

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PİRİNÇ BACA TOZLARININ PELETLENME
ÖZELLİKLERİNİN VE YENİDEN
DEĞERLENDİRİLMESİNİN İNCELENMESİ**

Metalurji Mühendisi Serdar ALTUNER

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Muhlis N. SARIDEDE (YTÜ)

Prof. Dr. Cemalettin YAMAN

Prof. Dr. Hüseyin SÖNMEZ

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. PİRİNÇ ALAŞIMLARI VE GENEL ÖZELLİKLERİ.....	6
2.1 Yapılarına Göre Pirinçler	6
2.1.1 Alfa Pirinçleri.....	8
2.1.2 Alfa-Beta Pirinçleri	9
2.2 Pirinçlerde Alaşım Elementlerinin Etkisi	11
2.2.1 Kurşun.....	11
2.2.2 Kalay	11
2.2.3 Silisyum	12
2.2.4 Nikel.....	12
2.2.5 Arsenik	12
2.2.6 Alüminyum	13
2.2.7 Mangan	13
2.3 Eşdeğer Çinko Miktarı	13
2.4 Çinko Oranının Pirinç Özellikleri Üzerine Etkisi	14
3. PİRİNÇ ÜRETİMİNDE OLUŞAN ATIKLAR.....	15
4. ÇİNKO OKSİT REDÜKSİYONUNUN TERMODİNAMİĞİ	16
4.1 Metal Oksitlerin Termodinamiği	16
4.2 Oksit Redüksiyonunun Termodinamiği	16
4.3 Çinko Oksidin Redüksiyonunun Teorisi.....	19
4.4 Çinko Bileşenlerinin Redüksiyonu	22
4.5 Redüksiyonun Kinetiği	23
4.6 Reoksidasyon ve Kondensasyon.....	24
4.7 Reaksiyon ve Kondensasyon Isıları	25
5. ÇİNKO ÜRETİM PROSESLERİ	26
5.1 Yatay Retort Prosesi	27

5.2	Düşey Retort Prosesi	28
5.3	ISP Yüksek Fırın Prosesi	30
5.4	Elektrikli Fırın Prosesleri	33
5.5	Diğer Prosesler	35
5.6	Distilasyon Yoluyla Çinkonun Saflaştırılması	36
5.6.1	Distilasyon Kayıpları	37
6.	ÇEŞİTLİ ATIKLARDAN ÇİNKO KAZANIMI ÇALIŞMALARI	38
7.	SOĞUK BAĞLI PELET ÜRETİMİ VE GERİ KAZANIM ÇALIŞMALARI	46
8.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	50
8.1	Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	50
8.2	Deneylerin Yapılışı	53
9.	SONUÇLAR	55
9.1	Peletlerden Çinkonun Geri Kazanımı	55
9.2	Soğuk Bağlı Pelet Üretimi	60
10.	DEĞERLENDİRME	65
10.1	Çinko Uzaklaştırma Verimi	65
10.2	Soğuk Bağlı Pelet Üretimi Deneylerinin Sonuçlarının Değerlendirilmesi	70
11.	GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	71
	KAYNAKLAR	73
	İNTERNET KAYNAKLARI	74
	EKLER	76
	ÖZGEÇMİŞ	79

SİMGE LİSTESİ

Me	Metal
MeO	Metal oksit
P _{Zn}	Çinkonun kısmi basıncı
P _{CO}	Kısmi karbonmonoksit basıncı
P _{CO2}	Kısmi karbondioksit basıncı
K _p	Denge sabiti
kj	Kilo joule
atm	Atmosfer basıncı
Mt	Milyon ton



KISALTMA LİSTESİ

EAF	Elektrik Ark Fırını
ISP	Imperial Smelting Process
VHR	Vakum Isıtmalı Redüksiyon



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 1960-2002 yıllarına ait çinko talebi	2
Şekil 1.2 2003 yılı için yeniden değerlendirmede kullanılan başlıca çinko kaynaklarının oranı3	
Şekil 1.3 Çinkonun yeniden değerlendirme çevriminin özeti.....	4
Şekil 2.1 Cu-Zn ikili denge diyagramı.....	7
Şekil 2.2 Çinko miktarına göre pirinç alaşımları ve özellikleri.....	8
Şekil 2.3 BS EN standartlarına göre pirinçlerde müsaade edilen bakır ve kurşun oranları.....	12
Şekil 2.4 Çinko miktarının pirincin dayanımı üzerine etkisi	14
Şekil 4.1 Farklı metal oksitlerin redüksiyonları için sıcaklığın tersinir fonksiyonu olarak P _{CO2} /P _{CO} gaz oranı dengesi.....	17
Şekil 4.2 ZnO(k)'in Zn(s) ve Zn(g)'a redüksiyonu için gaz oranları dengesi	20
Şekil 4.3 Zn, CO ve CO ₂ 'in denge basınçları	22
Şekil 5.1 Pirometalurjik çinko üretim akım şeması	27
Şekil 5.2 Yatay çinko retortu	28
Şekil 5.3 Düşey retort prosesinin akım şeması	29
Şekil 5.4 Düşey (New Jersey) sürekli çinko retortu ve kondansörde çinko eldesi	30
Şekil 5.5 Yüksek fırında çinko üretimi. Imperial Smelting Prosesi	31
Şekil 5.6 Sinter çinko ve kurşun karışımının ergitildiği Imperial Smelting yüksek fırını	32
Şekil 5.7. Elektrikli fırın prosesiyle ZnO'nin redüksiyonunun akım şeması (St.Joseph Lead Company prosesi).....	34
Şekil 5.8 Sterling Prosesinin akım şeması	35
Şekil 5.9 Çinkonun saflaştırılması için çift destilasyon sütunu	37
Şekil 6.1 Kül ve baca tozundan Zn'nun pirometalurjik olarak geri kazanımının işlem akım şeması	39
Şekil 6.2 Prosesin uygulamasında kullanılan şaft fırınının enine kesiti	44
Şekil 6.3 Bu proste kullanılan (işlenilen) emisyon tozlarının ve zerrelerinin kaynaklarının akım şeması	45
Şekil 8.1 Baca tozunun X-ışınları difraksiyon paterni.....	51
Şekil 8.2 Silindirik pelet hazırlamada kullanılan peletleme cihazı.....	52
Şekil 8.3 Geri kazanım deneylerinde kullanılan tüp fırın	53
Şekil 9.1 Stokiyometrik oranda karbon içeren peletlerin redüksiyonu sonucunda artık peletlerin çinko konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi	55
Şekil 9.2 Stokiyometrik oranın iki katı karbon kullanılarak hazırlanan peletlerin redüksiyonu sonucunda pelet artıklarındaki çinko konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi	56
Şekil 9.3 Stokiyometrik oranda karbon içeren peletlerin redüksiyonu sonucunda pelet artıklarındaki bakır konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi.....	57
Şekil 9.4 Stokiyometrik oranın iki katı karbon kullanılarak hazırlanan peletlerin redüksiyonu sonucunda pelet artıklarındaki bakır konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi	57
Şekil 9.5 Stokiyometrik miktarda karbon içeren peletlerden kondense edilen tozdaki çinko konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi	58
Şekil 9.6 Stokiyometrik miktarın iki katı karbon içeren peletlerden kondense edilen tozdaki çinko konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi	59
Şekil 9.7 Stokiyometrik miktarda karbon içeren peletlerden kondense edilen tozdaki bakır konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi	60
Şekil 9.8 Stokiyometrik miktarın iki katı karbon içeren peletlerden kondense edilen tozdaki bakır konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi	60
Şekil 9.9 Kalsiyumhidroksit (Ca(OH) ₂) içeren peletlerin basma mukavemetleri üzerine yaşlandırma koşullarının etkisi(A: 3 gün, B: 5 gün, C: 10 gün, D: 30 gün, E:	

1 saat., 100°C, F: 2 saat, 100°C, G: 3 saat, 100°C, H: 3 gün+ 100°C, 1 saat., I: 5 gün+100°C, 2 saat., J: 10 gün +100°C, 3 saat)	61
Şekil 9.10 Klinker içeren peletlerin basma mukavemetleri üzerine yaşlandırma koşullarının etkisi (A: 3 gün, B: 5 gün, C: 10 gün, D: 30 gün, E: 1 saat., 100°C, F: 2 saat., 100°C, G: 3 saat , 100°C, H: 3 gün+100°C, 1 saat., I: 5 gün+100°C, 2 saat. J: 10 gün+100°C, 3 saat)	62
Şekil 9.11 Çimento içeren peletlerin basma mukavemetleri üzerine yaşlandırma koşullarının etkisi (A: 3 gün, B: 5 gün, C: 10 gün, D: 30 gün, E: 1 saat., 100°C, F: 2 saat., 100°C, G: 3 saat , 100°C, H: 3 gün+100°C, 1 saat., I: 5 gün+100°C, 2 saat., J: 10 gün+100°C, 3 saat)	63
Şekil 10.1 Stokiyometrik oranda karbon içeren peletlerden çinko uzaklaştırma veriminin sıcaklık ve süreye bağlı değişimi	65
Şekil 10.2 Stokiyometrik oranın iki katı karbon içeren peletlerden çinko uzaklaştırma veriminin sıcaklık ve süreye bağlı değişimi	66
Şekil 10.3 1100°C’de 60 dakika sonunda kondanase edilen tozun X-ışını analizi	67
Şekil 10.4 1200°C’de 120 dakika sonunda kondanase edilen tozun X-ışını analizi	68
Şekil 10.5 1100°C’de 90 dakika redüksiyon süresinde stokiyometrik miktarın iki katı karbon içeren peletlerden elde edilen kondanase tozun SEM mikrografi (1 nolu bölge C, 2 nolu bölge Zn ve 3 nolu bölge ZnO)	68
Şekil 10.6 Redüksiyon öncesi peletler	69
Şekil 10.7 Bağlayıcı içermeyen peletlerin redüksiyon sonrası görüntüsü	69
Şekil 10.8 Bağlayıcı içeren peletlerin redüksiyon sonrası görüntüsü	69

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1 1950-1996 yıllarındaki çinko ürünlerdeki tüketimin gelişimi	2
Çizelge 1.2 Çinko kaynakları ve çinkonun tüketimi.....	5
Çizelge 2.1 Pirinç Alaşımları ve Özellikleri	10
Çizelge 8.1 Deneylerde kullanılan baca tozunun kimyasal bileşimi.	50
Çizelge 8.2 Deneylerde redükleyici olarak kullanılan metalurjik kokun özellikleri	52
Çizelge 9.1 %2 oranında bağlayıcı içeren peletlerin redüksiyonu sonunda pelet artıklarındaki Zn ve Cu konsantrasyonları.....	64
Çizelge 9.2 %2 oranında bağlayıcı içeren peletlerden kondense edilen tozdaki Zn ve Cu konsantrasyonları	64



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin seçiminde ve hazırlanmasında değerli bilgi ve öneriyle çalışmalarına yön veren saygıdeğer hocam Yrd.Doç.Dr. Muhlis N.SARIDEDE'ye sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım sırasında bana yardımlarını ve anlayışını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili arkadaşım Arş.Gör.Met.Y.Müh. Hatice Mollaoğlu'na teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin literatür ve analizlerin hazırlanması aşamasında bana yardımcı olan sevgili arkadaşım Arş.Gör.Met.Y.Müh. Özgenur KAHVECİOĞLU'na teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarında yardımlarını gördüğüm değerli dostlarım, Sayın Arş.Gör.Met.Y.Müh. Zekeriya CÖMERT'e, Arş.Gör.Met.Y.Müh. Zeynep TAŞLIÇUKUR'a, Arş.Gör.Met.Müh. Cihan BALABAN'a ve kimyasal analizlerimin hazırlanmasında bana yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş.Gör.Met.Y.Müh. Mustafa BOYRAZLI'ya teşekkürlerimi sunarım. Sıkça bozulan tüp fırının onarımında yakın ilgisini gördüğüm sevgili arkadaşım Arş.Gör.Met.Müh. Kerem Altuğ GÜLER'e ayrıca teşekkür ederim.

Bilimsel çalışmalarımı her zaman destekleyen ve bugünlere gelmemdeki en büyük paya sahip sevgili annem Serap DURKAL ve sevgili ablam Seda ALTUNER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2005

Met.Müh. Serdar Altuner

ÖZET

Günümüzde çinko; çelik, alüminyum ve bakırdan sonra dünya’da miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Çinko, korozyona karşı koruyucu özelliklerinden dolayı başlıca demir çelik endüstrisinde kaplama malzemesi (örneğin galvanizleme) olarak kullanılmaktadır. Çinkonun diğer kullanım alanları, pirinç ve bronz alaşımları, çinko alaşımları ve kimyasalları içermektedir. Çinko metaline olan bu ilgi, birincil çinko kaynaklarının tükenmesi ve çinko içeren ürünlerin üretim prosesleri sürecinde ortaya çıkan çevreye zararlı toz, curuf ve kül gibi ikincil atıkların yeniden değerlendirilmesini zorunlu kılmaktadır. Dünyadaki çinko üretiminin yaklaşık %30’u ikincil kaynaklardan (pirinç, döküm hurdası, uçucu toz, galvanizleme atıkları ve çinko levhalar) elde edilmektedir. Yeniden kullanılabilen çinkonun 4’te üçünden fazlası, başlıca galvanizleme olmak üzere kokil döküm fabrikaları ve pirinç fabrikalarından çıkan hurdalardan elde edilmektedir. Geri kalan dörtte birlik kısım pirinç ürünlerden, uçucu tozlardan, eski kokil dökümlerden ve EAF’larından çıkan eski öğütülmüş çinko parçalarından elde edilir.

Bu çalışmada pirinç üretimi yapan bir firmadan alınan pirinç baca tozları kullanılarak baca tozundaki çinkonun geri kazanımı amaçlanmıştır. Pirinç baca tozları farklı oranlarda kok ile peletlenmiş, hazırlanan bu peletler belli sıcaklıklarda ısıtılarak, çinko oksit redüklenmeye çalışılmıştır. Daha sonraki çalışmada pirinç baca tozlarından bağlayıcı olarak klinker, Ca(OH)_2 ve çimento kullanılarak soğuk bağlı peletler üretilerek baca tozunun peletlenme özellikleri incelenmiştir.

Hazırlanan peletler, 1000, 1100 ve 1200°C sıcaklıklarda ve 30, 60, 90 ve 120 dakika sürelerde redüklenmiş, elde edilen kondense toz ve artık peletlerin kimyasal analizleri yapılmıştır. Ayrıca elde edilen kondense toz ve artık peletlerin X-ışınları ve makroskobik yapıları incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen artık peletlerin kimyasal analiz sonuçları üzerinden kazanım verimi değerleri (%V) bulunmuştur. Bu değerler incelendiğinde pirinç baca tozlarından çinkonun geri kazanımı için en uygun şartların 1100°C sıcaklık ve 90 dakika süre ile stokiometrik oranın iki katı karbon ilavesiyle hazırlanan peletlerden elde edildiği belirlenmiştir. Farklı oranlarda bağlayıcı kullanılarak hazırlanan soğuk bağlı peletlerin önceden belirlenen bekletme/yaşlandırma koşulları sonunda mukavemetleri incelenerek en iyi mukavemet değerini veren bağlayıcı ve bağlayıcı oranı ile bekletme/yaşlandırma koşulları belirlenmiştir. Peletleme özelliklerinin sonucuna göre en düşük bağlayıcı oranı olan %2 bağlayıcı içeren peletler, 1100°C sıcaklık ve 60 dakika süre ile redüklenmiş ve soğuk bağlı peletlerden çinkonun geri kazanımı incelenmiştir. Bu deneyler sonucunda da %2 klinker içeren peletlerin en düşük mukavemet değerini vermelerine karşın en yüksek çinko geri kazanım değeri verdiği gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Pirinç baca tozu, aglomerasyon, soğuk bağlı pelet, çinko geri kazanımı, karbotermal redüksiyon

ABSTRACT

At present zinc is the highest consumption having metal after steel, aluminum and copper. The foremost use of zinc today is as a corrosion-inhibiting coating on steel products (i.e. galvanizing). Other uses of zinc include brass and bronze alloys, zinc alloys and chemicals. Primary zinc sources have been exhausted because of this increasing interest to zinc. This situation necessitates the recovery of zinc from secondary hazardous zinc residues (i.e., dross, flue dust, ash) generated during production processes of zinc including products. About 30% of world's zinc was produced from secondary materials-brass, diecasting scrap, flue dust, galvanizing residues and zinc sheet. More than three-quarters of the recycled zinc was derived from new scrap generated mainly in galvanizing and diecasting plants and brass mills. The remaining one-quarter was obtained from brass products, flue dust, old die cast and old rolled zinc articles from EAF.

In this study recovery of zinc from flue dust is aimed by using brass flue dust supplied from a brass manufacturer. Brass flue dust was palletized with two different coke ratio additions. Then these pellets were reduced by heating to different temperatures. In the further study pelletization properties of brass flue dust were investigated with using clinker, cement and Ca(OH)_2 as binder.

Pellets were reduced at 1000, 1100 and 1200°C in 30, 60, 90 and 120 minutes. The condensed dust and pellet residues were investigated by X-ray diffractometer, chemical analysis and macroscopy. By using chemical analysis results the recovery efficiency were calculated. The most suitable experimental condition is 1100°C and 90 minutes with addition of two times of stoichiometric ratio of carbon. Pellets prepared by using binder with different ratios were aged under the optimum cold bonding agglomeration condition. According to strength analysis the most suitable binder, binder ratio and aging condition which give the best strength result were obtained. Pellets with the lowest binder ratio (2%) were reduced at 1100°C in 60 minutes. Based on reduction experiments, it was observed that agglomerates with 2% clinker give the lowest strength but the highest zinc recovery efficiency.

Keywords: Brass flue dust, agglomeration, cold bonded pellet, carbothermal reduction

1. GİRİŞ

Günümüzde çinko; çelik, alüminyum ve bakırdan sonra dünya’da miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride bir çok alaşımın ve bileşiğin üretiminde kullanılmaktadır. Kuvvetli elektropozitif özelliğinden dolayı diğer metallerin özellikle demir-çelik ürünlerinin aşınmaya karşı korunmasında kullanılmaktadır. Üretilen çinko metalinin ana ürün olarak tüketildiği belli başlı beş alan bulunmaktadır. Bunlar; galvanizleme, pres döküm alaşımları, pirinç ve bronz alaşımları, çinko oksit ve haddelenmiş çinko alaşımlarıdır [1].

Her yıl çinko ve çinko içeren ürünler dünya ekonomisinin yaklaşık 40 milyar dolarını oluşturmaktadır. Çinkonun çıkarılması, ergitilmesi ve rafine edilmesi tek başına yıllık dünya ekonomisinin 18,5 milyar dolarını oluşturur. Çinkonun ekonomik önemi birçok endüstriye kattığı eşsiz özellikler gözönüne alındığında hiç de şaşırtıcı değildir. 20. yy. boyunca çinko kullanımı her yıl % 3 dolayında artmıştır. 1900’lerde çinko tüketimi 500.000 ton iken bu değer 2000 yılında ikincil (geri kazanılan) çinko ile birlikte 11 milyon tona ulaşmıştır [2].

Çinkonun temel özellikleri günümüz endüstrisinde çinkoya özel bir yer vermektedir :

Çelik koruyucu: Çelik ve çinko arasında kimyasal ve metalurjik nadir özellikler mevcuttur. Bu özellikler sayesinde çinko çeliği paslanmaktan korur. Sonuç olarak, dünyada kullanılan çinkonun yaklaşık % 50’si bu amaçla kullanılmaktadır.

Çinko ve Alüminyum alaşımları: Çinko alaşımları, (başlıca alüminyumla alaşımlanması) otomotivden fermuar tokasına kadar çok farklı uygulamalar için döküm parçalarının seri imalatında kullanılmaktadır.

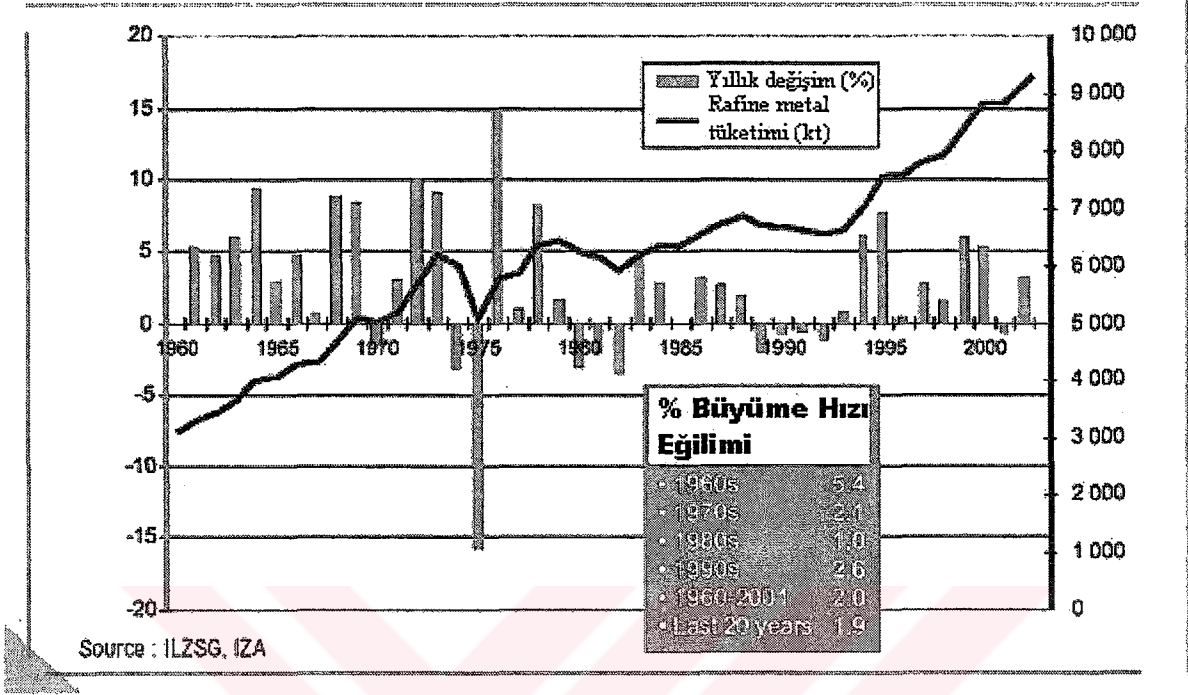
Pirinçler: Güçlü mühendislik araçlarından mutfak musluklarına kadar çeşitli parçaların yapımında bakır ve çinko alaşımları dökülür, haddelenir, preslenir ve üretimi gerçekleştirilir.

