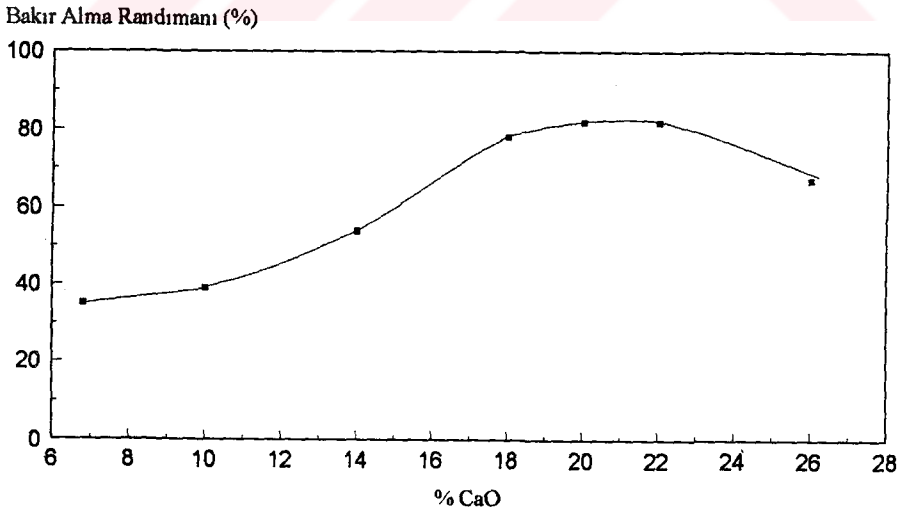


Bu amaçla yapılan deneylerde curuf içine %20CaO yanında %3-5-7 oranlarında karbon katılmıştır. 1 saatlik redükleyici ergitme sonunda elde edilen karışım, yine 1 saat oksitleyici ortamda ergitmeye tabi tutulmuştur. Bu işlemler sonucunda elde edilen değerler karbonsuz yapılan deneylerdekiyle hemen hemen aynıdır. Karbon miktarının artırılması da elde edilen bakır miktarında değişiklik meydana getirmemiştir.

6. TARTIŞMA

Bu bölümde, deneysel çalışmadan elde ettiğimiz sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ve teorik kısımda verilen bilgilerle karşılaştırılmış ve değerlendirilmiştir.

Sonuçlar, bu konuyla ilgili daha önce yapılan diploma çalışmasıyla (Mithat Ural,1967, Şekil 6.1) karşılaştırıldığında birtakım farklılıklar görülmektedir. Bu çalışmaya göre belli bir değerden sonra (%22) CaO ilavesi verimi düşürmektedir. Bizim çalışmamızda ise böyle bir düşüş olmamaktadır. Bunun çalışma şartlarının farklılığı gözönüne alındığında normal olduğu söylenebilir. Çünkü Şekil 6.1'de sıcaklık 1490°C alınmış (ergime sıcaklığından 100°C fazla) ve curuftaki bakır içeriği %14,22'dir. %22CaO ilavesinin bakırın büyük kısmını geri kazanmada yeterli olduğu ve bizdeki curufa göre daha az olan bakır içeriğinin yüksek sıcaklığında etkisi ile daha fazla ilaveye ihtiyaç duymadığı anlaşılmaktadır. Bizim çalışmamızda, %24CaO ile elde edilen en yüksek değerden, bakırın büyük kısmının geri kazanıldığı, bundan sonraki ilavelerin ise verimi fazla etkilemeyeceği söylenebilir. Aynı zamanda daha yüksek sıcaklıkta daha az CaO ilavesiyle verimin yükseleceği sonucu da bu grafiklerden çıkarılabilir.



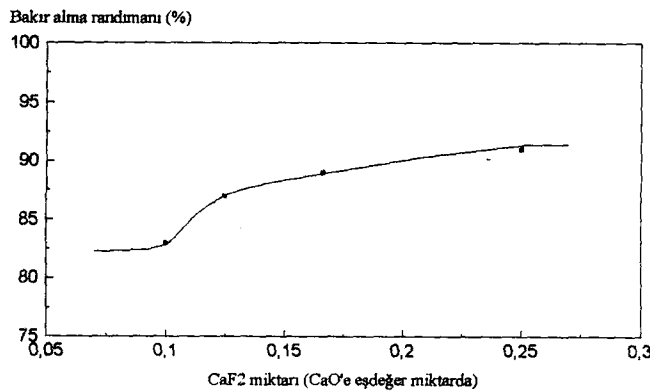
Şekil 6.1 Bakır kazanma randımanının CaO miktarı ile değişimi. (Ref. 12)

Çalışmalar arasındaki farklılığın daha iyi anlaşılması üçlü denge diyagramlarının incelenmesi ile olacaktır. Bahsedilen çalışmada verimdeki düşüşün sebebi diyagramda yüksek sıcaklık bileşimlerine kayılmasıdır. Bizim çalışmamızda ise son bileşim düşük sıcaklık bölgesindedir. CaO miktarını biraz daha artırırsak aynı durum burada da görülecektir.

Na₂O ile yapılan deneylerde, Na₂O'in verimi çok yükseltmesinin ana sebebi, Na₂O'in CaF₂ gibi viskoziteyi çok düşürmesidir. Aynı zamanda CaCO₃'ün parçalanmasından ortaya çıkan CO₂ gazı banyoyu çok iyi karıştırmakta, Na₂CO₃'ün verdiği CO₂'te ortama yardımcı olmaktadır.

Ref. 9'a göre (ITO ve FRUEHAN,1989), curuf köpürmesiyle ilgili yapılan çalışmada, gazın curuf içinde kalma yada ilerleme süresi olarak verilen köpürme indeksi (Σ); azalan viskozite ve artan CaF₂ miktarıyla azalmaktadır. Gaz habbeciği yukarıya doğru çıkarken damlacık halinde bulunan bakırları da taşımaktadır. Bu habbecikler curuf içinde kaldığında bakır damlacıklarını tutmaktadırlar -deney sonuçlarında bu durum gözlenmiştir-. CaF₂ ve onunla aynı etkiye sahip olan Na₂O, gazın curufu daha çabuk terketmesine sebep olduklarından bakır damlacıklarının serbest kalmasına yardım etmektedirler.

CaF₂ ile yapılan deneyler, yine Ref.12'de yapılanlarla karşılaştırıldığında, CaO ile yapılan deneylerde karşılaşılan durum sözkonusu olmaktadır. Bu da daha önce açıklanmıştı.



Şekil 6.2 Bakır kazanma randımanının CaF₂ miktarı ile değişimi. (Ref. 12)

$\%15\text{CaO}+\%7\text{Na}_2\text{O}$ karışımının ilavesiyle elde edilen bakır verimi, $\%21\text{CaO}$ ilavesiyle elde edilen miktara eşittir. Buna göre daha ucuz ve etkili olan Na_2CO_3 ' in fluks olarak kullanılması yarar sağlayacaktır.

SiO_2 'in curuftan bakırı kazanmada etkili olmamasının sebebi, SiO_2 'nin curufu stabilize etmesi, viskoziteyi yükseltmesidir. Zaten yüksek oranda SiO_2 içeren curufa tekrar SiO_2 ilavesi, bunu karşılayacak daha fazla CaO ilavesini de beraberinde getirecektir. Aynı zamanda, üçlü denge diyagramında SiO_2 ilavesinin ergime sıcaklığını yükselteceği de görülmektedir.

Karbon ile yapılan deneylerin amacı, farklı bileşiklerde bağlı bulunan bakırın kazanılmasıdır. Redükleyici ortamda, oksit ve silikat halindeki bakırlar redükleme ile elde edilirler. Bu arada bir kısım yabancı maddelerde redüklenerek metalik faza geçebilir. Bu işlemin ardından, oksitleyici bir ortam sağlanmasıyla hem sülfür halindeki bakır kazanılmış, hem de metalik fazda bulunan yabancı elementler oksitlenmiş olacaktır.

Bu deneylerde bakır kazanımının karbon ile fazla etkilenmemesinin sebebi, bileşik halde bulunan bakırın -katkısız ergitilen curuf analizinde görüldüğü gibi- çok az ($\%1,27$) olmasıdır. Ancak işlemde karbon kullanılması yabancı maddeleri redükleme yönünden fayda sağlayacağı için ilave edilmesinde fayda vardır.