Çinko kimyasalları: Başlıca çinko oksit, dış lastik ve diğer lastik ürünler, seramikler, cam, boyalar ve güneş koruma kremleri gibi farklı ürünler için kullanılmaktadır.

Yaşam için gerekli olan çinko: Çinko çoğu bitki ve hayvan yaşamının oluşumu ve insan besini için temeldir. Çinko gübrelere, hayvan yemlerine ve insan besinlerine ilave edilmektedir.

Yeniden değerlendirme için çinko: Çinko kolayca geri kazanılabilen ve geri kazanım için farklı yöntemleri olan bir metaldir [3].

Şekil 1.1’de 1960-2002 yıllarına ait çinko talebi ve Çizelge 1.1’de 1950 ve 1996’da çinkonun tüketim örnekleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir [3,4].

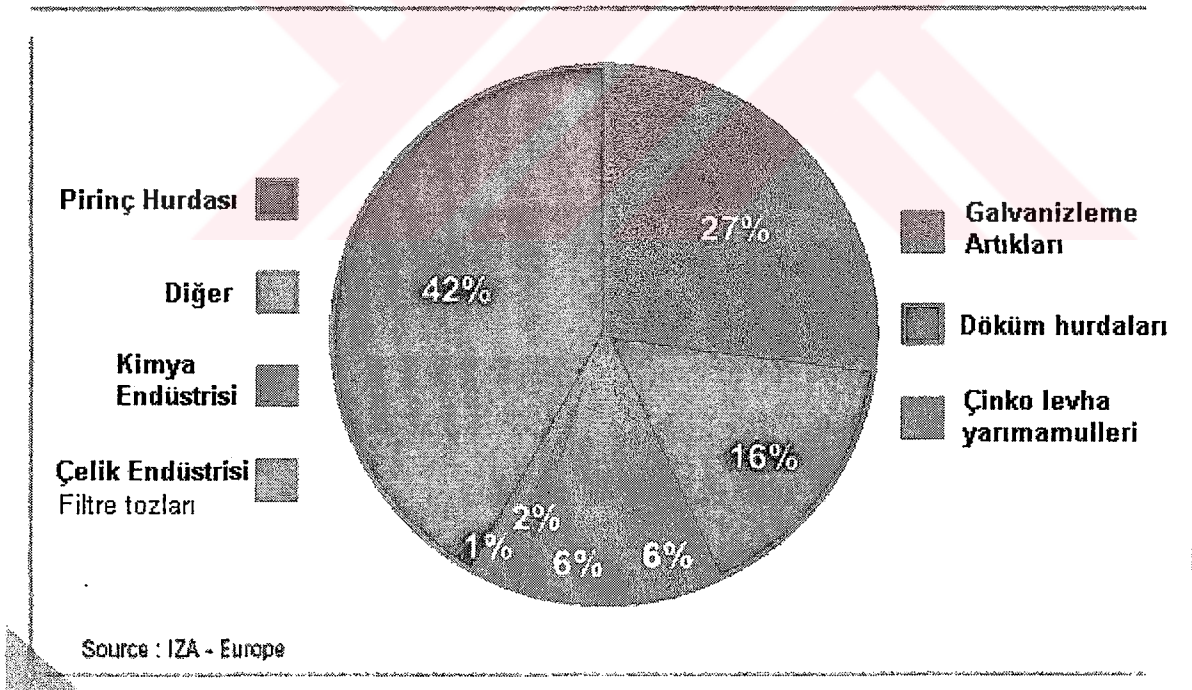


Şekil 1.1 1960-2002 yıllarına ait çinko talebi [4]

Çizelge 1.1 1950-1996 yıllarındaki çinko ürünlerdeki tüketimin gelişimi [3]

	1950	1996
Galvanizlenmiş çelik	0,83 Milyon ton	3,3 Milyon ton
Pirinç üretimi	0,42 Milyon ton	1,5 Milyon ton
Çinko döküm alaşımları	0,40 Milyon ton	1,3 Milyon ton
Kimya endüstrisi (çinko oksit ve toz)	0,16 Milyon ton	1,2 Milyon ton
Çinko levha (ve diğer ikincil ürünler)	0,28 Milyon ton	0,6 Milyon ton
Diğer kullanım alanları	0,04 Milyon ton	0,2 Milyon ton
Toplam	2,13 Milyon ton	8,1 Milyon ton

Çinko, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde kayıplar olmaksızın tamamiyle yeniden değerlendirilebilir bir metaldir. Çinkonun yeniden değerlendirilmesinde, mevcut çinkonun yaklaşık % 90'ı geri kazanılabilmektedir. Çinko, üretim ve üretim sonrası işlemlerinden gelen “proses hurdası” ya da “yeni hurda” olarak adlandırılan atıklardan örneğin çinko levha veya galvanizlenmiş çelik parçaları, galvanizleme atıkları, fırın tozları ve küller, pres döküm yapan dökümhane atıkları, pirinç üretim hurdaları ve çelik üretiminde oluşan yeniden değerlendirilebilir atıklardan geri kazanılabileceği gibi otomotivler, dış lastikler, ev gereçleri, elektronik parçalar, binaların galvanizlenmiş kısımları, parçalanmış çinko çatı ve olukları gibi “tüketici atığı” ya da “eski hurda” olarak adlandırılan ıskarta olmuş ürünlerden de geri kazanılabilir. Dünya çinko kaynağının % 30'u (2,9 milyon ton), geri kazanılabilir çinkodan gelmektedir. Kalan % 70'ini ise birincil çinko kaynakları oluşturmaktadır. Her yıl 600 milyon tonun üzerinde çinko, yalnız yeniden değerlendirilebilir pirinçten geri kazanılarak elde edilmektedir. Çinko kaplı çelik hurda kullanımının önümüzdeki 10 yılda % 50'nin üzerine yükseleceği beklenmektedir. Şekil 1.2'de 2003 yılı için yeniden değerlendirmede kullanılan çinkonun başlıca kaynaklarının oranı gösterilmektedir [3,5,6].

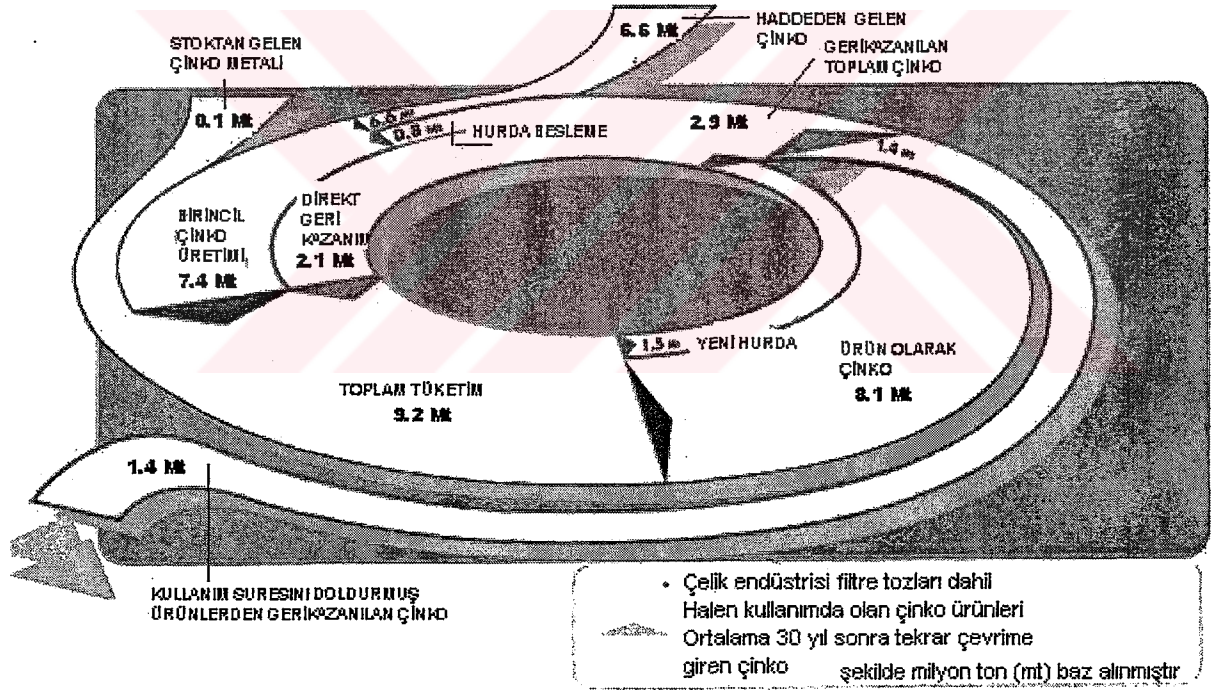


Şekil 1.2 2003 yılı için yeniden değerlendirmede kullanılan başlıca çinko kaynaklarının oranı

Yeni ve eski hurdaya ilişkin önem Şekil 1.3'de çinkonun özet geri dönüşüm çevriminde gösterilmektedir. Günümüzde, yılda cevherden işlenerek elde edilen 6,6 milyon ton çinko, ikincil kaynaklardan elde edilen 2,9 milyon ton çinko ile beraber kullanılmaktadır. Mevcut

0,1 milyon ton çinko metali ile beraber 9,6 milyon tonluk tüketim gösterilmektedir. Proseste bu 9,6 milyon tonun 1,5 milyon tonu yeni hurda ve proses atığı olarak ayrılmasına karşın çinkonun ürünlere katılan miktarı 8,1 milyon tona yakındır. Ürünlere giren bu 8,1 milyon ton çinko ile beraber çinko metali, demir, alüminyum ve bakırdan sonra en önemli 4. metal olmaktadır.

Çinko içeren birçok ürünün çok uzun kullanım ömürlerinden dolayı çinkonun geri kazanım oranını tam olarak tahmin etmek çok zordur. Örneğin, çatı örtmek için kullanılan çinko levhanın, yeniden değerlendirilebilmesi için uygun hale gelmeden öncede herhangi bir bakım yapılmaksızın 100 yıldan fazla dayandığı tahmin edilmektedir. Bununla birlikte, tarihsel tüketim ve ürün ömrüne dayanarak yapılan tahminler gerçekte yeniden değerlendirilmede mevcut çinkonun % 80'ninin geri kazanıldığını göstermektedir [3].



Şekil 1.3 Çinkonun yeniden değerlendirme çevriminin özeti [3]

Yeniden değerlendirmenin anlamı, hurdanın tekrar orijinal biçimine (arıtılmış çinko metal ingotları haline) getirilmesi değildir. Diğer çinko ürünlere dönüşüm, hem teknik hemde ekonomik olarak hurdaların en verimli şekilde işlenmesidir [3].

Hem üretim hem de tüketim değerleri için yayınlanmış istatistikler, genel olarak birincil çinkonun tercih edildiğini göstermektedir. Bu birincil çinko metali, hurda kalitelerindeki

artışla beraber elektrokimyasal ya da kimyasal redüksiyon prosesleri ile yükseltilmiş ya da konsantre edilmiş metal cevherlerinden üretilmektedir. Bu yol ile atıklar ekonomik olarak geri kazanılmaktadır. İkincil çinko metali ise hurdanın tekrar ergitilmesi ile elde edilir ve eğer gerekirse son ergimiş metal işlenebilir. Burada redüksiyon prosesine gerek yoktur.

İkincil çinkonun kullanımı ve üretimi üzerine yayınlanmış bazı veriler olmasına karşın bunların geniş uygulaması yoktur. Çizelge 1.2’de çinko endüstrisi için yeniden kullanımının önemi açıkça görülmektedir [3].

Çizelge 1.2 Çinko kaynakları ve çinkonun tüketimi [3]

		1996
Birincil çinko		
Cevherden üretim	6,6	
İkincil hurdadan besleme	0,8	
Çinko metal stokları	0,1	7,5
İkincil çinko ürünleri		
Tekrar ergitilmiş çinko	0,3	
İkincil alaşımlar	0,2	
Kimya endüstrisi	0,5	
Pirinç	1,1	2,1
Toplam tüketim		9,6
Yeni/üretilen proses hurdası		-1,5
Net tüketim-ürünlerdeki çinko		8,1Mt
İkincil kaynaklardan gelen toplam tüketimindeki çinkonun oranı (2,9Mt/9,6Mt)		%31

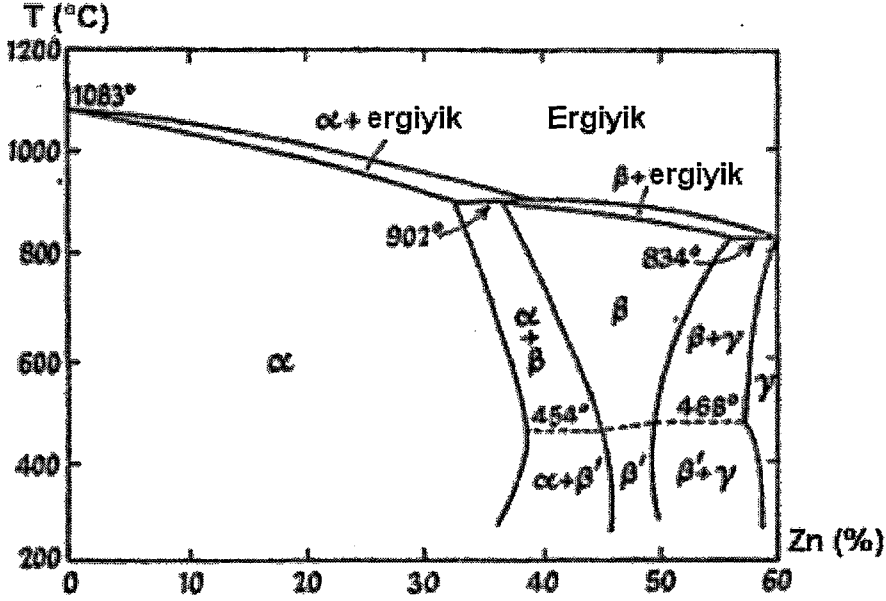
2. PİRİNÇ ALAŞIMLARI VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Bakır alaşımları bileşime, maruz bırakıldıkları mekaniksel ya da ısı işlemlere bağlı olarak değişen özellikler gösteren mühendislik alaşımlarıdır. Bu nedenle çelikten sonra mühendislikte ikinci sırada gelmektedirler [7].

Bakır içerisine çinko ilavesi ile pirinç üretimi çinkonun en eski ve en önemli uygulama alanıdır. Bakır içerisine kalay ilavesi ile bronzların keşfi pirinçlerin keşfinden daha eskidir ve bu buluş ilkel çağda insanlığın en önemli buluşlarından biridir. Çinko metalurjisinin zor oluşu nedeni ile pirinçler M.Ö 1 ya da 2. yüzyıla kadar üretilenmemişlerdir. Hindistan, Çin ve Romalılar ile Avrupa'da sementasyon prosesinin kullanılmaya başladığı bu tarihlerde çinko oksit ve odun kömüründen oluşan karışım bir pota içine yüklenmiş ve üzeri bakır tabakası ile kaplanmıştır. 1000°C'ye ısıtılan potada çinko oksit indirgenmiş ve çinko buharı oluşmuştur. Bakır içerisinde çözünen çinko miktarı yaklaşık olarak % 30'a ulaştığında alaşım ergimeye başlamış potadan alınarak taş levhalardan yapılan kalıplar içerisine dökülmüştür. Birçok yüzyıl boyunca pirinç üretiminde bu yöntem kullanılmıştır. Ancak bu yöntemle % 30'dan fazla çinko içeren alaşımın üretilmesi mümkün olamamıştır. 13. ve 14. yüzyılda Hindistan ve Çin'de geliştirilen yeni metotlarla her iki elementin direkt olarak alaşımlandırılması ile daha yüksek oranda Zn içeren pirinçlerin üretimi mümkün olmuştur (Morgan, 1985).

2.1 Yapılarına Göre Pirinçler

Pirinçler özel amaçlı kullanıma yönelik olarak düşük miktarlarda diğer metalleri içermekle birlikte, temelde bakır-çinko alaşımı olarak tanımlanmaktadırlar (Akgün, 2000). Bakır-çinko alaşımı olan pirinçler mekanik dayanımları, korozyon dirençleri, işlenebilme kolaylığı ve renkleri nedeni ile endüstriyel açıdan önem taşıyan bakır alaşımlarındandır. Bakır içerisine belli limitler dahilinde çinko ilavesi ile meydana gelen bu alaşımlara referans teşkil eden temel bünye diyagramı Şekil 2.1'de verilmiştir [7].



Şekil 2.1 Cu-Zn ikili denge diyagramı

Bakıra çinko ilavesi bir seri katı çözeltinin oluşması ile sonuçlanır. Azalan bakır oranına bağlı olarak bu çözeltiler pratikte sırasıyla α , γ , β gibi isimlerle anılır.

Bakır içerisine % 37'ye kadar çinko ilave edildiğinde, çinko bakır içerisinde çözünür ve uniform bir katı çözelti oluşur. % 37'ye kadar çinko içeren bakır-çinko alaşımları kübik yüzey merkezli kristal kafes sistemindedir ve alfa pirinçleri olarak adlandırılır. Alfa pirinçleri kübik yüzey merkezli olduğundan kolayca deforme edilebilirler. Alfa pirinçleri, yüksek dayanım, yüksek süneklik ve yüksek soğuk şekillendirme özelliğine sahip alaşımlardır. Çinko miktarı arttıkça dayanım değerleri de artmaktadır (Akgün, 2000), [8].

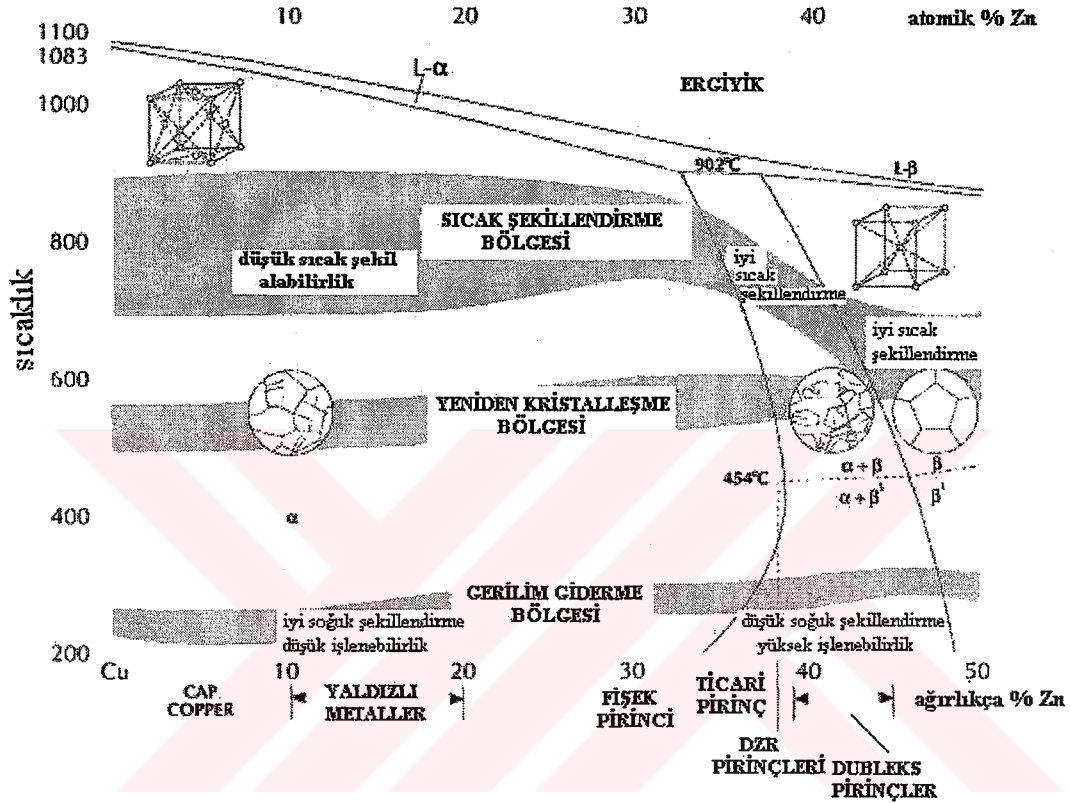
% 37'den daha yüksek miktarda çinko ilavesi orijinal katı çözelti alfa ile birlikte daha çok çinko bileşeni içeren yeni bir katı çözelti fazının "betanın" oluşmasına neden olur [8]. Bu nedenle % 37-46 oranında Zn içeren pirinçler alfa ve beta fazlarının bir arada bulunduğu heterojen yapıdadır ve bu pirinçler "dubleks pirinçler" olarak adlandırılmaktadırlar (Akgün, 2000).

Pirinçlerde kübik hacim merkezli kristal kafes yapısına sahip faza beta adı verilir. Beta pirinçleri alfa pirinçlerine nazaran daha kırılgan ve serttir. Bunun yanı sıra artan sıcaklıkla beraber çok iyi sıcak şekillendirme özelliği gösterir. % 46,5-50 oranında çinko içeren pirinçler çok yavaş soğutulduklarında oda sıcaklığında yapı tamamen betadan ibaret olur.

Pirinç alaşımlarında görülen bir diğer faz ise gama fazıdır. Ancak çok yüksek oranda çinko

içeren bu faz ne sıcakta ne de soğukta işlenme özelliğine sahip olmadığından endüstriyel bir kullanım alanı mevcut değildir (Akgün, 2000).

Herhangi bir uygulama için uygun olan pirinç alaşımını seçme problemi, pirinçleri alfa ve alfa-beta pirinçleri olmak üzere iki gruba ayırma ile basitleştirilebilir. Pirinç alaşımları ve özelliklerini gösteren denge diyagramı Şekil 2.2’de görülmektedir [8].



Şekil 2.2 Çinko miktarına göre pirinç alaşımları ve özellikleri

2.1.1 Alfa Pirinçleri

Alfa pirinci ya da soğuk şekillendirme pirinçleri olarak bilinen pirinçler minimum % 63 bakır içeren alaşımlardır. Sadece alfa fazı içeren ve dengesiz soğuma şartları nedeni ile betanın çok az miktarda çöktüğü bu pirinç alaşımları oda sıcaklığındaki süneklik özellikleri ile tanınırlar. Alfa pirinçleri haddeleme, tel çekme, bükme, derin çekme ve soğuk dövme yöntemleri ile yüksek oranda kolaylıkla şekillendirilebilmektedir (Akgün 2000), [8].

Yaygın olarak kullanılan ticari alfa pirinçleri şunlardır:

- Fişek pirinci (%70Cu-%30 Zn)

Alfa pirinçleri içerisinde en çok tanınan pirinç çeşitidir. Bu alaşım derin çekme yöntemi ile

fişek kovanlarının yapımında kullanılır. CuZn30 alaşım dayanım ve yumuşaklık özelliklerinin optimum kombinasyonunu gösterir ve bu özelliği ile kolaylıkla derin çekilebilir. Ayrıca daha yüksek Zn içeren diğer pirinçlere göre daha yüksek korozyon direncine sahiptir. Fişek pirinci olarak tanınan 70/30 pirinçleri fişek kovanlarının yanı sıra ısı değiştiricilerde ve ahşap vida ve perçinlerinin yapımında da kullanılmaktadır.

- Yıldızlı metal (%85Cu-%15Zn)

Yüksek oranda (%80-90) bakır içeren pirinç alaşımları renklerinin altına oldukça yakın olması nedeni ile yıldızlı metaller olarak tanınırlar. Yıldızlı metallere örnek olarak CuZn10, CuZn18 ve CuZn20 (CZ101-CZ103) verilebilir. Bu alaşımlar renklerinden dolayı, dekoratif metal donanımlarının üretiminde, mimari uygulamalarda, ucuz takılarda ve kostüm düğme ve rozetlerinin yapımında kullanılır [8].

2.1.2 Alfa-Beta Pirinçleri

% 38-42 Zn içeren pirinçler alfa-beta pirinçleri, dubleks pirinçler ya da sıcak şekillendirme pirinçleri olarak adlandırılır. Alfa pirinçleri ile karşılaştırıldıklarında oda sıcaklığında şekil alabilirlikleri daha sınırlıdır. Alfa-beta pirinçlerinde beta fazının varlığı soğuk şekillendirme kabiliyetini düşürürken, ekstrüzyon, dövme ya da döküm yolu ile sıcak şekillendirme kabiliyetini artırır. Alfa-beta pirinçleri daha yüksek oranda Zn içerdiğinden dayanım değerleri daha yüksektir. Ayrıca alfa pirinçlerinden daha ucuzdur. Ancak bu pirinçler çinkosuzlaşma korozyonuna karşı daha hassas olduklarından bu tür korozif atakların meydana gelebileceği uygulamalar için uygun değildirler. Alfa-beta pirinçlerinin en çok kullanıldığı yerlere örnek olarak conta, boru bağlantıları, musluk, vana, yangın söndürücüler, mühimmat malzemesi, radyatör göbekleri, yaylar verilebilir (Akgün, 2000), [7,8].

Yaygın olarak kullanılan alfa-beta pirinçleri şunlardır:

- Muntz metali (%60Cu-%40Zn)
- Gemici pirinci

Alfa-beta pirinçlerine az miktarda (%1) Sn ilavesi pirincin korozyon dayancını artırır. Bu pirinçler su ya da deniz suyu uygulamalarında kullanılır. Günümüzde deniz suyu uygulamalarında % 2 oranında alüminyum içeren gemici pirinçleri kullanılmaktadır. Bu pirinç alaşımları CZ11 ve CZ 112 olarak da gösterilirler [8].

Çizelge 2.1'de bazı pirinç alaşımlarının kimyasal bileşimleri ve mekaniksel özellikleri

hakkında bilgi verilmiştir (ASM Handbook,1990).

Çizelge 2.1 Pirinç Alaşımları ve Özellikleri

Alaşım	Kimyasal Bileşim %	Ticari Kullanım Şekli (a)	Çekme Dayanımı (MPa) (b)	Akma Dayanımı (MPa) (b)	50 mm'de Uzama % (b)
C21000 Yıldız metali	95,0Cu-5,0Zn	F,W	234-441	69-400	45-4
C22000 Ticari bronz	90,0Cu-10,0Zn	F,W,R,T	255-496	69-427	50-3
C23000 Kırmızı pirinç	85,0Cu-15,0Zn	F,W,R,P	269-724	69-434	55-3
C26000 Fişek pirinci	70,0Cu-30,0Zn	F,R,W,T	303-896	76-448	66-3
C26800- C27000 Sarı pirinç	65,0Cu-35,0Zn	F,R,W	317-883	97-427	65-3
C28000 Muntz metali	60,0Cu-40,0Zn	F,R,T	372-510	145-379	52-10
C33500 Düşük kurşunlu pirinç	65,0Cu-0,5Pb-34,5Zn	F	317-510	97-414	65-8
C33500 Orta kurşunlu pirinç	65,0Cu-1,0Pb-34Zn	F,R,W,S	324-607	103-414	60-7
C33500 Yüksek kurşunlu pirinç	64,5Cu-2,0Pb-33,5Pb	F,R	338-586	117-427	52-5
C36000 Serbest kesme pirinci	61,5Cu-3,0Pb-35,5Zn	F,R,S	339-468	124-310	53-18
C46400- C46700 Gemici pirinci	60,0Cu-39,25Zn-0,75Sn	F,R,T,S	379-607	172-455	50-17
C68700 Alüminyum pirinci	77,5cu-20,5Zn-2,0Al-0,1As	T	414	186	55

(a) F: düzlemsel (flat), R: silindirik (rod), P: boru (pipe), W: tel (wire), S: şekilli (shapes), T: tüp (tube)

(b) Değerler ticari alaşımların en yumuşak hali ve en sert hali arasında verilmiştir. Pirinçlerin mekaniksel özellikleri temperleme koşullarına bağlıdır. Alaşımlar standart temper koşullarındadır.

2.2 Pirinçlerde Alaşım Elementlerinin Etkisi

Cu-Zn alaşımı olan pirinçlerde Zn miktarının artması ile dayanım değerinin ve sıcak şekil alabilirliğin arttığı, soğuk şekillendirme özelliğinin azaldığı bilinmektedir. Ancak pirinçlere farklı özellikler kazandırmak amacı ile diğer alaşım elementleri de kullanılmaktadır. Pirinçlere alaşım elementi ilave edilmesinin başlıca amacı:

- işlenebilirliği arttırmak,
- dayanımı yükseltmek,
- korozyon direncini arttırmak,
- diğer özel durumlar için gerekli özellikleri kazandırmaktır.

Pirinçlerde alaşım elementi olarak en çok kurşun, kalay, silisyum, alüminyum, nikel ve arsenik kullanılmaktadır.

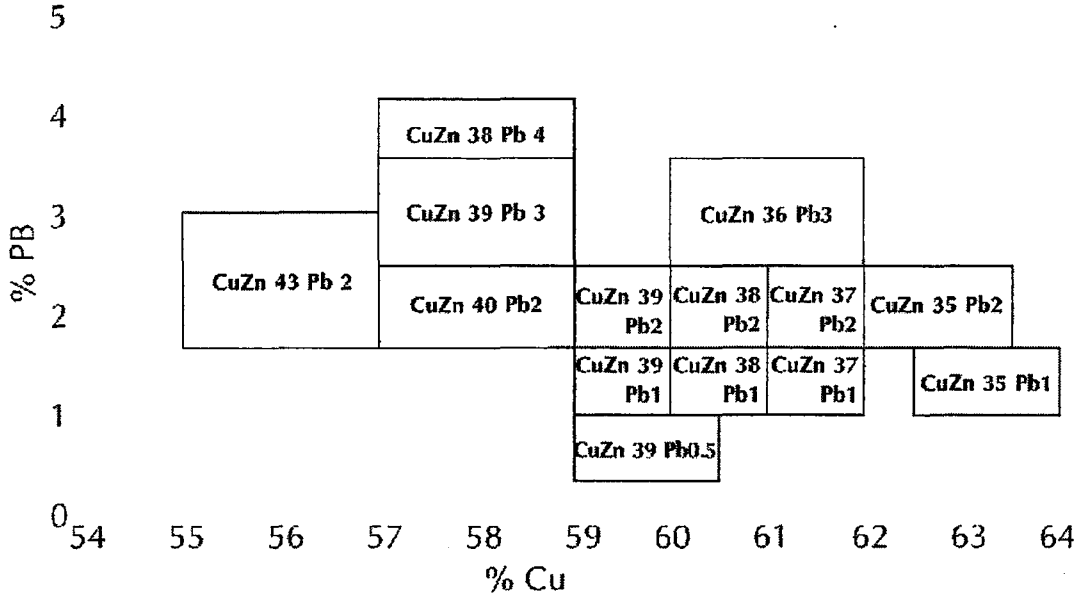
2.2.1 Kurşun

Pirinçlerin özelliklerini geliştirmek amacı ile ilave edilen alaşım elementlerinin başında kurşun gelmektedir. Alfa-beta pirinçlerine işlenebilirliğin artırılması için % 4'e kadar kurşun ilave edilir. Kurşun, bakır ve çinko ile katı çözelti oluşturmaz ve yapı içerisinde gelişigüzel dağılmış bir faz olarak kalır [8]. Kurşun içeren pirinçlerin mikroyapısı kurşunsuz pirinçlerinkine benzemektedir. Saf kurşun ilavesi kendini tane sınırlarında ve inter-dentritik boşluklarda çökelti taneleri olarak gösterir (Morgan, 1985).

Alfa-beta pirinçlerine kurşun ilavesi işleme esnasında küçük talaş kaldırmaya neden olur ve böylece işlem alanında kolayca temizlenen bu talaş sayesinde alaşımın talaşlı işlenebilirliği artar. Şekil 2.3'de BS EN standartlarına göre Pb içeren pirinçlerin gösterimi verilmiştir [8].

2.2.2 Kalay

Pirinçlere kalay ilave edilmesinin başlıca nedeni deniz suyuna, sıcak suya ve buhara karşı dayanımın artırılmasıdır. Kalay ilavesi alaşımın korozyon direncini artırır. Gemici pirinçleri olarak tanınan pirinçler bu nedenle kalay içerir. % 1,4'e kadar kalay ilavesi mekanik özellikleri pek etkilemez. Ancak kalay miktarı çok yükselirse alaşımın mekanik özellikleri azalır (Akgün, 2000), [8].



Şekil 2.3 BS EN standartlarına göre pirinçlerde müsaade edilen bakır ve kurşun oranları

2.2.3 Silisyum

Silisyum, pirincin dayanımını artırır. Bu nedenle bazı durumlarda döküm pirinçlerine Si ilave edilir. Silisyumlu pirinçlerin sürtünme ve aşınma dayanımları çok iyidir. Silisyumun bir diğer etkisi de pirinçlerin kaynağı esnasında akıcılığı arttırması ve çinkonun oksidasyonunu azaltmasıdır (Akgün, 2000), [8].

2.2.4 Nikel

% 10-20 oranında nikel içeren bakır-nikel-çinko alaşımları özel bir pirinç sınıfını oluşturur ve nikel gümüşü olarak adlandırılır. Bu alaşımların görünümü tipik pirinç görünümünden çok gümüşe benzemektedir. % 10'un altında nikel ilavesi pirinçlere ince doku özelliği verir. En yüksek çekme dayanımı ve uzama değerleri % 2-5 nikel oranında elde edilir. % 10'un üzerinde nikel içeren pirinçlerin rengi beyazdır. Bu pirinçlerin kararma direnci oldukça iyi ve korozyon dirençleri yüksektir. Nikel gümüşleri kuyumculukta, madeni para yapımında, deniz suyuna dayanıklı parçalarda kullanılır. Bu alaşımların en büyük dezavantajı pahalı oluşlarıdır (Akgün, 2000), [8].

2.2.5 Arsenik

Alfa pirinçlerine çinkosuzlaşma korozyonuna karşı korunmada az miktarda arsenik ilave edilir.

2.2.6 Alüminyum

% 5'e kadar alüminyum ilavesi pirincin sertliğini, çekme dayanımını ve oksitlenmeye karşı direncini artırır. Ayrıca alüminyum, pirincin ergitilmesi esnasında oksitlerin temizlenmesine yardımcı olduğundan dökümde inklüzyonların azalmasını sağlar. Alüminyum pirinçlere saf olarak katılabildiği gibi bakır-alüminyum alaşımı olarak da katılabilir. % 4'e kadar alüminyumlu pirinçler deniz suyu korozyonuna karşı oldukça dayanıklıdır [8].

2.2.7 Mangan

Pirinçlere mangan ilave edilmesinin başlıca nedeni diğer özelliklerle beraber oksit giderme özelliği nedeniyledir. Oksit gidererek alaşımın özelliklerinin iyileşmesine yardımcı olur. Mangan pirincin sertliğini artırır. Pirinçlere mangan ilavesi manganlı bakır şeklindedir. Mangan ayrıca pirinçlerin sıcak işlenebilirliğini artırır. Manganlı pirinçler deniz suyuna karşı dayanıklıdır. Manganlı pirinçler gemi pervaneleri, torpil kovanları ve vanaların yapımında kullanılır.

2.3 Eşdeğer Çinko Miktarı

Pirinçlere ilave edilen alaşım elementleri -kurşun haricinde- katı çözelti oluşturur ve bu durumda Şekil 2.1'de görülen bakır-çinko ikili denge diyagramı geçerliliğini kaybeder. Bu durumda göz önünde bulundurulması gereken yeni bir faktör ortaya çıkmaktadır ki bu da "Eşdeğer Çinko Miktarıdır" (Akgün, 2000).

Alaşım elementi içeren bir pirinci alfa ya da alfa-beta pirinci olup olmadığının ve alfa ve beta fazlarının oranlarının tespiti için "Guillet-Çinko Eşitliği" kullanılır [8].

Bu eşitliğe göre alaşım elementi ihtiva eden bir pirincin Si yüzdesi 10, alüminyum yüzdesi 6, kalay yüzdesi 2, kurşun yüzdesi 1, nikel yüzdesi 0,8, demir yüzdesi 0,9 ve mangan yüzdesi 0,5 ile çarpılarak aşağıdaki eşitlik kullanılır [8].

$$\text{Çinko Eşdeğeri} = \left(\frac{A}{B} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

$$A = \text{toplam (\% alaşım elementi miktarı} \times \text{çinko eşdeğerlik faktörü)} + \text{çinko} \quad (2.2)$$

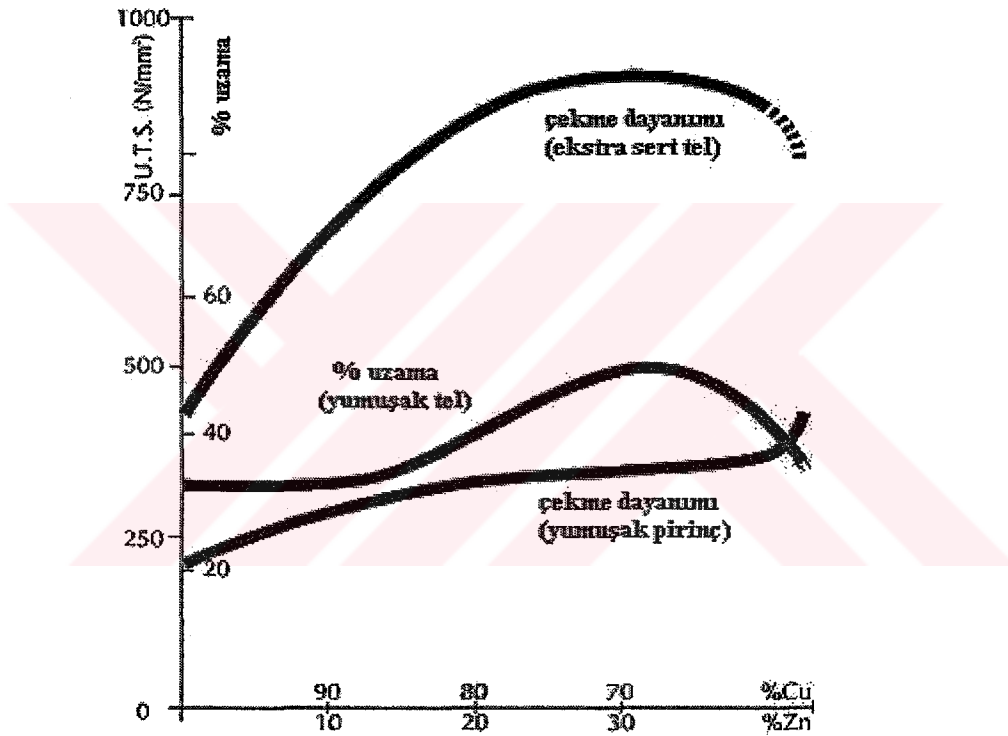
$$B = A + \% \text{ Cu} \quad (2.3)$$

Bu yöntem her bir alaşım elementi için oranı % 2'yi geçmeyen yüksek dayanımlı pirinçler için yüksek doğrulukta sonuçlar vermektedir.

Örneğin % 57,90 Cu-% 38,15 Zn-% 2,82 Pb-% 0,35 Fe-% 0,40 Sn-% 0,30 Ni-% 0,08Al içeren bir pirinç alaşımının eşdeğer çinko miktarı yukarıdaki eşitlik kullanılarak % 42,5 olarak bulunur.

2.4 Çinko Oranının Pirinç Özellikleri Üzerine Etkisi

Çinko miktarının artması ile pirinçlerin dayanım değerleri yükselmektedir. Şekil 2.4’de çinko miktarının pirinçlerin çekme dayanımı ve % uzama değerleri üzerine etkisi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere 70/30 pirincinin bu kadar ön planda olmasının nedeni korozyon direnci iyi olan bu yumuşak alaşımın dayanım değerinin de yüksek olmasıdır.



Şekil 2.4 Çinko miktarının pirincin dayanımı üzerine etkisi

3. PİRİNÇ ÜRETİMİNDE OLUŞAN ATIKLAR

Pirinç üretiminde ergitme kayıpları oldukça fazladır. Bu kayıplar ergitme koşullarına ve üretimde kullanılan malzemelere bağlıdır.

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

Kül kayıpları ise oksijene afinitesi yüksek olan metallerin yol açtığı kayıplardır. Bu metaller aynı zamanda düşük buharlaşma sıcaklığına sahiptirler. Bu sebeple, pirinç ergitmesinde, en fazla metal kaybı çinkodur (Akgün, 2000; Kahvecioğlu, 2002).

Pirinç küllerinin değerlendirilebilir bir hammadde olup olamayacağının anlaşılabilmesi için bunların oluşumu ve karakteristiğinin belirlenmesi önemlidir. Küçük ölçekli pirinç döküm firmalarının pirinç ergitme atıklarını değerlendirmek üzere geri dönüşüm birimleri bulunmamaktadır. Bunun sebebi muhtemelen firmaların kısıtlı bütçeleri veya çevre yönetmeliğinin yetersizliğindendir. Bazı küçük fabrikalar bu curufları kısmi olarak değerlendirmek üzere satın alıp önce merdaneli değirmende yaş öğütüp daha sonra metalik bulyonlar halinde yassılaştırarak geniş yüzey alanları elde ederler. Öğütülmüş curuftaki camsı kısımlar su ile taşınırken bulyonlar taban kısmında biriktirilir. Metalik kısımlar tekrar değerlendirilirken “pirinç külü” olarak adlandırılan bu öğütülmüş curuflar değerlendirilmeyerek atılır (Kahvecioğlu, 2002).