7. SONUÇLAR

Anod fırınından elde edilen bakırca zengin curufların pirometalurjik yoldan değerlendirilmesi amacıyla yapılan bu tezin sonuç kısmında şunlar söylenebilir:

1^o) Curuf içinde damlacıklar halinde bulunan bakırı kazanmak için katkı malzemeleri ilavesiyle yapılan çalışmalar sonucunda, CaO'in hem akışkanlığı artırma hem de SiO₂ ile bileşik yapma yönünden etkili bir katkı malzemesi olduğu anlaşılmıştır. CaO ilavesiyle yapılan deneylerde en iyi sonuçlar; 1250^oC'de, 2saatte %24CaO miktarı ile ve 1300^oC'de 1 saatte yine %24CaO miktarı ile elde edilmiştir. Kazanılan bakır yüzdeleri sırasıyla %97,33 ve %96,89'dur. Düşük CaO ilavelerinde işlem süresini artırmanın kazanılan bakır miktarını daha fazla etkilediği görülmüştür. Ayrıca düşük sıcaklıkta uzun sürede çalışmak, yüksek sıcaklıkta kısa sürede çalışmaktan -burada da görüldüğü üzere- hem verim açısından hem de enerji tasarrufu açısından faydalı olacaktır. Ayrıca fırının refrakter problemi de azaltılmış olacaktır.

2^o) Katkı malzemesi olarak CaO'in yanında CaF₂'ün kullanılması kazanılan bakır miktarını olumlu yönde etkilemiştir. CaF₂'ün ergime sıcaklığını yükseltmeden akışkanlığı artırma özelliği ve akışkanlığı arttırmada CaO'den daha etkili olması nedeniyle %5CaO ilavesinde kazanılan bakır %32,79 iken, %5CaO+ %7CaF₂ ilavesinde %39,22 olmuştur. Aynı şekilde %15CaO'de kazanılan bakır %49,98 iken, %15CaO+ %7CaF₂'de bu miktar %56,59 olmuştur. CaF₂'ün bu olumlu etkisi yanında, fiyatının pahalı olması kullanım miktarının sınırlı tutulmasını zorunlu kılmaktadır.

3^o) CaF₂'ün yerine akışkanlığı artırma yönünden onunla aynı etkiyi gösteren Na₂CO₃ ilavesiyle yapılan deneylerde, Na₂CO₃'ün CaF₂'den daha etkili bir katkı malzemesi olduğu ortaya çıkmıştır. 1250^oC'de %15CaO'in yanında %7CaF₂ kullanılması ile kazanılan bakır yüzdesi %56,59 olmasına rağmen %15CaO+%7Na₂O kullanılması ile %67,30 olmuştur. Hem bu yönüyle hem de ucuz bir malzeme olması nedeniyle CaO'in yanında Na₂O'in kullanılmasının çok yararlı olacağı söylenebilir. Aynı zamanda CaCO₃'tan gelen CO₂'e,

Na_2CO_3 'tan gelen CO_2 'in yardımcı olarak sıvı banyoyu daha iyi karıştırmaları Na_2CO_3 'in etkinliğini ve kullanım gereğini arttırmaktadır.

4^o) Cu_2O 'in kolay redüklenbilme özelliğinden istifade ederek oksit halde bulunan bakırı kazanmak amacıyla yapılan karbon katkılı deneylerden etkili sonuç alınamaması, oksit halde bağlı bakır miktarının çok az olduğunu göstermektedir. Bu da analizlerden elde edilen sonuca tamamen uygundur. Buna rağmen, toplanan bakır metali içinde bulunan yabancı maddelerin redüklenmesi açısından karbon kullanılması fayda sağlayacaktır.

5^o) Şekil 2.13' te verilen bilgilere göre Mg akışkanlığı arttırma yönünden Ca'dan daha etkilidir. Çünkü atom çapı daha küçüktür. Deneylerde MgO yerine CaO kullanımının sebebi Ca' un oksit ve silikat teşekkül ettirme serbest enerjisinin Mg' unkinden daha küçük olmasıdır. Bu nedenle CaO kullanımı daha uygundur.