Pirinç külü ekonomik değeri olan, ZnO , SiO_2 , Al_2O_3 , $Cu-Zn$, CuO ve Cu gibi fazlardan oluşmaktadır. Pirinç küllerinin ana bileşeni çinkodur. Bunun nedeni ise; çinkonun oksijene olan afinitesinin yüksek olması ve pirinç ergitmesi sırasında sıcaklığın, çinkonun buharlaşma sıcaklığı civarında olmasıdır. Oksitlenen çinko ZnO olarak curuf fazına bağlanır. Bakır da, kullanılan metalik malzemedeki oksitlenmiş olan bakırdan ve ergitme sırasındaki oksitleyici ortamdan etkilenecek oksit oluşturup curuf fazına geçer. Curuf bileşimindeki demir ise; alaşıma katılan demirin oksitlenmesinden, ergitme ve döküm sırasında kullanılan aletlerden (kepçe, bara vb.), curufun ve pirinç külünün açık sahada tutulması sonucu çevredeki tozlaşmadan, öğütücü değirmenler vb. etkenlerden curuf ve pirinç külü bileşimine girer. SiO_2 ise, katılan curuf yapıcılar içerisinde SiO_2 fazının bulunması ve alaşıma katılan silisyumun oksitlenmesi sonucu pirinç külü bileşimine girer (Kahvecioğlu, 2002).

4. ÇİNKO OKSİT REDÜKSİYONUNUN TERMODİNAMİĞİ.

4.1 Metal Oksitlerin Termodinamiği

Metallerin çoğu oksitli hammaddelerinden üretilirler. Demir, manganez, krom ve kalay, sadece oksitli cevherlerden üretilen metallere örnektir. Diğer durumlarda, örneğin, kurşun ve çinko, sülfürlü cevherleri ilk önce oksit hale dönüştürmek için kavrulur, sonraki aşamada ise metale redüklenirler.

Yalnızca daha soy metallerin oksitleri basit termik ayrışmalar vasıtasıyla metale dönüştürülebilir. Bu durum gümüş oksit için geçerli olup, gümüş oksit yaklaşık 200°C sıcaklıkta,



reaksiyonuna göre ayrışır. Benzer şekilde, PtO yaklaşık 500°C ve PdO yaklaşık 900°C'de ayrışır.

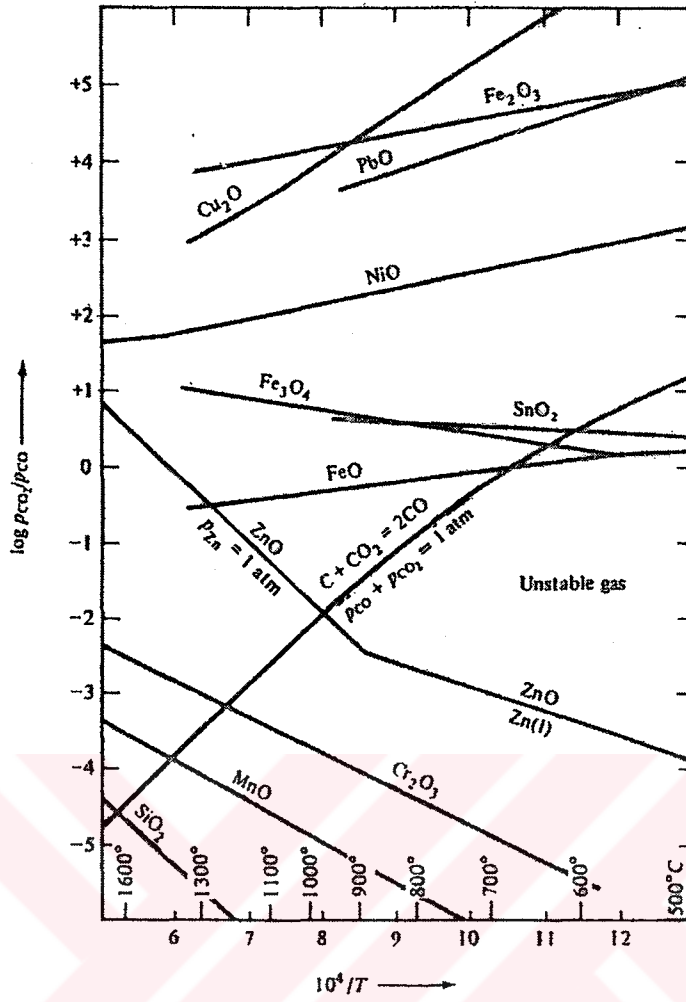
Diğer bütün oksitler redükleyici eleman kullanılarak ayrıştırılır. Bu redükleyici eleman karbon, karbon monoksit, hidrojen ya da oksijene daha yüksek afiniteye sahip bazı özel amaçlı diğer metaller olabilir. Karbon, karbon monoksit ve hidrojen, endüstriyel ve ekonomik olarak en fazla öneme sahip olan redükleyici elemanlardır. Bunlar kömür ya da doğal gaz gibi hammaddelerden üretilabilmektedirler (Rosenqvist, 1988).

4.2 Oksit Redüksiyonunun Termodinamiği

Her metalurjik reaksiyon gibi, karbon ya da karbonmonoksitle redüksiyon da geçerli kimyasal denge ve reaksiyon kinetikleri tarafından yönetilirler. Termodinamik veriler için standart serbest enerji değişimi ve denge sabitleri,



tipi farklı reaksiyonlar için hesaplanabilmektedir. Şekil 4.1'de endüstriyel öneme sahip metaller için, $\text{Pco}_2 / \text{Pco}$ gaz oranı gösterilmektedir. Metal ve oksit, kondense faz olarak bir arada bulunmaktadır. Kondense fazların aktiviteleri eşit ya da birbirine yakındır, bu gaz oranı belirli bir değere sahiptir ve yalnızca sıcaklığın bir fonksiyonudur. Bu oranın, Cu_2O 'ın Cu'a ve Fe_2O_3 'ün Fe_3O_4 'e redüklenmeleri için yaklaşık 10^5 , benzer şekilde MnO ve SiO_2 'nin metallerine redüklenmesi için 10^{-5} ya da daha az olduğu görülmektedir. Daha düşük gaz oranları, Al_2O_3 ve MgO'in redüklenmesi için gereklidir.



Şekil 4.1 Farklı metal oksitlerin redüksiyonları için sıcaklığın tersinir fonksiyonu olarak P_{CO_2}/P_{CO} gaz oranı dengesi

ZnO'nun redüksiyonu istisnai bir durum gösterir. Düşük sıcaklıklarda ZnO sıvı çinkoya redüklenir ve gaz oranı yalnızca sıcaklığın bir fonksiyonudur. Daha yüksek sıcaklıklarda çinko buharı oluşur:



Bu durumda, gaz oranı

$$P_{CO_2} / P_{CO} = K_P / P_{Zn} \quad (4.4)$$

şeklinde verilir. Burada K_P denge sabiti ve P_{Zn} çinko buharının kısmi basıncıdır. P_{Zn} herhangi bir değer iken, denge sabiti sadece sıcaklığın bir fonksiyonudur. Şekil 4.1'de P_{CO_2} / P_{CO} gaz oranı, $P_{Zn}=1 \text{ atm}$ için gösterilmiştir. Bu eğri, çinkonun kaynama sıcaklığı olan 907°C sıcaklıkta sıvı çinko eğrisini keser yani sıvı ve gaz halindeki çinko aynı atmosferde birbiriyle dengededir (Rosenqvist, 1988).

0,1 atm kısmi çinko basıncı için, gaz oranı bir logaritmik birim yukarıya doğru kayar ve sıvı çinko için verilen eğri ile kesişme yaklaşık 740°C'de olur. 740°C, 0,1 atm aynı zamanda çinko buharının yoğunlaşma noktasıdır. 10 atm çinko basıncı için eğri bir logaritmik birim aşağıya doğru kayar ve basınca göre bu şekilde devam eder (Rosenqvist, 1988).

Şekil 4.1'de Boudouard reaksiyonu (4.5) için P_{CO_2} / P_{CO} gaz oranı gösterilmektedir.



Bu durumda, gaz oranı

$$P_{CO_2} / P_{CO} = P_{CO} / K_P \quad (4.6)$$

olarak verilir. Bu, P_{CO} 'in fonksiyonudur ve toplam basınç $P_{CO_2} + P_{CO}$ 'dir. Reaksiyonun sonucu olarak molekül sayısı artar. Şekil 4.1'de P_{CO_2} / P_{CO} gaz oranı toplam basınç $P_{CO_2} + P_{CO} = 1$ atm için çizilmiştir. Daha yüksek ya da daha düşük toplam basınç değerleri için eğri, yukarı ya da aşağı doğru yön değiştirir.

Katı karbonun bulunmayışı durumunda, metal oksidin CO ile redüksiyonu için, Boudouard reaksiyonu eğrisi göz ardı edilebilir. Atmosferdeki gaz oranı, denge çizgisinin altına düştüğünde oksidin redüksiyonu başlar. Bu yüzden bakır, kurşun ve nikelin oksitleri, gazdaki CO'nin çok küçük konsantrasyonlarında ve 10^5 ile 10^2 arasındaki gaz oranlarında redüklenmiş olacaktır. Bu, eğer başlangıçta saf CO kullanılırsa, pratik olarak, bütün CO'nin, reaksiyon durmadan önce, CO₂'e dönüşeceği anlamına gelmektedir. Mangan ve silisyumun oksitlerinin redüksiyonları, hemen hemen CO₂'siz gaz oranı gerektirir. Bu da, başlangıçtaki saf CO ile reaksiyonun, CO₂ olduğu anda duracağını ifade etmektedir. Diğer bir deyişle, Cr₂O₃, MnO ve SiO₂'in CO gazı ile redüksiyonu uygulamada imkansızdır (Rosenqvist, 1988).

Eğer reaksiyon karışımında katı karbon bulunursa, aşağıdaki iki reaksiyon eş zamanlı olarak yer alır (Rosenqvist, 1988).



MeO, Me ve C arasındaki eş zamanlı denge, iki reaksiyon için eğrilerin kesiştiği noktadaki sıcaklıkta meydana gelecektir. Bundan dolayı, SnO₂, Sn ve C ($P_{CO} + P_{CO_2} = 1$ atm) için yaklaşık 610°C'de dengede olabilir. Bu, SnO₂'in 610°C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta karbonla redüklenebileceği anlamına gelmektedir. Benzer şekilde, Fe₃O₄ 650°C'nin üzerinde FeO'e, FeO 700°C'nin üzerinde Fe'e redüklenecektir. MnO ve SiO₂ 1400-1600°C arasında karbonla

redükleneyecektir. Bütün bu redüksiyonlarda toplam gaz basıncının 1 atm olduğu kabul edilir.

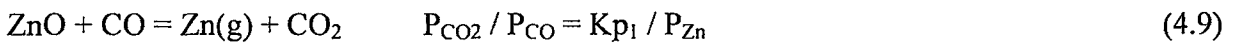
Eğer reaksiyon denge sıcaklığında yer alıyorsa, çıkan gaz karışımının kısmi basınç oranı, iki eğri arasındaki kesişmeye bağlı değer tarafından verilecektir. P_{CO_2} / P_{CO} oranı, 610°C'de SnO_2 'in redüksiyonu için yaklaşık 3'tür ve 1500°C'de MnO 'in redüksiyonu için yaklaşık 10^{-4} 'dür. Eğer reaksiyon, denge sıcaklığının üzerinde meydana geliyorsa, çıkan gaz karışımı (4.7) ve (4.8) reaksiyonlarının arasında, orta bir değer olacaktır. Bu değere en yakın reaksiyon, en yüksek reaksiyon hızına sahiptir. Bu nedenle, karbonla redüksiyon, $MeO + C = Me + CO$ denklemiyle her zaman gerçekleşir diyemeyiz. Bu, kararlı oksitlerin, redüksiyonu için tek yoldur ve çıkan gaz karışımında CO_2 konsantrasyonu çok düşüktür.

Şekil 4.1'den görüldüğü gibi, NiO ve daha soy metaller için eğri, düşük sıcaklıklarda karbon eğrisiyle kesişmez. Bu durumda, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyondan çıkan gaz karışımının bileşimi tamamen reaksiyon kinetikleri tarafından belirlenir. Oksitlerin redüksiyonu, en azından birkaç yüz °C sıcaklık gerektirir. Uygulamada daha yüksek sıcaklıklar gereklidir.

Şekil 4.1'de, Van't Hoff bağıntısı ile eğrinin eğiminden, farklı reaksiyonlar için entalpi değerleri çıkarılabilmektedir. Soy metallerle oranla daha az soy metallerin oksitleri endotermik iken, soy metallerin oksitlerinin CO ile redüksiyonu egzotermiktir. Ayrıca, C ve CO_2 arasındaki reaksiyon endotermiktir. Bundan dolayı, uygulamada, bütün metal oksitlerin karbonla redüksiyonu endotermiktir ve oksidin kararlılığının artmasıyla redüksiyonun entalpisi de artar. Bundan dolayı, kararlı oksitlerin karbonla redüksiyonu yalnızca yüksek sıcaklık gerektirmez, aynı zamanda bu yüksek sıcaklıkta büyük miktarda ısı gerektirir. Uygulamada bu, oksidin kararlılığının artmasıyla gerekli yakıt ve enerji gereksinimlerinin de artacağı anlamına gelir (Rosenqvist, 1988).

4.3 Çinko Oksidin Redüksiyonunun Teorisi

Dünyada çinko üretiminin yaklaşık yarısı karbon kullanılarak sinterleyici kavurmayla üretilen çinko cevherinin redüklenmesi ile yapılır. ZnO 'in redüksiyonu için gerekli termodinamik koşul Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Şekil 4.2'de ise reaksiyonun P_{CO_2} / P_{CO} gaz oranını gösteren detay verilmiştir (Rosenqvist, 1988).

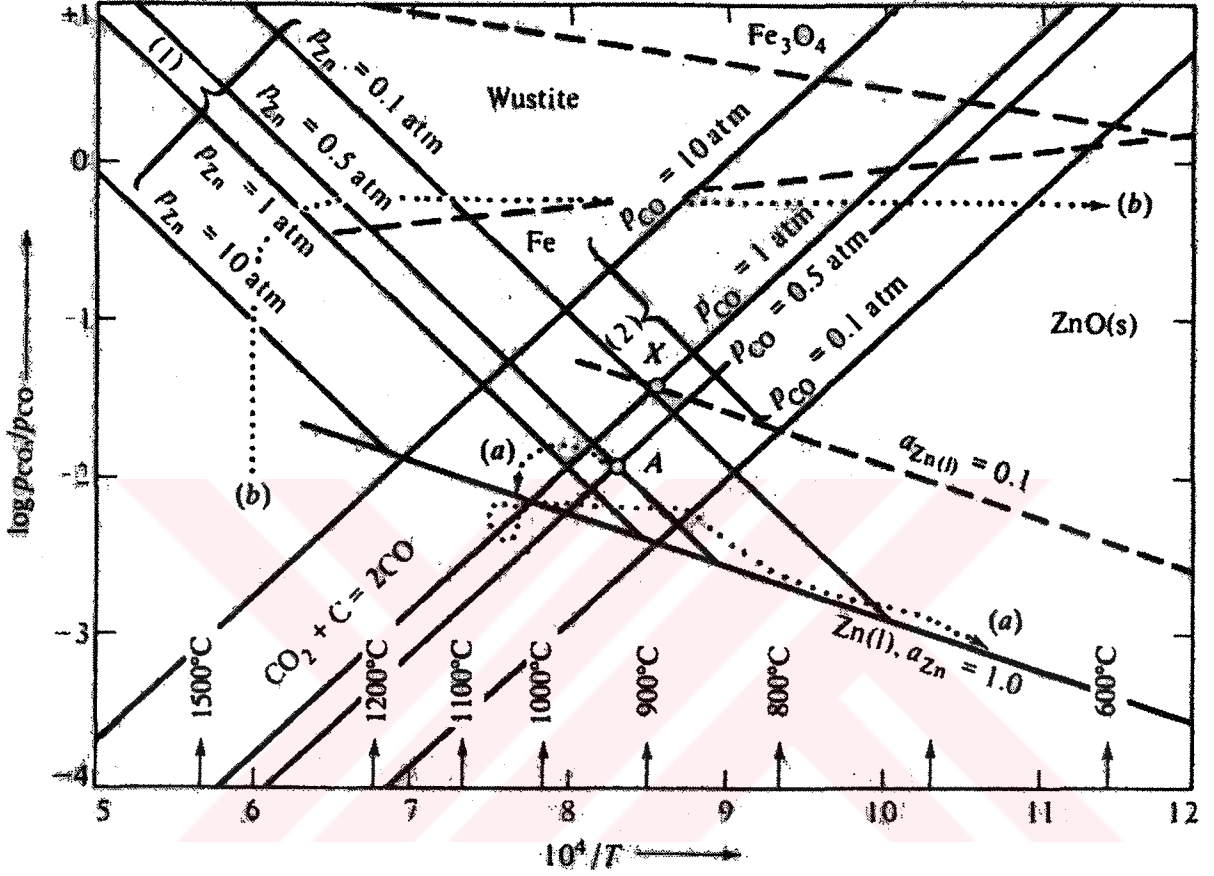


Gaz oranı çinko basıncının bir fonksiyonu olduğundan, $P_{Zn} = 0,1, 0,5, 1$ ve 10 atm için verilmiştir. Ayrıca, ZnO 'in sıvı çinkoya indirgenmesinin eğrisi gösterilmektedir. Çinko buharının sıvı çinko ile dengede olduğu sıcaklıklarda farklı çinko buhar basınçları için eğriler

kesişmektedir. Boudouard reaksiyonu :



$P_{\text{CO}} = 0,1, 0,5, 1$ ve 10 atm. için verilen gaz oranıyla birlikte Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 ZnO(k)’in Zn(s) ve Zn(g)’a redüksiyonu için gaz oranları dengesi

Karbonun ZnO’i sürekli olarak indirgemesi için, (4.9) ve (4.10) denklemlerinin her ikisi de sağlanmalıdır örneğin, redüksiyon, eğrilerin kesişme noktalarının üzerinde yer alacaktır. Bununla birlikte, saf ZnO’in retortlarda karbonla redüksiyonu için çinko ve oksijen atomlarının sayıları eşit olmalıdır. Bu, Zn, CO ve CO₂’in basınçlarını stokiyometrik ilişkiyle ($P_{\text{Zn}} = P_{\text{CO}} + 2P_{\text{CO}_2}$) yapar. Faz kanunlarına göre ZnO-C sisteminde üç bileşen vardır; Zn, O, ve C ve bir bağımlı ($n_{\text{Zn}} = n_{\text{O}}$) vardır. Üç fazlı (ZnO, C ve gaz) sistemde bir sabitlik derecesine sahibiz örneğin verilen bir sıcaklık ya da basınçta sistem sabittir. Redükleyici şartlar altında P_{CO} ile karşılaştırıldığında P_{CO_2} küçüktür ve $P_{\text{Zn}} \cong P_{\text{CO}} \cong \frac{1}{2} P_{\text{top}}$ alabiliriz. Bu nedenle eğriler 1 atm toplam reaksiyon basıncında P_{Zn} ve $P_{\text{CO}} = 0.5$ atm şeklinde uygulanır. Bu eğriler yaklaşık 920°C de (A noktası) kesişmektedir. Bu nedenle, bu sıcaklık, katı karbonun, 1 atm toplam

basınçta çinko oksidi redükleyebileceği en düşük sıcaklıktır. Ayrıca CO_2 / CO oranının yaklaşık $1,2 \times 10^{-2}$ olduğu, kesişme noktasında (yani CO_2 basıncının yaklaşık $0,6 \times 10^{-2}$ olduğunda) bu varsayımlara göre P_{CO_2} , P_{CO} ile kıyaslandığında küçük olacaktır.

Redüksiyonun sıcaklığını belirlemede alternatif bir yol aşağıdaki gibidir :

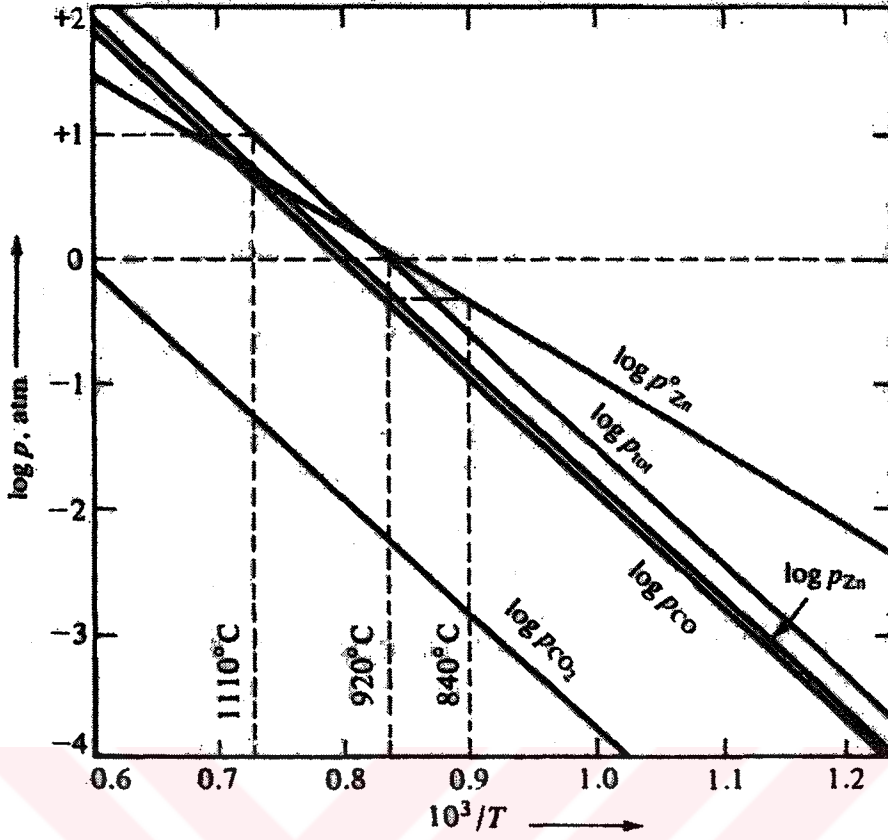
(4.9) ve (4.10) nolu denklemler için denge sabitleri stokiyometrik ilişki ($P_{\text{Zn}} = P_{\text{CO}} + 2P_{\text{CO}_2}$) göz önüne alınarak birleştirildiğinde ve P_{CO_2} 'in P_{CO} ile karşılaştırıldığında çok küçük olduğu kabul edildiğinde aşağıdaki denklemleri elde ederiz.

$$K_{p1} = \frac{(P_{\text{CO}} + 2P_{\text{CO}_2}) P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \cong P_{\text{CO}_2} \quad (4.11)$$

$$K_{p2} = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2}} \cong \frac{(P_{\text{CO}})^2}{K_{p1}} \quad (4.12)$$

Farklı sıcaklıklarda, K_{p1} ve K_{p2} için bilinen değerler yerine konduğunda, sıcaklığın fonksiyonu olarak P_{Zn} ve P_{top} gibi P_{CO_2} ve P_{CO} 'da hesaplanır. Bu, Şekil 4.3'de toplam basıncın yaklaşık 920°C 'de 1 atm'e ulaştığı bir kez daha görülmektedir (Rosenqvist, 1988).

Şekil 4.3'de saf sıvı çinkonun (P_{Zn}^0) buhar basıncı sıcaklığın fonksiyonu olarak gösterilmektedir. 920°C sıcaklıkta bu basınç karışımdaki çinkonun kısmi basıncından daha yüksektir. Böylece redüksiyon yoluyla Zn doymamış buhar olarak oluşturulur. Buna karşın, eğer daha yüksek sıcaklıklara ve basınçlara çıkılırsa, redüksiyondan gelen Zn basıncı doyma basıncından daha hızlı olarak artar ve iki eğri yaklaşık 1110°C 'de kesişir ($P_{\text{Zn}} \cong 5$ atm ve $P_{\text{top}} \cong 10$ atm). Bundan dolayı yüksek sıcaklıklarda ve basınçta ZnO'nin direkt olarak sıvı çinkoya redüksiyonu mümkün olmalıdır. Eğer ZnO'nin karbonla redüksiyonu çözünmüş çinko, örneğin bakır, gibi uçucu olmayan metallerin varlığında gerçekleştirilmişse, sıvı alaşım atmosferik basınçta oluşabilmektedir. Şekil 4.2'de ZnO'nin 0,1 aktiviteli Zn içeren alaşıma redüksiyonu için gaz oranı, kısa çizgi ile gösterilmektedir ve yaklaşık 890°C 'de (X noktası) $P_{\text{CO}} = 1$ atm için Boudouard çizgisiyle kesişmektedir. Bu, Cu ve Zn cevherinin karışımından direkt pirinç üretmenin temelidir ve saf çinko üretmek için uzun zamandır bilinen bir prosestir. Ayrıca görülmektedir ki CO gazına ek olarak gaz, yaklaşık 0,03 atm CO_2 ve 0,1 atm Zn buharı içerecektir. Buna karşın, sıcaklık 900°C 'nin çok üstüne yükseltildiğinde, Zn kayıplarındaki yükselişle beraber gazdaki Zn basıncı hızla yükselecektir (Rosenqvist, 1988).



Şekil 4.3 Zn, CO ve CO₂'in denge basınçları

4.4 Çinko Bileşenlerinin Redüksiyonu

Kavrulmuş çinko cevherleri çeşitli empüriteler ve ferrit, silikat, sülfid ve sülfat gibi diğer çinko bileşiklerini içerirler. Demir çinkodan daha soy bir metal olduğundan, çinko ferrit 900°C'nin altında aşağıdaki reaksiyona göre tepkimeye girecektir :



Bu reaksiyona göre ZnO serbest kalır ve çinko ferrit özellikle çinkonun karbotermik üretiminde zararlı değildir (Rosenqvist, 1988).

Silis, çinko oksitten daha kararlı olduğundan, çinko silikat aşağıdaki reaksiyona göre indirgenmiş olacaktır.



Oksitlerden Zn₂SiO₄'in oluşum Gibbs Enerjisi yaklaşık -29 kJ'dur. Bu belli bir çinko basıncı için, saf ZnO'nin redüksiyonunun yaklaşık yarısına karşılık gelen CO₂ / CO oranını verir. Bu çinko silikati karbonla beraber P_{top} = 1 atm'de indirgemek için yaklaşık 1000°C gibi yüksek

sıcaklık gerektiği anlamına gelmektedir. Bu nedenle çinko silikat istenmez ve mümkünse ön sinterleme prosesi süresince kireç ilavesi ile ayrıştırılmalıdır.

Eğer kalsine, çinko sülfür içerirse ortam sıcaklığında karbonla redüksiyon sırasında parçalanmaz. Ayrıca, çinko sülfat, kükürde indirgenir :



Böylece hem kalsinedeki sülfür hem de sülfat, kalsinede eş çinko kayıplarına neden olur ve bu durumdan kaçınılmalıdır. Çinko sülfür;



reaksiyonuna göre demir kullanılarak ayrıştırılabilir. Bu reaksiyon için yaklaşık 1200°C sıcaklık gereklidir ve bu normal retort proseslerinde gerçekleştirilemez (Rosenqvist, 1988).

4.5 Redüksiyonun Kinetiği

ZnO'nun karbonla redüksiyonu: (1) ZnO yüzeyinde CO ile redüksiyon, (2) karbon yüzeyinde Boudouard reaksiyonu ve (3) iki yüzey arasındaki gazların difüzyonundan oluşmaktadır. Bu 3 adım sırayla birleştirilir ve en yavaş adım hızı kontrol edecektir. Toplam reaksiyon ölçümleri göstermektedir ki iki yüzey arasındaki reaksiyon ZnO yüzeyi ve karbon yüzeyindeki reaksiyonlardan daha yavaştır. Bu iki yüzey arasındaki difüzyonun hızı kontrol ettiği anlamına gelmektedir. Temelde gaz hızının artırılarak reaksiyon hızının artırılması mümkündür. Örneğin, ZnO ve karbonun akışkan yatak ya da sabit yatağına CO üflemesiyle böyle bir işlem gerçekleştirilebilir. Toplam hızı yükseltmek için bir diğer yöntem de iki yüzey arasındaki mesafenin azaltılması ve yüzey alanının artırılmasıdır. Bu öğütülmüş oksit sinter ve kokun karışımıyla elde edilir (Rosenqvist, 1988).

Redüksiyon denge sıcaklığında reaksiyon hızı sıfırdır. Kabul edilebilir redüksiyon hızı için 1000-1100°C'ye aşırı ısıtma gereklidir. Böyle bir sıcaklıkta ZnO yüzeyindeki gaz bileşimi ZnO ile, karbon yüzeyindeki gaz bileşimi ise karbon ile dengeye yaklaşacaktır. Çıkan gaz her iki yüzeyde belli bir CO₂ / CO oranına sahiptir ve en yüksek reaksiyon hızına sahip olan yere daha yakındır. ZnO redüksiyonu için, birim alan başına gerçek reaksiyon hızı Boudouard reaksiyonu için olandan daha büyüktür. Aşırı miktarda kok kullanılarak, kok yüzeyinin toplam alanı ZnO yüzeyinin birkaç katı daha büyük yapılabilmesine karşın, sonuç gaz karışımı, karbonla dengede olan değere yakın bir CO₂ / CO oranına sahip olabilecektir. Uygulamada gazda düşük CO₂ içeriği istenir ve bu en yüksek sıcaklık ve karbonun

stokiyometrik miktarının 2-3 katı kullanılarak başarıyla sonuçlandırılır (Rosenqvist, 1988).

4.6 Reoksidasyon ve Kondensasyon

Reaksiyon sıcaklığından soğutulduğunda, $Zn-CO-CO_2$ gaz karışımına ne olduğuna bakalım. Eğer bütün sıcaklıklarda, tam kimyasal denge kurulursa, (4.3) ve (4.4) nolu reaksiyonlar gerekli olan $ZnO+C$ 'u vermek için soğutmada terse döner ve reaksiyon geriye gitmeye başlar. Neyse ki (4.4) nolu reaksiyonun tersi çok yavaştır ve çoğunlukla gazın soğuması sırasında oluşan kurum miktarı azdır (Rosenqvist, 1988).

(4.3) nolu reaksiyonun tersi çok daha hızlıdır ve eğer özel önlemler alınmazsa reaksiyon gazındaki CO_2 'in büyük kısmı, eşit miktardaki çinko buharıyla, soğutma sırasında reaksiyona girecektir. Böylece, eğer gaz, Zn ve CO 'in her birinin yaklaşık % 50'sini ve CO_2 'in % 1'ini içermiş olsaydı, gazdaki çinko bileşeninin % 2'si soğutmada geri oksitlenmiş olacaktı. Yüksek sıcaklık ve aşırı karbon kullanılarak, CO_2 konsantrasyonu % 0,1'e düşürülmüş olacak ve çinkonun % 0,2'si geri oksitlenecektir.

Meydana gelen ZnO 'in miktarının küçük olmasına karşın, çinko buharının kondensasyonu için çekirdek görevi yaptığından şimdiye kadar olan proses üzerinde ters etkisi vardır. Oluşan damlacıklar ince çinko oksit tabakasıyla kaplanmış olacak ve bu, damlacıkların birleşerek büyümesini önleyecektir. Mavi toz (blue powder) olarak adlandırılan, oksitle kaplı bu çinko damlacıkları her çinko prosesinde mutlaka oluşur ve miktarları genellikle gazdaki CO_2 bileşeninin artmasıyla artar.

Şekil 4.2'de retort prosesindeki gaz oranı kesik çizgili (a)-(a) olarak verilmiştir. Reaksiyon A noktasında başlıyor. Sıcaklık yükseltildiğinde ZnO ve C yüzeyleri arasındaki orta derecede bir oranla kurulacaktır. Gazın soğutmasında yeniden oksitlenme, $P_{Zn}=0,5$ atm için denge çizgisi kesiştikten sonra başlar ve soğutma ve gazın kondensasyonu boyunca gaz oranı düşer.

Denge noktasından çinkonun kondensasyonu, sıvı çinkonun doyma basıncı, gazdaki çinko basıncına eşit olduğunda başlar. Bu 0,5 atm çinko basıncı için yaklaşık $840^{\circ}C$ 'de meydana gelir (Şekil 4.2 ve 4.3). % 99 kondensasyon elde etmek ve 1 atm'lik toplam basıncı sürdürebilmek için çinkonun doyma basıncı 0,01 atm olmalıdır bu da yaklaşık $600^{\circ}C$ 'de meydana gelir. Uygulamada, aşırı soğutma meydana gelir ve endüstriyel proseslerde, çinko kondansör, genellikle yaklaşık $500^{\circ}C$ de çalıştırılır. Metalik çinko ile aşılama kullanılır. Çok hızlı soğutmayla CO_2 'le geri reaksiyon engellenebilir (Rosenqvist, 1988).

4.7 Reaksiyon ve Kondensasyon Isıları

Çinko oksidin karbonla redüksiyonu endotermik bir prosestir.

$\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn} + \text{CO}$ reaksiyonu için $\Delta H_{298} = 238 \text{ kJ}$. dür. Bu, toplam 138 kJ çinko buharlaşma ısını da kapsayan 1000°C'deki reaksiyon ürünlerinin ısı içeriklerine ilave edilmelidir. Böylece toplam ısı gereksinimi 376 kJ/mol ya da yaklaşık 5750 kJ/kg çinkodur. Retort proseslerinde, dış yanma hücresi kullanılarak retort duvarlarından şarj ısı kondüksiyon yoluyla geçirilerek bu iş yapılır. Bu ise retortların boyutlarını ve redüksiyon hızını sınırlı tutmayı gerekli kılar. Diğer proseslerde ısı şarj içerisinde değiştirilir, bu şarj daha büyük reaktörleri ve daha yüksek redüksiyon hızları sağlar.

Reaksiyon gazlarının soğutulması ve kondensasyon büyük miktarda ısı serbest bırakır, yaklaşık 1700 kJ / kg Zn. Kondensörde bu ısı uzaklaştırılmalıdır ve bu tekrardan kondensörün dizaynında problem yaratır (Rosenqvist, 1988).



5. ÇİNKO ÜRETİM PROSESLERİ

Doğada ZnS olarak bulunan çinko cevherleri üretimin ilk aşamasında çinko oksit haline dönüştürülürler. Daha sonraki kademe ise çinko oksidin redüklenmesidir. Doğada düşük derecede çinko oksit ve karbonat cevherleri bir arada bulunur fakat bunlar çinko üretiminin %5'den daha az miktarına katkıda bulunurlar. ZnO'in C ile redüksiyon denklemi aşağıdaki gibidir (Habashi, 1986; Bor, 1989).

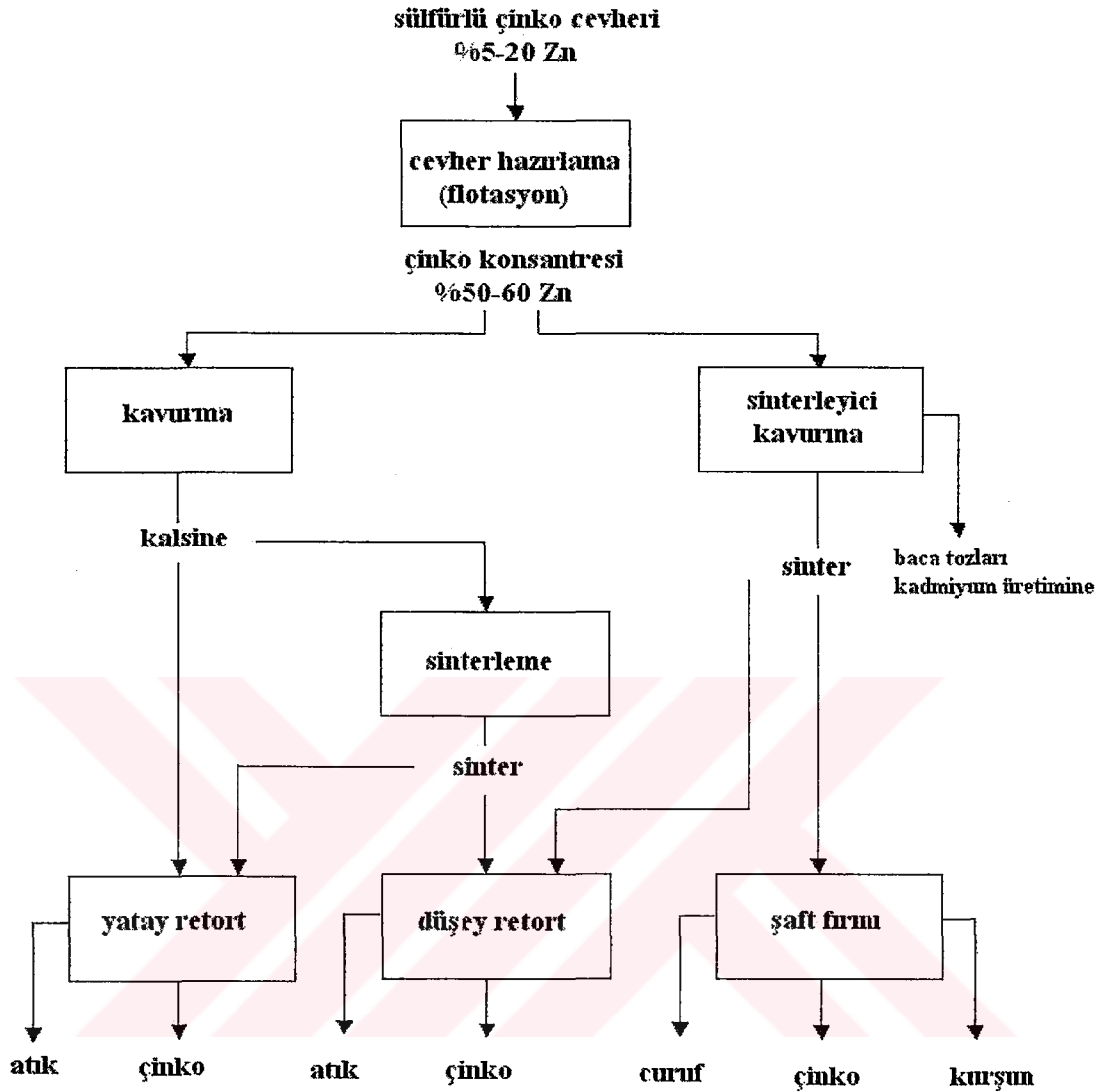


ZnO'in redüksiyonunun önemli özelliği, redüksiyon sıcaklığının çinkonun buharlaşma sıcaklığı olan 906°C'nin üzerinde olmasıdır. Bu yüzden kondense çinko buhar fazında elde edilir (Gordon vd., 2003). Çinko buharı redüksiyon reaksiyonundan ortaya çıkan su buharı ve CO₂ nedeniyle oksidasyona oldukça eğilimlidir. Bu istenmeyen reaksiyondan kaçınmak için, iki önlem göz önünde bulundurulmalıdır :

1-Çinko buharları mümkün olduğunca çabuk yoğunlaştırılmalıdır.

2-Çıkan gazlar minimum oranda CO₂ içermelidir. Bu genellikle fazla miktarda karbon kullanılmasıyla elde edilir. Fazla miktarda C kullanıldığında çıkış gazları fazla miktarda CO içerir (Habashi, 1986).

Çinkonun redüksiyonu farklı pirometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilir. Bu yöntemler; yatay retort, düşey retort, yüksek fırın (Imperial Smelting Prosesi ISP veya IS-fırını) ve elektrotermik prosesler olarak sıralanabilir. Pirometalurjik çinko üretiminin akım şeması Şekil 5.1'de görülmektedir. Bu proseslerin ortak özelliği hepsinin kavurma kademesine sahip olmasıdır. Ürün çoğunlukla % 97 Zn içermektedir. Bu nedenle redüksiyon işlemini daima saflaştırma prosesi takip eder (Habashi, 1986). 1981 yılı verilerine göre dünya çinko üretiminin %80'i kavurma-liç-elektroliz, % 12'si ISP, % 3'ü yatay retort, % 3'ü düşey retort ve % 2'si elektrotermik proseslerle yapılmıştır (Bor, 1989; Addemir vd.1995).

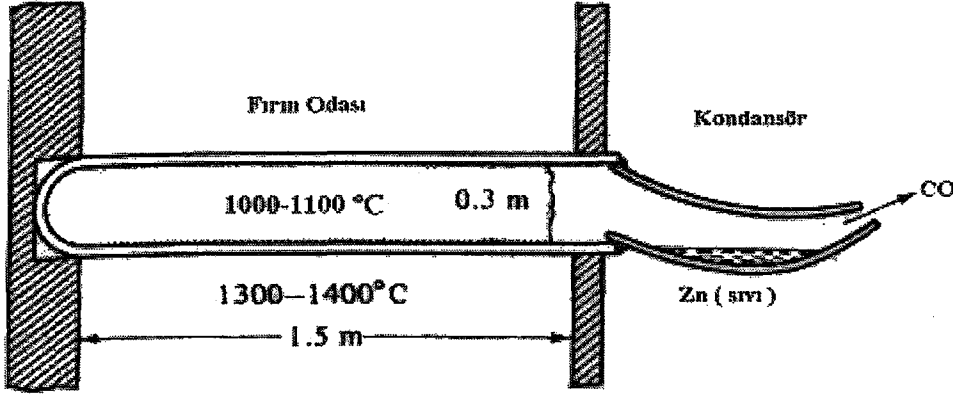


Şekil 5.1 Pirometalurjik çinko üretim akım şeması (Addemir vd.,1995)

5.1 Yatay Retort Prosesi

Yatay retort prosesi, çinko eldesinde kullanılan en eski metottur. Bu metot yaklaşık 200 yıl boyunca çinko üretiminde kullanılan tek yöntem olmuştur. Bu metotta ZnO çok ince öğütülmüş kömürün stokiyometrik miktarının 3-4 katı ile karıştırılır ve karışım gazla ısıtılan fırında yatay olarak yerleştirilmiş retortlara şarj edilir. Yatay retortlar şamottan yapılmış olup çapı yaklaşık 0,3 m ve uzunluğu 1,5 m dir. Şekil 5.2’de yatay çinko retortu gösterilmektedir. Her bir retortun ucuna kilden yapılmış kondansör bağlanır. Bu yöntemde; retortlardan ayrılan çinko buharı CO₂ ile minimum temas ederek hemen yoğunlaştırılır. Bu retortlar küçük eğimle yatay olarak ayarlanır ve fırın sıcaklığı 1400°C’de tutulur. Fırın çok sayıda retort

İçerebilmektedir. Karışımın retortta redüksiyonu 24 ile 48 saat sürer. Bu proses, düşük geri kazanım (%82 den az) ve çok sayıdaki retortların şarjı ve boşaltılması için yüksek insan gücü gerektirdiğinden dolayı verimsizdir. Ayrıca retortlar sınırlı boyutlarda olmak zorundadır, çünkü yüksek sıcaklıkta fazla miktardaki şarjı taşıma kabiliyetine sahip değildir. Retortların ömürleri genellikle 35-40 gündür (Gilchrist,1980; Habashi, 1986; Rosenqvist, 1988).