6^o) Yukarıda açıklanan sebeplerden curuftaki bakırın geri kazanılmasında CaCO_3 katkı malzemesi olarak kullanılmalı, bunun yanında her yönden faydalı olan Na_2CO_3 ilavesi yapılmalı ve enerji tasarrufu ile refrakter açısından mümkün olan en düşük sıcaklık tercih edilmelidir.

7^o) Yalnızca CaO katkı malzemesi olarak alındığında en yüksek verimi sağlayacak optimum şartlar; %24CaO ilavesiyle 1250°C 'de, 2 saatte olacaktır.

8^o) Elde ettiğimiz diğer deney sonuçlarına göre, CaCO_3 yanında Na_2CO_3 'in katılması fayda sağlayacak, C ilavesi de daha temiz bakırlı faz eldesinde yararlı olacaktır.

8. ENDÜSTRİYE TAVSİYELER

Tez çalışmasının sonucunda elde edilen değerlendirmelerin ışığında, endüstride bu yönde yapılacak bakır geri kazanma çalışmaları için aşağıdaki tavsiyeler yol gösterici niteliktedir:

1^o) Bütün bu uğraşlara neden olan yüksek oranda bakır içerikli Anod Fırını curufuna bakır kaçağı herşeyden önce kaynağında önlenmelidir.

2^o) Bu nedenle Anod Fırınında hurda bakırın rafinasyonu sırasında ve öncesinde birtakım işlemler yapılması gerekmektedir.

3^o) Bölüm 2.4 ve Şekil 2.16'da görüldüğü üzere, curufa metal kaybının en önemli sebebi curufta bulunan Fe_2O_3 'tir. Curuftaki Cu_2O ve Fe_2O_3 miktarı arasında her sıcaklıkta belli bir oran bulunduğu görülmektedir. Buradan hareketle rafinasyon öncesi fırına verilecek hurda bakır içindeki demirli kısımlar mümkün olduğunca ayrılmalıdır. Bu işlem için manyetik ayırıcılardan yararlanmak doğru olacaktır.

4^o) Bölüm 2.4 ve Şekil 2.14 ve 2.15'de verilen değerlere göre sıcaklığın yüksek tutulması curufa kaçan bakır miktarını azaltmaktadır. Şekil 2.16' ya göre ise yüksek sıcaklıkta curufta daha fazla bakır bulunmaktadır. Bu sebeple sıcaklık açısından bir optimizasyonun sağlanması zorunludur. Bu çalışma sonucunda ortaya çıkan optimum şartlar sonuçlar kısmında açıklanmıştır.

5^o) Anod fırını öncesi alınacak bu tedbirler curuftaki bakır miktarını azaltacaktır. Rafinasyon işlemi sonrasında elde edilecek düşük oranda bakır içerikli curufun değerlendirilmesi için ise iki aşamalı bir ergitme operasyonu gerekmektedir.

6^o) İlk önce redükleyici bir ortam teşekkül ettirilerek oksit halinde bulunan bakır kazanılmalıdır. Cu_2O 'in redüklenmesi kolay olduğundan bu kademenin kısa tutulması düşünülebilir. İkinci olarak oksitleyici ortam oluşturulmalı ve bakır oksidin redüksiyonu

sırasında redüklenen yabancı maddeler oksitlenerek curufa alınmalıdır. Bu aşamada bakırın tekrar oksitlenebileceği düşünülerek süre çok iyi ayarlanmalıdır.

7^o) Bu işlemler için en uygun katkı malzemesi CaCO_3 'tür. Bunun yanında bir miktar Na_2CO_3 katılması verimin daha fazla artmasını sağlayacaktır. Redükleyici eleman karbon yada kavak ağacı olabilir.

8^o) Bakırlı curufu değerlendirme işlemi büyük bir fırında yapıldığında (10 ton gibi) curuf ve katkı malzemeleri miktarı fazla olacaktır. İşlem sırasında bakır damlalarının çökme mesafeleri artacaktır. Büyük kapasiteli çalışmalarda bu sebeple, işlem süresinin biraz daha fazla tutulması faydalı olacaktır.

9^o) Bütün bu işlemlerden sonra elde edilecek metalik bakır fazı ve curuf fazı ayrılarak, %1 yada daha düşük seviyede bakır içerecek olan curuf fazı tekrar değerlendirilebilir. Hidrometalurjik metodlarla değerlendirilebilecek bu curuf içindeki bakırda kazanılmış olur. Eğer işletmede göztaşı (CuSO_4) üretim kısmı bulunuyorsa bu curuf, o kısım için bir girdi kaynağı olabilir.