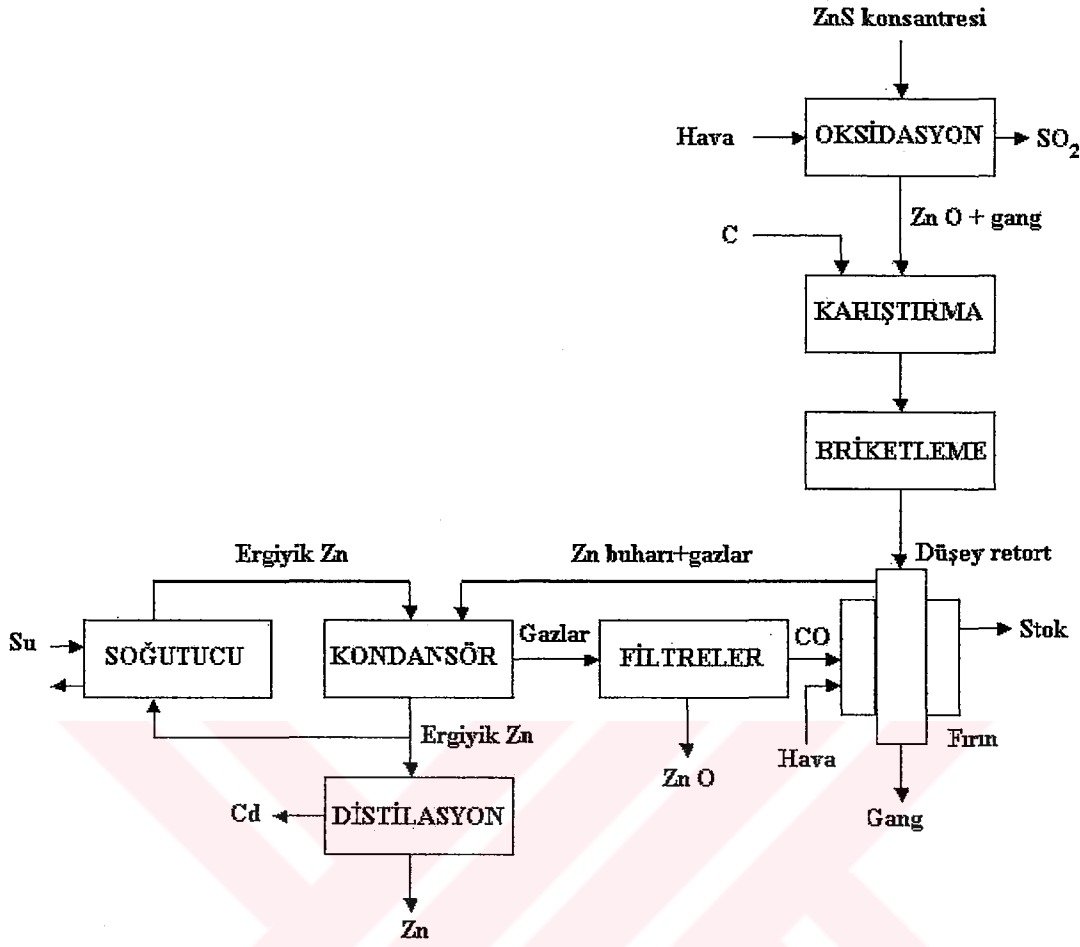
Şekil 5.2 Yatay çinko retortu (Rosenqvist, 1988)

Bu fırınların çinko randımanı %90 olup fırının kullanım kapasitesi 300 kg Zn/m^3 retort'tur. Bu proseste bir ton çinko üretimi için 1,5 ton kok kullanılmaktadır (Addemir vd., 1995).

5.2 Düşey Retort Prosesi

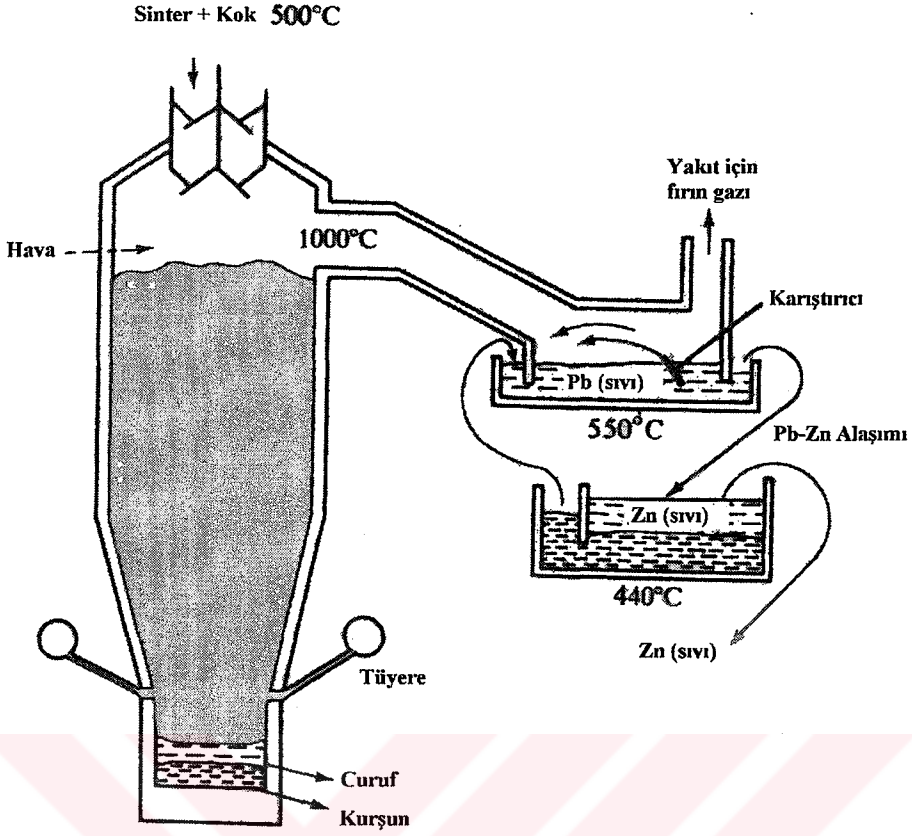
Bu proses, 1929'da New Jersey Zinc Co. tarafından geliştirilmiştir. Bu prosesin temel özelliği, sürekli olarak çalışan geniş düşey dikdörtgen retortlardır. Bu retortlar 7,5 m yükseklik, 2,1 m uzunluk ve 0,3 m genişlikte olup, yüksek termal iletkenliğe sahip silisyum karbür tuğlalardan yapılmıştır. Her bir retort ayrı fırınlarda dıştan ısıtılır. Prosesin akım şeması Şekil 5.3'de gösterilmektedir (Habashi, 1986). Şekil 5.4'de ise düşey sürekli çinko retortu ve kondensörde çinko eldesi gösterilmektedir (Rosenqvist, 1988).

Retortlara, fırınlanmış ve $700-800^\circ\text{C}$ 'ye önısıtılmış, sinter çinko oksit ve kömürden oluşan briketler şarj edilir. Briketlerde ZnO:kömür oranı 1:1'dir. Isıtmaya devam edildiğinde, 900°C 'nin üzerinde karbotermik redüksiyon başlar ve briketler retortun alt kısmına ulaştığında hemen hemen bütün çinko uçar, harcanmış briketler su kilidinden geçerek vidalı konveyörle dışarı boşaltılır. Çıkan yanma gazının küçük bir miktarı, retortun alt kısmında çinkonun kondensasyonunu önlemek ve çinkoyu yukarı doğru yönleltmek amacıyla, retortun tabanından içeri verilir (Habashi, 1986; Rosenqvist, 1988; Addemir, vd., 1995).



Şekil 5.3 Düşey retort prosesisin akım şeması

Gaz, retortun tepesine yakın bir yerden alınır ve kondansörün içine geçer. Burada yaklaşık 450-500°C sıcaklıkta tutulan sıvı çinko havuzu bulunmaktadır. Çinko buharı kondansörde biriktirilir ve kondansördeki ergimiş çinko tarafından soğutulur. Buharın kondanse olduğu yerde, bir döner çark sayesinde sıvı çinko sağanağı oluşur. Çarkın hareketi ZnO filmlerinin kırılmasına ve damlacıkların birleşmesine yardımcı olur. Belli bir yere kadar, hızlı soğuma, yeniden oksitlenmenin bastırılmasına yardımcı olur. Kondensasyon ısının uzaklaştırılması için sıvı çinko havuzu, su ile sürekli olarak soğutularak sabit sıcaklık muhafaza edilir. Çinkonun kondensasyonundan sonra CO gazı, gaz yıkayıcıda yıkanır ve retort ısınmasında gerekli yakıtın bir kısmı olarak kullanılır. Her bir retort 6 ton / gün çinko üretebilmektedir. Retortların normal ömrü 3-5 yıldır. Artık, kondansörde yeniden işlenir (Habashi, 1986; Rosenqvist, 1988).



Şekil 5.6 Sinter çinko ve kurşun karışımının ergitildiği Imperial Smelting yüksek fırını (Rosenqvist, 1988)

Çinko kurşun içinde ağırlıkça yaklaşık % 2,5 oranında çözünür. Ergimiş Pb-Zn alaşımı 570°C'de kondansörden ayrılır ve kurşun soğutma bölümünde 440°C civarında soğutulur. Bu sıcaklıkta ergiyik iki sıvı faza ayrılır. Bunlardan biri %1 kurşun içeren çinko fazı, diğeri de %2,25 çinko içeren kurşun fazıdır. Çinko fazı bir sonraki prosese gönderilmek üzere üsten ayrılırken, çinko ile doymuş ergimiş Pb alttan ayrılır ve kondansöre geri beslenir (Habashi, 1986; Rosenqvist, 1988).

Soğutulacak gazların yüksek sıcaklığı ve çinkonun kondensasyonu sırasında açığa çıkan 419 cal / gr'lık gizli ısı nedeniyle dolaşımda olan kurşunun miktarı oldukça fazladır. Her ton Zn kondensasyonu için yaklaşık 400 ton Pb sistemde dolaşmaktadır (Habashi, 1986; Rosenqvist, 1988; Addemir, vd., 1995).

Böylece, 200 ton / gün Zn üretimi için soğutma sisteminde yaklaşık 80,000 ton Pb dolaşımda olacaktır. Pb kondansöre girdiğinde % 2,02 Zn içermekte iken kondansörden ayrıldığında %2,26 Zn içermektedir. Pb'nun Zn ile alaşımlanması endotermik bir prosestir.

Çıkan gazlar önemli miktarda CO içerdiğinden önce tozları uzaklaştırmak için temizlenir

sonra fabrikada kok ve hava önısıtması için yakıt olarak kullanılır.

Zn ile beraber Cd buharlaşırken, cevherin içindeki Pb fırının altında Pb kütleleri halinde toplanır (Habashi, 1986).

Bu proses tarafından üretilen çinko % 1-1,5 Pb, % 0,07 Cd, yaklaşık % 0,05 Fe ve cevherden gelen az miktarda kadmiyum, arsen ve antimon içerir (Habashi, 1986). Üretilmiş bu çinko prime western olarak adlandırılır ve galvanizleme ve pirinç yapımı gibi bir çok özel kullanım için uygundur. Buna karşın, özel çinko alaşımları için daha yüksek saflıkta çinko gereklidir. Yakıtın ucuz olduğu yerlerde, distilasyon yoluyla çinkonun daha ileri saflaştırılma işlemleri ekonomik olabilmektedir (Gordon vd., 2003).

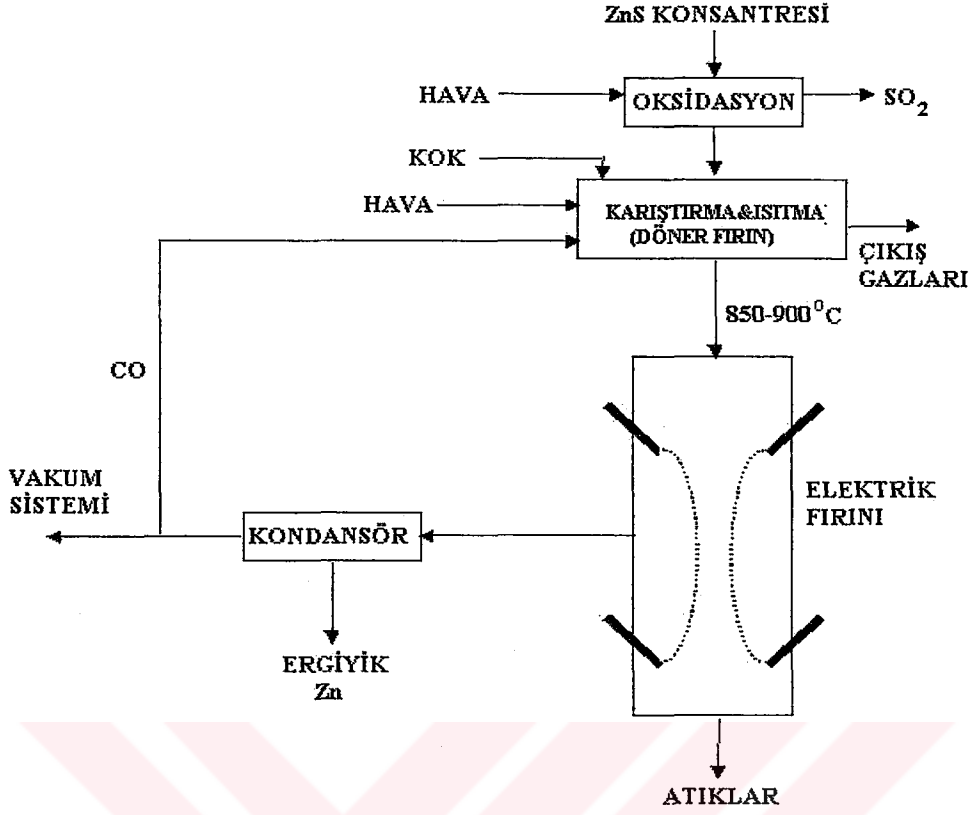
Şarjdaki demir oksit, pratik uygulamada redüklenmez ve gang mineralleri ile birlikte curufun içine geçer. Şarjdaki kurşun oksit metale redüklenir ve fırın orta bölümünden boşaltılır. Böylelikle proses, kompleks bir kurşun-çinko cevherini tek kademede işleyerek her iki metali de birbirinden ayrı bir şekilde üretme esaslıdır. Bu proseste ısı, fırının içinde oluştuğundan kesitte bir sınırlama yoktur. Dolayısıyla yüksek üretim kapasitesi için farklı boyutlarda fırın yapılabilir (Rosenqvist, 1988).

5.4 Elektrikli Fırın Prosesleri

Bu proseslerde ZnO'nin redüksiyonunu sağlamak için gerekli ısı elektrik enerjisi kullanılarak elde edilir. Ticari olarak uygulanabilen iki proses vardır. Her iki proseste de şarj, ZnO ve koktan oluşur ve bu şarj, elektrik fırınından çıkan CO tarafından ısıtılan döner fırında 850-900°C'ye ön ısıtılır. İki proses arasındaki tek fark fırın dizaynlarıdır (Habashi, 1986).

Daha düşük kapasitede fırınların yapımında ilk adımı, St.Joseph Lead Co (A.B.D.) firması 1935 yılında elektrotermik çinko üretimi ile atmıştır. Bu fırının, retort fırınlarından farkı hammadde karışımının (ZnO+C) elektrik enerjisi ile direkt olarak ısıtılmasıdır. Isıtma olayında, hammadde karışımının elektrik akımına karşı gösterdiği dirençten yararlanılmaktadır (Addemir vd., 1995).

St.Joseph Lead Company Prosesinde, şarjın kendisi elektrik direnci olarak davranır. Bu direnç 1,5-3,6 m çapında ve yaklaşık 12 m yüksekliğindeki düşey fırında gerekli olan ısıyı sağlar. Karbon elektrotlar üst ve alta yakın şekilde fırın duvarlarından geçerek yerleştirilmiştir. Fırın, üstten çinko buharlarının çıkışını hızlandırmak için vakum altında çalıştırılır. Çinkonun kondensasyonu, soğuk bir kap içerisinde tutulan ergimiş çinko banyosunda sağlanır (Şekil5.7), (Habashi, 1986).



Şekil 5.7. Elektrikli fırın prosesiyle ZnO'nun redüksiyonunun akım şeması (St. Joseph Lead Company prosesi)

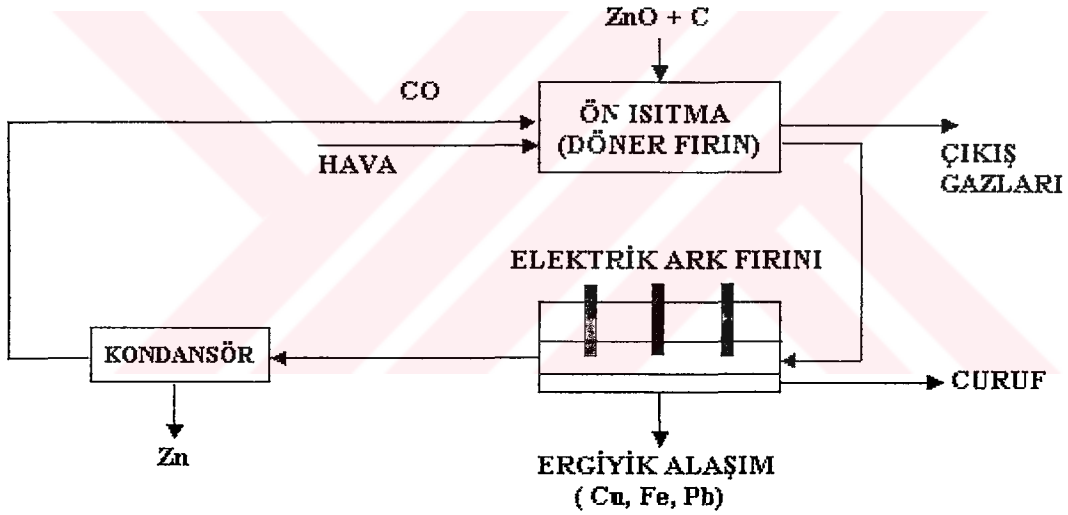
St. Joseph Co.'da elektrotermik çinko fırınından 12 adet olup, günde 400 ton çinko üretilmektedir. Bu fırınlardan dördünün çapı 1,78 m olup dördü fırının yukarısında, dördü de aşağısında olmak üzere sekiz adet elektrot, şarja gömülü vaziyettedir. Üst ve alt elektrotlar arasında 7,5 m'lik bir mesafe vardır. Diğer sekiz tanesi 2,48 m çapında olup sekizi aşağıda sekizide yukarıda onaltı elektrotludur. Elektrotlar arası aralık 9,9 m'dir. Her iki tip fırın da tek fazlı elektrik devreleri ile birbirine bağlanmaktadır (Addemir vd., 1995).

Fırına kok ve sinter karışımı bir ön ısıtıcıdan geçirildikten sonra 750°C'de verilmektedir. Fırının ısıtılmasında, çinko kondansöründen sonra kazanılan baca gazından yararlanılmaktadır. Isıtılmış şarj "döner dağıtıcı" yardımı ile fırın içine yayılarak dağıtılmaktadır. Reaksiyona giren karışım fırının tabanından katı atık olarak alınmaktadır. Taban ve üst elektrotlar arası mesafenin yaklaşık 1/3'ü kadar mesafeden, üst elektrotların altından 875°C'de, % 49 Zn ve % 55 CO içeren baca gazları, çinko buharını yoğunlaştırarak sıvı çinko üretmek üzere fırın dışına alınır. Çinkonun yoğunlaştırılmasında kullanılan kondansör U şeklinde olup içi SiC ile döşenmiştir. Kondansör içinde buhar fazındaki çinkoyu sıvılaştırmak için 500-550°C'de 45 ton sıvı çinko bırakılır ve kondansör içinde 70 ton kadar

sıvı çinko biriktirildikten sonra, kondansör dışına alınır. Kondansörde sıvı çinkonun sıcaklığının $500-550^{\circ}\text{C}$ 'de tutulması kondansörün çevresinin su buharıyla soğutulması ile sağlanır (Addemir vd., 1995).

Bu fırınlarda bir ton çinko üretimi için 3300 kWh enerji kullanılmaktadır. Kondansörde çinko kurtarma randımanı % 90-95 arasındadır (Addemir vd., 1995).

Sterling Prosesinde yatay ark fırını kullanılır (Şekil 5.8). Şarj olarak waelz oksit, kok ve curuf yapıcılarının karışımı kullanılmaktadır. Enerji dengeleri açısından şarj, fırına verilmeden önce döner fırında ısıtılmaktadır. Şarj yan ve arka duvarlarda bulunan yuvalar vasıtasıyla verilir. Elektrodlar bu yuvalardan daldırılır ve ark curuf tabakasının tam üzerine çarpar. Demir, kurşun ve bakır oksitler indirgenip, curuf tabakası üzerinden ergiyik alaşım olarak toplanırken, fırından çıkan çinko buharları sıçramalı kondensör de soğutulur Bu prosesin çinko kazanma verimi % 98'dir (Habashi, 1986; Addemir vd., 1995).



Şekil 5.8 Sterling Prosesinin akım şeması (Habashi, 1986)

Sterling prosesinin geniş anlamda endüstriyel uygulamasının olmamasının nedenlerinden biri de çok fazla elektrik enerjisi tüketmesidir (Rosenqvist, 1988).

5.5 Diğer Prosesler

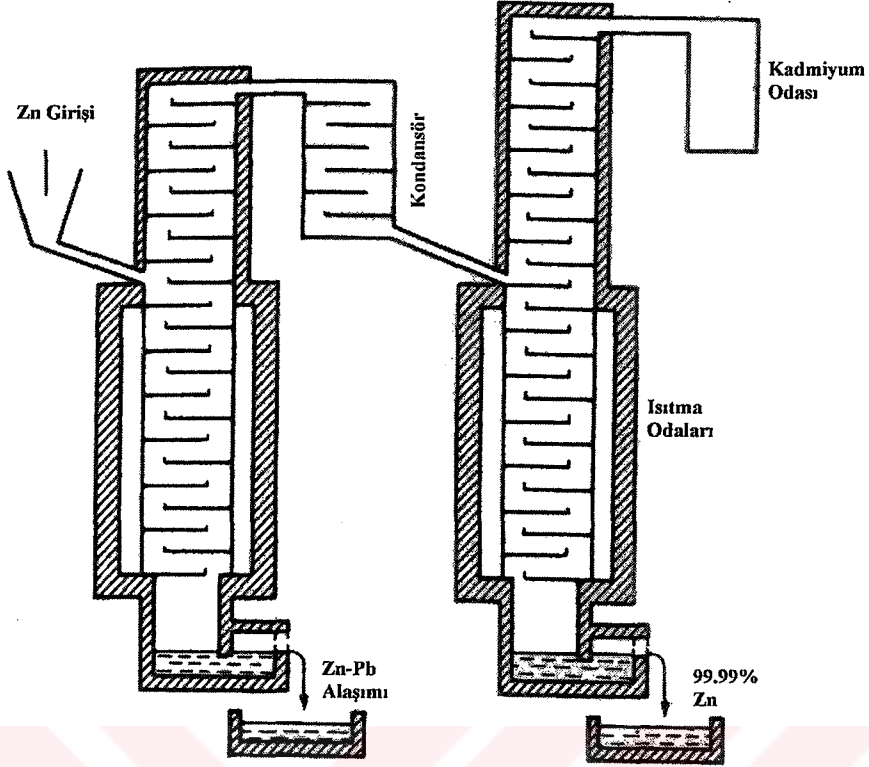
Az miktarda çinko içeren düşük tenörlü cevherler, atıklar ve curuflar fuming (gazlaştırma) adı verilen proses tarafından işlenir. Bu proseste, katı ya da ergimiş haldeki hammadde, ZnO 'i metalik çinkoya redüklemek için CO atmosferinde yüksek sıcaklıklara ısıtılır. Bu metalik çinko, buharlaşır ve son derece küçük parçacıklar hâlinde gaz akışındaki CO_2 tarafından

hemen ZnO şekline oksitlenip toz toplama sistemlerinde fume (gaz) olarak geri kazanılır. Katı hammadde genellikle döner fırında (Waelz Prosesi) işlenir. Örneğin kurşun yüksek fırınından gelen ergimiş curuf, bir tarafından hava ile beraber toz halindeki kömür üflenene tüyerlere sahip küçük düşey fırında işlenmektedir. Kömürün yanmasıyla oluşan karbonmonoksit, redükleyici olarak etki yapar. Kadmiyum, indiyum, talyum ve germanyumun oksitleri genellikle şarjdaki çinko ile birlikte aynı zamanda metallere indirgenir ve buharlaştırılır. Ayrıca, metal buharları gaz biçimine geri oksitlenir. Hammadde içindeki sülfürler ise yoğunlaştırılarak, gaz toplama sistemlerinde geri kazanılır (Habashi, 1986).

5.6 Distilasyon Yoluyla Çinkonun Saflaştırılması

Retort ve yüksek fırınlardan gelen ham çinko, ana empüriteler olarak, kurşun ve kadmiyum içerir. Kadmiyum çinkodan daha fazla uçucudur, kurşun ise çinkoya göre daha az uçudur. Bu yüzden yatay retort prosesinde, damıtılan çinkonun ilk kısmı, şarjdaki kadmiyumun büyük bir kısmını içerirken, son kısmında % 1-2 kurşun içerir. Ayrıca, çinko az miktarda demir ve arsenik içerebilir. Bu kalitedeki çinko ISP prosesinden elde edilen çinko ile benzer kalitededir. Üretilmiş bu çinko, galvanizleme ve pirinç yapımı gibi bir çok özel kullanım için tamamen uygundur. Buna karşın, özel çinko alaşımları için daha yüksek saflıkta çinko gereklidir. Bu ise distilasyon yoluyla çinkonun saflaştırılmasıyla elde edilir.

Distilasyon, genellikle iki geri dönüşüm ünitesiyle elde edilir. Bu prosesin çalışma prensibi Şekil 5.9'da gösterilmektedir. Sütunlar, silisyum karbür plakaların ya da tablaların üst üste konularak eklenmesiyle yapılmıştır. Ayrıca sütun duvarlarında da silisyum karbür kullanılmıştır. Sütunun üst yarısı dıştan ısıtılırken, alt yarısı çok iyi yalıtılmıştır. Saf olmayan çinko ilk sütunun ortasından verilir. Bu kirli çinkonun sütunun alt kısmı boyunca akışı süresince çinko ve kadmiyum buharlaşır ve ergiyik kurşunca zengin hale gelir. Buhar üst kısma çıkar ki burada daha ileri saflaştırma yer alır. Buna karşın, daha öncede belirtildiği gibi, buhar fazından kurşunun % 100 eliminasyonu mümkün değildir. Birinci sütunda buhar yoğunlaştırılır ve ikinci sütuna gönderilir. Burada sıcaklık oldukça düşüktür ve kadmiyum ayrılırken, sıvı durumda bulunan çinko, taşan buharın kondensasyonu yoluyla geri kazanılır. Birinci sütundan kurşunca zengin ergiyik alınırken, ikinci sütunun alt kısmından yaklaşık %99,99 saflıkta çinko geri kazanılır (Rosenqvist, 1988).



Şekil 5.9 Çinkonun saflaştırılması için çift destilasyon sütunu

Distilasyon yoluyla çinkonun saflaştırılması ısı harcanan bir prosestir. Bu proses yüksek saflıktaki çinko için yakıtın ucuz olduğu yerlerde ekonomiktir. Buna karşın, elektrolitik prosesle yüksek saflıkta çinko elde etme yöntemi daha yaygındır (Rosenqvist, 1988).

5.6.1 Distilasyon Kayıpları

Genellikle fırına şarj edilen harman içindeki çinkonun ancak % 65-70'i distile olup, kondansatörlerde metalik halde toplanabilmektedir. Geri kalan kısım, çinko tozu, kondansatörlerin uçlarına takılan "uzatma borularında" toplanır. Aynı şekilde, mufların nispeten soğuk olup, ön kısımlarında distile olmayan şarj, toplam çinkonun % 10'una yakındır. Benzer şekilde, kondansatörlerde kalan atıkların da yeniden distile edilip kazanılması gerekir. A.B.D'de bu atıklar, bacaya yakın olan retortlara şarj edilir. Diğer işletmelerde bunlar, kendi başlarına ayrı retortlara şarj edildikleri gibi kalsineye karıştırılarak da kullanılırlar.

Çalışma koşulları optimize edildiğinde, sinter içinde bulunan çinkonun distilasyon randımanı % 90'ın üzerindedir. Bu randımana, uzatma borularında yakalanan çinko oksit ve distilasyon atıklarının yeniden işlenmesiyle elde edilecek metal dahil değildir (Kahvecioğlu, 2002).

6. ÇEŞİTLİ ATIKLARDAN ÇİNKO KAZANIMI ÇALIŞMALARI

Galvanizleme prosesleri süresince ergimiş çinko banyosunun yüzeyinde çinko külü, bacada ise baca tozları birikir. Bu atıklar %80'den fazla çinko içermektedir. Çinko külü galvaniz banyosunun yüzeyinde oluşur ve genellikle, manuel olarak yüzeyden sıyrılır. Bu külün kimyasal bileşimi, çinko oksit ve metalik çinko halinde toplam % 70-96 oranında çinko içermektedir. Çinko, ayrıca baca tozlarında da toplanır ki bu hem oksijen hem de elektrik fırını ile çelik üretim işlemlerinde, özellikle galvanizlenmiş çelik hurdasının işlenmesinden ortaya çıkmaktadır. Çinko katodun ergitilmesi sürecinde oluşan çinko artığı ya da curuf da önemli bir ikincil çinko kaynağıdır.

Galvanizleme banyosundaki çinko külü, metalik çinkodan ayrılması için çeşitli yöntemlerle işlenmiştir. Barakat (2003) tarafından bildirildiğine göre, Mukerjee, banyodaki külü karıştırarak yaklaşık % 15 yeniden kazanılabilir çinko içeriğini geri kazanmıştır. % 14 talaş ilavesiyle geri kazanım % 55'e yükseltilmiştir. Çinko külü devrilebilir bir hazne fırın ya da 700°C'de reverber fırını kullanılarak termal olarak işlenebilmektedir. Geri kazanım metalik çinkonun yaklaşık % 50'sidir. Fagg ve Rutherford ise galvanizleme banyosundaki çinko külünü işlemek için silindir metot geliştirmiştir. Bu metotta kül, her iki ucu açık çelik silindire taşınır, banyonun bir köşesine desteklenir. Yeterli kül taşındığında, silindir ergimiş çinkonun yüzeyinin altında karıştırılır. Geri kazanım verimi küldeki metalik çinkonun % 80'idir. Rabah ve Elsayed (1995), Koros, (1996) gibi amonyum-klorür flaksı kullanarak pirometalurjik prosesin verimini ve performansını etkileyen faktörleri incelemişlerdir. 600°C sıcaklıkta, %10 flaks kullanıldığında, +1,25mm ve -0,4mm +0,315mm partikül boyut çapına sahip çinko külü için geri kazanım verimi yaklaşık % 89 ve % 63'dür. Çinko atığından çinkonun geri kazanımı için farklı metotlardan bahsedilmektedir. Barakat'ın (2003) belirttiğine göre Rutherford, boşaltma filtrasyon olarak adlandırılan prosesi incelemiştir. Ergitme potasının üstüne filtre plakası eklemiştir. Bu yöntemle, 600°C'de 37 dakika uygulanarak değerlendirilebilir çinkonun % 75'ini geri kazanmışlardır. Geri kalan demir ise % 0,78'dir. Haartmann basınçlı filtrasyon olarak adlandırılan metottan bahsetmektedir. Bu metotta curuf (dross) yarı ergiyik duruma ısıtılır ve yaklaşık 360 kPa hava basıncı altında, önısıtılmış filtreye transfer edilir. Curuf yüksek verim elde edilerek 470-600°C'de, eğimli ocakta ısıtılarak işlenebilmektedir (Barakat, 2003).

Barakat (2003), hem kül hem de baca tozu numunelerinden çinkonun pirometalurjik geri kazanımını gerçekleştirmiş ve geri kazanım prosesini etkileyen sıcaklık, süre ve % flaks gibi parametreleri incelemiştir.

maksimum geri kazanım değerine 600°C'de 15 dakikadan sonra ulaşmıştır. Bu noktadan sonra sıcaklığın artırılması ile geri kazanım değerinde düşüş gözlemlenmiştir. F1, F2 ve (F1+F2) için maksimum geri kazanım değerleri sırasıyla, % 89, % 69,1 ve % 83 olarak gözlemlenmiştir.

Barakat'ın (2003), tozdan çinkonun geri kazanımı verimine amonyum klorür konsantrasyonunun etkisini de araştırmış, sıfır flaksla geri kazanım veriminin sıfır olduğunu, flaks oranına bağlı olarak geri kazanım veriminin artmaya başladığını ve % 20 amonyum klorür içeriğinde maksimum değerine (% 70,6) ulaştığını gözlemlenmiştir. Daha fazla flaks ilavesinin ise, geri kazanım veriminin azalmasına neden olduğunu saptamıştır.

% 20 amonyum klorür flaks kullanılarak, maksimum geri kazanım verimine 600°C'de 30 dakikada ulaşılmıştır.

Kahvecioğlu vd., (2003) pirinç külünden çinkonun karbotermal olarak geri kazanımı üzerine deneysel bir çalışma yapmışlardır. Yaptıkları bu çalışmanın amacı, gaz fazında ZnO ve/veya metal biçiminde Zn'yu toplamaktır.

Deneylerde, % 59,67 Zn içeren pirinç külünü sıcaklık kontrollü tüp fırınında karbotermal redüksiyona tabi tutmuşlardır. Sıcaklığı 950-1250°C, süreyi 15-180 dakika arasında değiştirilmiştir.

Pirinç külünden çinkonun geri kazanımı üzerine zaman ve sıcaklığın etkilerinin araştırıldığı bu çalışmada 950, 1000, 1100 ve 1250°C sıcaklıklarda redüksiyon süresince atıklarda Zn konsantrasyonunun zamanla değişimlerini gözlemlenmişler. Yapılan deneyler sonucunda, reaksiyon zamanı ve sıcaklığının artmasıyla beraber atıktaki çinko konsantrasyonunun azaldığını, sıcaklığın etkisinin özellikle 1000-1100°C arasındaki sıcaklıklarda daha belirgin olduğunu gözlemlenmişler.

Çalışmanın sonucunda araştırmacılar, zaman ve sıcaklık arttıkça çinkonun geri kazanımının arttığını, 1100°C ve 120 dakikadaki prosesin çinkonun geri kazanımı için yeterli olduğunu, çinko kondense fazda metalik çinko ve çinko oksit olarak toplandığını, atıkların sinterlenmesi metal-curuf ayrışmasını engellediğini ve çinkonun kazanım hızını düşürdüğü sinter oluşumunu azaltmak için flaks katkı maddeleri gelecek çalışmalarda incelebileceği sonucuna varmışlardır.

Deneysel sonuçların kinetik analizine göre başlangıçta reaksiyon kimyasal kontrollü iken sinterlenmiş yapının gelişimi reaksiyon mekanizmasının difüzyon kontrolüne dönüşümüne

neden olmuştur.

McKewan (1975), metalurjik atıklardan, karbon flotasyon metoduyla hem pirinç hem de çinkonun geri kazanımı üzerine bir proses geliştirmiştir. Bu prosese göre, hem pirinç hem de çinkonun geri kazanılabileceği metalurjik atık örnekleri şunlardır: Pirinç ergiticilerden gelen yaklaşık % 15 metalik pirinç ve % 85 çinko oksit olarak çinko içeren curuf, pirinç ergitme fırınlarından gelen köpükler, bunlar yaklaşık olarak % 50 metalik pirinç ve % 50 çinko oksit olarak çinko içeren curuftur ve konsantre pirinç tesislerinden çıkan maden atıkları ki bu atıklar, % 1,5 metalik pirinç ile beraber geri kalanı çinko oksit biçiminde % 35 çinko içeren curuf artığından oluşmaktadır.

McKewan'ın (1975), bu metodu, fırına atığın şarjından oluşmaktadır ve böyle bir fırında atık akıcı bir curuf oluşturmak amacıyla yaklaşık 1250°C'ye ısıtılır, bu curuf içersinde bulunan bakır, pirinç gibi metalik kısımlar curuftan ayrılarak fırının alt bölgesine doğru çöker. Daha sonra curuf tabakasının altında metal tabakası oluşacaktır. Curufun üzerinde yüzen karbon redükleyici, curufta çinko oksidi redükleyecek, çinko buharı ve karbon monoksit gazı oluşacaktır. Çinko buharı içeren fırın gazları, uygun bölmelerden geçerek fırından çıkar. Daha sonra, çinko buharı çinko metaline kondense edilir. Şarj karışımı periyodik olarak curuf banyosunun üzerine eklenmiş, seçilen zaman aralıklarında curuf ve metal fırından ayrı ayrı alınmıştır. İlk ağız bölümünden geçerek fırından çıkan çinko buharı geri alınır, curuf fırının ikinci ağız kısmından alınır, üçüncü ağız kısmından ise ergimiş pirinç alınır. Böylece fırında sürekli olarak çinko buharı oluşturulur ve fırından ayrılır.

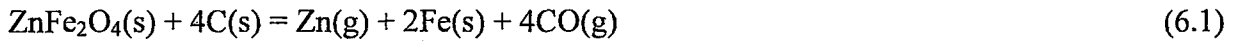
Belirli koşullar altında flaksın artığa ilavesi gereksiz olmasına karşın, flaks ilavesi curufun akışkanlığına yardımcı olur. Kireç, silika, hurda cam, boraks, rasorit ve kolemanitin herhangi birinden oluşan flaks ilave edilir. Karbon redükleyici, metalurjik kok, petrol koku, yağlı kömür, antrasit kömürü ve petrolden herhangi biri olabilir (McKewan, 1975).

Çelik üretimi süresince elektrik ark fırını tozları meydana gelir. Bu tozda çinko, kurşun, kadmiyum ve nikel gibi zehirli metaller bulunur. EAF tozunun içindeki çinko miktarı % 20 civarındadır. Bu çinkonun % 20-50'si çinko ferrit kalan kısmı çinko oksitten oluşmaktadır. Bu nedenle, çinko ferrit ve çinko oksidin karbotermik redüksiyonu, tozun redüksiyon prosesi süresince eş zamanlı olarak meydana gelir. Karbotermik redüksiyonlar pirometalurjik işleme metotlarında ana reaksiyonlardır. Zn ve Pb bu metot tarafından geri kazanılabilmektedir. Diğer yandan, yan ürün, curuf, yapı malzemesi olarak kullanılabilmektedir. EAF tozunun karbotermik redüksiyonu ile ilgili konular üzerine birçok çalışma mevcuttur (Lee vd., 2001).

Lee vd., (2001), çinko ferritin karbotermik redüksiyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, inert gaz akışında, karbon karası tozuyla beraber çinko ferritin reaksiyonunu incelemişlerdir. Çinko ferrit ve karbon arasındaki reaksiyonun hızına etkiyen argon akış hızı, numune yüksekliği, sıcaklık, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ molar oranı, karbon topaklaşma boyutu ve ilk hacim yoğunluğu gibi faktörleri incelemişlerdir.

Araştırmacılar deneylerinde, minimum %99,995 saflıkta argon, %99,9 saflıkta çinko oksit ve demir oksit kullanmışlardır. Karbon kaynağı olarak ise karbon karası kullanmışlardır. Laboratuvar ortamlarında ürettikleri çinko ferriti karbotermik redüksiyon için kullanmışlardır.

Araştırmacılar, deneyler sonucunda, çinko ferritin karbotermik redüksiyonun toplam reaksiyon mekanizması aşağıdaki şekilde saptamışlar ;



Reaksiyonun FeO yada C açığa çıktığında durduğunu belirlemişlerdir.

Başlangıçta, ZnFe_2O_4 'in , ZnO ve Fe_2O_3 'e ayrıştığını ve ZnO ve Fe_2O_3 'nin karbotermal redüksiyonları eş zamanlı olarak ilerlediğini, başlangıçta, çinko buharının oluşması, ZnFe_2O_4 içeren taneleri gözenekli yaptığını ve bu, yüzey alanında, gözenek hacminde ve gözenek çapında artış meydana getirdiğini gözlemlemişlerdir. Bütün reaksiyonların hızı, argon akış hızının ya da reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla artırılabilirliğini, ayrıca, reaksiyon hızı, numune yüksekliğinin, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ molar oranının, karbon topaklarının boyutunun artırılabilirliğini gözlemlemişlerdir.

Sakamoto (1995), çimento ya da ince taneli kokla karıştırılmış ve pelet ya da briket olarak topaklaştırılmış tozları işlemek için bir metot geliştirmiştir. Elektrik ark fırını (EAF) tozlarından çinkonun geri işlenmesinde vakum ısıtmalı redüksiyon (VHR) kullanmıştır. Bu proses, vakum ısıtma atmosferi altında metalik çinkonun ayrılmasını ve demir içeren atıklardan (Fe, FeO) çinkonun geri kazanımını ve metalik forma dönüştürülmesini kapsar. Beckmann ve Siebenhofer (1977, 1985), tozları inert katkı malzemeleriyle karıştırır ve yumuşak yapışkan kömüründen oluşan bağlayıcı ile briketler. Bu briketler, çinkonun geri kazanımıyla bağlantılı olarak, kurşun ve çinko oksidin redüksiyonu için 700°C 'nin üzerine ısıtılır ki bunun sayesinde uçucu çinko buharı yoğunlaştırılır.