REFERANSLAR

1. BOR, F.Y. " Ekstraktif Metalurji Prensipleri ", İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fak., İstanbul 1989, Sayı: 1389, Kısım II, sayfa 197-229
2. CANKUT, S. " Ekstraktif Metalurji Uygulaması ; BAKIR ", Dağ Matbaacılık Koll.Şti., İstanbul 1973.
3. CHESTERS, J.H. " Refractories Production and Properties ", The Metals Society, 1 Charlton House Terrace ,London, SW1Y 5DB, 1983, pp.81-83.
4. COUDURIER, L.
HOPKINS, D.W.
WILKOMIRSKY, I. " Fundamentals of Metallurgical Processes ", International Series on Materials Science and Technology, 1978, Vol.27, pp.183-214.
5. ÇAMAŞIRCI, S. " Curuflarda Bakır Çözünürlüğü ve Bakır Curuflarının Öğütme Flotasyon Çalışmalarıyla Değerlendirilmesi ", İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fak., Met.Müh.Böl., Üretim Met.A.B.D., Bitirme Ödevi, Haziran 1987.
6. DENNIS, W.H.
TULGAR, H.E.(Çev.) " Demirden Gayrı Metaller Metalurjisi ", İ.T.Ü., Kimya-Metalurji Fak. Yay., 1987, Sayı: 842, Kısım I, sayfa: 198-203.
7. GEVECİ, A..
SAMİİ, S. " Bakır Ateşle Rafinasyon Curuflarının Metalurjik Değerlendirilmesi ", TMMOB Metalurji Dergisi, Haziran 1991, Sayı 74, sayfa: 37-44.

8. ILGIN, İ. " Küre Bakır İzabe Curuflarının Pirometalurji Metodlarıyla Değerlendirilmesi ", İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Tatbiki Metalurji Kürsüsü, Diploma Çalışması, 1967.
9. ITO, K.
FRUEHAN, R.J. " Study on the Foaming of $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ Slags: Part I. Foaming Parameters and Experimental Results ", Metallurgical Transactions B, August 1989, Vol. 20B, pp.509-514,
10. KAYALI, E.S. " Küre Bakır İzabe Curufunun Değerlendirilmesi ", İ.T.Ü. Maden Fak., Tatbiki Metalurji Kür., Diploma Çalışması, Temmuz 1969.
11. ROSENQUVIST, T. " Principles of Extractive Metallurgy ", Mc Graw-Hill Book Company New York, 1983, N.Y. 10020, ISBN 0-07-053910-3.
12. URAL, M. " Bakır Tasfiye Curuflarındaki Bakırın Kıymetlendirilmesi", İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Tatbiki Metalurji Kürsüsü, Diploma Çalışması, 1967.
13. YILMAZ, T. " Bakırlı Curufların Hidrometalurji Metodu ile Değerlendirilmesi ", Y.T.Ü., Metalurji Müh.Bölümü, Proje Çalışması, Şubat 1994.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Muhlis Nezihi Sarıdede
Doğum Yeri : İstanbul
Doğum Tarihi : 07/05/1970

<u>Öğrenim Durumu</u>	<u>Kurumun Adı</u>	<u>Mezuniyet Yılı</u>
İlköğrenim	Atatürk İlkokulu	1981
Ortaöğrenim	Boyabat Lisesi	1984
Lise	Boyabat Lisesi	1987
Yükseköğrenim	Yıldız Teknik Üniv.	
	Metalurji Müh. Böl.	1991
Lisansüstü öğrenimi	Y.T.Ü., Fen Bilimleri Ens.	
	Metalurji Müh., Üretim Bilim Dalı	
	Yüksek Lisans Programı	1991-1994

Yabancı Dil : İngilizce
Medeni Durumu : Evli
Ünvanı : Araştırma Görevlisi
Çalıştığı Yer : Y.T.Ü., Kimya-Metalurji Fak.
Metalurji Müh. Bölümü
Beşiktaş/İSTANBUL

Tel : 259 70 70 (376)