Arısoy (1997), Elektrik Ark Fırını Baca Tozlarının pirometalurjik değerlendirmesi üzerine yaptığı deneysel çalışmada, toz halindeki EAF baca tozlarının içerdiği çinko, kurşun ve kadmiyumun, oksit karışımı olarak, demir oksitlerin ise metalik demir olarak geri kazanılması

amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, redükleyici karbon olarak ağırlıkça %20 ve %25 metalurjik kok tozu, %0.6 ve %1 bentonit ve yeterli nem (%8 ve %10) ilavesiyle hazırladığı peletleri, döner fırında 800°C, 900°C, 1000°C ve 1100°C sıcaklıklarda, 3 saat süre ile redüklemiştir. Redüksiyon zaman aralığını 1/2 saat, 1 saat, 2 saat ve 3 saat olarak seçmiştir. Redüksiyon sonunda fırından alınan örnekleri tekrar oksitlenmeyecek şekilde fırından alarak soğutmuş ve örneklerin kimyasal analizlerini yaparak peletlerin içerdiği çinko miktarlarını belirlemiştir.

Deneyler sonucunda peletlerin içerdiği Zn miktarlarının artan sıcaklık ve redüksiyon sürelerine bağlı olarak azalmakta olduğunu gözlemlemiştir. İlave kok oranının % 25 ve deney sıcaklığının 1100°C olduğu koşullarda, deneyin 1.saatinde Zn miktarı, diğer koşullarda elde edilen Zn miktarlarına göre en düşük değer olan % 2,55'e ulaşmış olduğunu saptamıştır.

Donald ve Pickles (1996), EAF baca tozunun inert atmosferde katı elektrolitik demir tozuyla redüksiyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışma, redükleyici etmen olarak karbona alternatif bir redükleyici katı ya da sıvı demirle, çinko oksidin metalotermik redüksiyonunu kapsamaktadır.

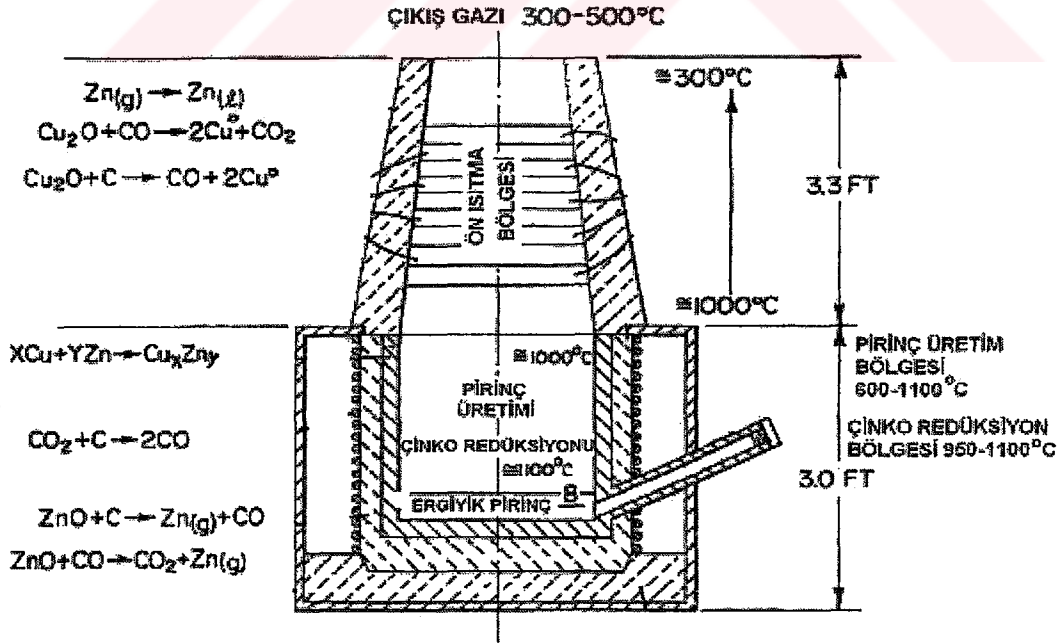
Bu çalışmada, EAF tozunun inert atmosferde katı elektrolitik demir tozuyla reaksiyonu çalışılmış, redüksiyon hızı üzerine briket boyutlarının, sıcaklık, reaktantların oranı, demir partiküllerinin boyutunun, argon akış hızının, briketleme basıncının ve kireç, zirkon oksit ve sodyum klorür ilavelerinin etkisi termogravimetrik teknik kullanılarak araştırmışlardır.

EAF tozunun demirle redüksiyonunda kullanılan hammaddeler, EAF tozu, elektrolitik demir tozu, demir talaşı, kalsiyum oksit, sodyum klorür ve zirkonyum oksittir. Deneylerde ticari saflıktaki argon, inert atmosferi sağlamak amacıyla kullanmışlardır.

EAF tozundaki çinko oksitin demirle redüksiyonu incelendiğinde 950°C'de ve 6 saat sonunda maksimum % 87 çinko uzaklaştırmasını sağlamışlardır. Araştırmacılar, EAF tozunun reaksiyonunun, sıcaklığın artmasıyla, demir ilavelerinin artırılmasıyla, demir partikül boyutunun azaltılmasıyla ve boy/çap oranının (l/d) 1'in altında olmasıyla arttığını gözlemlemişlerdir. Az miktarda demir içeren EAF tozu briketleri, 1000°C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta sinterlendiğini, kireç ve zirkonyum oksit ilavelerinin, EAF tozunun sıvılaşma sıcaklığını arttırarak sinterlemeyi engellediğini ve bundan dolayı da, bu ilavelerin üçünün de sinterleme miktarını azaltıp briketlerin içinde çinkonun kısmi basıncını azaltarak reaksiyonu ilerlettiğini gözlemlemişlerdir.

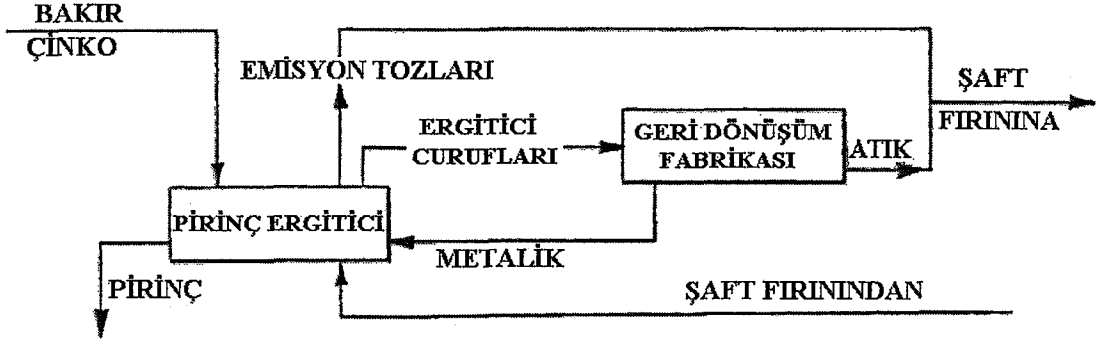
Kim (1978), pirinç fabrikalarının fırınlarından çıkan tozlar gibi önemli miktarda çinko oksit içeren atıklardan, pirinç üretmek amacıyla pirometalurjik proses geliştirmiştir. Bu prosesin diğer amacı ise, pirinç üretiminde, metal geri kazanımını arttırmaktır.

Bu proseste, pirinç fabrikalarının fırın emisyonlarından çıkan tozlar gibi önemli miktarda çinko oksit içeren atıklar, karışımdaki çinko/bakır ağırlık oranının 0,66'ın altında olacak şekilde hurda bakır gibi, bakır içeren atıklarla karıştırılır. Karışıma daha sonra karbon ilave edilir. Karışım, Şekil 6.2'de gösterilen tip şaft fırınının üst bölgesinden şarj edilir. Karışım, fırının daha alt bölgelerinden yükselen sıcak buharlar vasıtasıyla yaklaşık 300-1000°C arasındaki sıcaklığa ön ısıtılır. Daha sonra bu karışım, fırının daha yüksek sıcaklığa sahip, pirinç üretim bölgesine iner. Pirinç üretim bölgesinde, bakır metali ve bakır-çinko alaşımları, çinko buharı için katkı malzemesi toplayıcı olarak görev yapar ve pirinç üretimi başlar. Pirinç içeren bu karışım daha yüksek sıcaklıktaki çinko redüksiyon bölgesine iner. Bu bölgede, karışımdaki, çinko oksit karbon ya da karbonmonoksit tarafından redüklenir. Üretilen çinko buharları ve karbon oksitler şarja doğru ters olarak yükselir. Pirinç üretim bölgesinde bakır ile alaşımlanmayan çinko buharı fırının daha düşük ısıli üst kısmından ön ısıtılmış karışımın yanında kondense edilir ve tekrar şarja katılır. Sıvı pirinç ve/veya curuf, aralıklı olarak ya da sürekli olarak fırının alt kısmında oluşan pirinç deposundan uzaklaştırılır. Şekil 6.2'de prosesin uygulamasında kullanılan şaft fırınının enine kesiti gösterilmektedir.



Şekil 6.2 Prosesin uygulamasında kullanılan şaft fırınının enine kesiti (Kim,1978)

Bu tip bir prosesin işlem akım şeması Şekil 6.3'te gösterilmektedir. Şekil 6.3'te gösterildiği gibi bu prosesle beraber, pirinç ergiticiden gelen emisyon tozları ve geri dönüşüm inceleri, pirinç öğütmenin verimini geliştirmek için şaft fırınında işleme tabi tutulabilmektedir.



Şekil 6.3 Bu proseste kullanılan (işlenilen) emisyon tozlarının ve zerrelerinin kaynaklarının akım şeması (Kim,1978)

7. SOĞUK BAĞLI PELET ÜRETİMİ VE GERİ KAZANIM ÇALIŞMALARI

Soğuk bağlı aglomerasyon, ince boyutlu demir oksit içerikli tozların; kireç, çimento klinkeri ve curuf tipindeki uygun bağlayıcı ve yeterli nem miktarı ile tambur, disk veya kesik koni gibi özel cihazlarda belirli boyutlarda yaş peletler haline getirilmesi ve ardından düşük sıcaklıklarda mukavemet kazandırılması amacıyla bekletilmesi/yaşlandırılmasıdır. Soğuk bağlı aglomerasyonu geleneksel aglomerasyon yöntemlerinden ayıran önemli özellikler yaş pelet üretiminde kullanılan bağlayıcıların türü ve yaş peletlere mukavemet kazandırma (yaşlandırma) işleminin düşük derecelerde veya atmosferik ortamda gerçekleştirilmesidir. Genelde mukavemet kazandırma işlemi doğal, hızlandırılmış ve buharlı ortamlarda yaşlandırmayla gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemlerde geleneksel aglomerasyondaki pişirme kademesinin ortadan kaldırılmasıyla enerji tüketimi ve çevre kirlenmesi azaltılmıştır (Çamcı,1998).

Doğal ortamda yaşlandırmada, nemli ve 20-30°C'deki atmosferik şartlarda uzun süreler (20-30 gün) bekletmenin sonunda yaş peletler nihai mukavemetlerine ulaşmaktadır. Hızlandırarak yaşlandırmada, nemli ve 80-200°C'deki düşük sıcaklıktaki şartlarda bir kaç saat süreyle bekletmenin sonunda yaş peletler nihai mukavemetlerine ulaşmaktadır. Buharla yaşlandırmada ise, otoklavda düşük sıcaklıklarda (200-220°C) ve buhar ortamındaki düşük basınçlarda gerçekleştirilmektedir. İşlem esnasında buharın homojen olarak dağılımı temin edilerek bölgesel şokların oluşması önlenmelidir. Hidrotermal reaksiyonlar çok hızlı gerçekleştiğinden yaşlandırma işlemi iki aşamalı olarak gerçekleştirilmektedir. İlk aşamada sıcaklık artırılmakta ikinci aşamada ise sıcaklık azaltılmaktadır.

İnce boyutlu demir cevheri veya konsantrenin ve tesislerden ortaya çıkan atıkların soğuk bağlı aglomerasyonu için bir çok bağlayıcı türü denenmiş ve bunlardan bazıları A.B.D. Patent Ofisinden patent almıştır. Bu bağlayıcılar; katran, petrol üretimi atıkları, çimento klinkeri, portland çimentosu, kireç, magnezyum oksit, moloz, mum, yapıştırıcı, sabun çözeltileri, nişasta, dekstrin, kağıt üretimi atıkları (sülfat likörü), sodyum silikat, sodyum ve potasyum hidroksit, karbonat, klorürler ve sülfatlar, bentonit, kil, deniz bitkileri ve bazı ucuz plastiklerdir. Bu bağlayıcıların kullanıldığı yöntemlerde mukavemet kazandırma işlemleri düşük sıcaklıkta veya atmosferik şartlarda gerçekleştirilmesine rağmen bu yöntemlerin en büyük dezavantajı bağlayıcıların bir çoğunun organik olmasından dolayı yanabilir ve/veya çözünabilir olmasıdır. Bu sebepten kireç, çimento, çimento klinkeri ve curuf tipindeki bağlayıcıların kullanıldığı yöntemlerin dışındaki yöntemler ince boyutlu demir cevheri veya konsantrenin ve tesislerden ortaya çıkan atıkların ticari ölçekli aglomerasyonunda geçerlilik

kazanamamıştır (Güngör,1977; Hassler ve Kihlstedt, 1977; Çamcı, 1998).

Demir cevheri tozlarından yararlanmak amacıyla geliştirilen soğuk bağlı peletleme prosesleri, yaklaşık % 10 ya da daha fazla çimentolu bağlayıcı gerektirmektedir. Peletleme maliyetinin ve peletin gang içeriğinin azaltılması, bağlayıcı miktarının azaltılmasına bağlıdır. Bağlayıcı miktarının azaltılması amacıyla Dutta vd., (1997), çimento klinkerin tek başına veya farklı yapıdaki silika ile karıştırarak demir cevheri tozlarının peletleme özelliklerini araştırmışlardır. Uygun kimyasal özellikleri ve tane boyutlarıyla, Portland çimento klinkeri/çimento'dan oluşan, yaklaşık % 4-6 bağlayıcıyı, tek başına ya da silika tozları ile karıştırarak, kullanmışlar ve 100-200 kg/pelet basma mukavemetli peletler elde etmişlerdir. Bağlayıcı gereksiniminin, bağlayıcının yüzey alanının artırılmasıyla yaklaşık % 4 azaltılabileceğini gözlemlemişlerdir.

Sinh ve Björkman (2001), yüksek fırın için şarj malzemesi olarak demir-çelik fabrikaları yan ürünlerinin çimento bağlı briketleri üzerine deneysel bir çalışma yapmışlardır. Bu proseste, uygun bağlayıcı kullanılarak, değişik çelik fabrikalarının yan ürünleri ve karışımı oluşturan diğer gerekli maddeleri, fırına şarj için uygun biçimde peletlemişlerdir. Araştırmacıların bu çalışmasının amacı, soğuk bağlı peletlerin oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklık redüksiyonuna tabi tutulduğunda özelliklerinin anlaşılmasıdır. Peletlerin özellikleri üzerine değişik proses parametrelerinin etkisini araştırmışlardır.

Soğuk bağlı briketlerin redüksiyonuna sıcaklığın etkisini araştırdıklarında, briketlerin redüksiyon hızının 950°C'ye kadar sıcaklık artıkcı arttığını, 950°C'nin üzerinde sıcaklığın redüksiyon hızına bir etkisi olmadığını gözlemlemişlerdir.

Soğuk bağlı briketlerin redüksiyonuna çimento içeriğinin etkisi, çimentosuz briketler yapıldığında, briketlerde şişme eğilimleri olmadığından redüksiyonun hızında en düşük olduğunu, ilk 120 dakika içinde, çimento içeriğinin hemen hemen hiç etkisinin olmadığını ancak 120 dakikadan sonra, çimento içeriğinin artmasıyla redüksiyon hızının birazcık yavaşladığını gözlemlemişlerdir. Bunu da $(Ca, Fe, Mg)_2SiO_4$ oluşumuna bağlamaktadırlar.

Çimento bağlı briketlerin mukavemetine sıcaklığın etkisini araştırdıklarında briketlerin mukavemetinin, 700°C'e kadar sıcaklıkla beraber etkili olarak düştüğünü, mukavemetteki bu düşüşün de, redüklenmiş briketlerin durumunda ısıtılmış briketlerin durumdan daha fazla olduğunu gözlemlemişlerdir. Mukavemetteki bu düşüş, demir oksitlerin faz dönüşümlerinden ve bağlayıcı fazın parçalanmasından kaynaklanan etkilerin birleşmesine bağlamaktadırlar.

Çimento bağlı briketlerin mukavemetine redüksiyonun derecesinin etkisini araştırdıklarında,

redüksiyonun derecesindeki artışla (>%10) beraber briketler hızla mukavemetlerini kaybettiğini, daha ileri artış durumunda, mukavemetin, biriketlerde şişme eğilimi olmadığından redüksiyonun derecesinden etkilendiği sonucuna varmışlardır.

Çimento bağlı briketlerin mukavemetine çimento içeriğinin etkisini araştırdıklarında, briketlerin mukavemetinin (yaşlandırmış azot ortamında ısıtılmış ve redüklenmiş) çimento içeriğindeki artışla beraber doğrusal olarak arttığını gözlemlemişler.

Yüksek fırınlar için şarj malzemesi olarak demir-çelik fabrikalarında oluşan demirce zengin yan ürünlerin çimento bağlı aglomerasyonlarının kullanılması oldukça yaygın hale gelmektedir. Sinh ve Björkman (2004), belirli koşullar altında ince pelet tozlarını içeren briketlerin, redükleyici etmen olarak karbon monoksit kullanıldığında ve 900-1000°C'de redüklendiğinde, şişme eğilimlerini incelemişlerdir. Söz konusu şişmenin briketin bileşimi, hammaddenin partikül boyutu, çimento miktarı, çimento bileşimi ve kok içeriği gibi proses parametrelerine bağlı olduğunu ve bu şişmenin aglomerat boyutuna ve hidrasyon süresine bağlı olmadığını gözlemlemişlerdir. Mikro yapıları incelediklerinde, küçük küresel demir partiküllerinin oluşması ve bu küçük küresel demir partiküllerinin birbirlerinden uzaklaşmasının şişmeye neden olduğunu gözlemlemişlerdir.

Sakatomo vd., (1995), demir-çelik fabrikalarında oluşan çinko taşıyıcı tozlardan çinkonun geri kazanımı için sıcak metalin ısınma ısısının kullanıldığı bir proses geliştirmişlerdir. Çinko taşıyan tozları çimento ve ince kokla karıştırmışlar ve pelet ya da briket haline getirmişler ve daha sonra bu peletleri, yüksek fırından boşaltılan sıcak metal içine şarj etmişlerdir. Araştırmacılar, yaptıkları deneyler sonucunda, peletlerdeki çinkonun buharlaştığını ve buharlaşmış çinkonun çinko oksit olarak toplanmış tozun içinde kondense edildiğini gözlemlemişlerdir.

Qiu vd.,(2003), organik bağlayıcı (Funa) kullanarak direkt redüksiyon için soğuk bağlı peletlerin hazırlanma teknolojileri üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmanın sonucunda, bu bağlayıcının demir cevheri konsantrelerine mükemmel bağlayıcı özellik gösterdiğini ve soğuk bağlı peletlerin hazırlanmasında çok önemli olduğu sonucuna varmışlardır. Topaklaştırma işlemi öncesinde, bağlayıcı-demir cevheri taşıyıcı konsantreleri üzerinde yapılan ön işlem, cevher partiküllerine bağlayıcının yapışmasını maksimuma çıkarmaktır.

Çamcı vd., (2002), çelik fabrikalarında oluşan katı atıklardaki demir oksitlerin redüksiyonu ve bu atıklardan sünger demir üretimi üzerine deneysel bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada,

Ereğli entegre demir çelik fabrikasından alınan katı atıklardan üretilen soğuk bağlı peletlerin redüksiyonunu, farklı redükleyici etmenler kullanarak araştırmışlardır. Bu amaçla, döner fırın kullanmışlar ve farklı redükleyici etmenlerin, C_s/Fe_t oranı, sıcaklık ve redüksiyon zamanının etkisini incelemişlerdir.

Araştırmacılar bu çalışmada, yüksek fırında ve/veya sünger demirin üretiminde direkt olarak peletlerin kullanılmasını anlamak için katı redükleyici içeren soğuk bağlı peletlerin redüksiyon davranışını incelemişler. Grafit toz kullanımıyla karşılaştırıldığında, kok tozu kullanımı ile daha yüksek redüksiyon hızlarına ulaşmışlardır. Sıcaklığın artmasıyla beraber, redüksiyon derecesinin de arttığını ve aynı redüksiyon dereceleriyle mukayese edildiğinde bu proseste aynı redüksiyon derecesine daha kısa sürede ulaşıldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca yüksek bir redüksiyon derecesine ulaşmak için sıcaklığın $1000^{\circ}C$ 'nin üzerinde olması gerekir.

Bu prosese ekonomik ve çevre açısından bakıldığında, redüksiyonun optimum zamanda ve C_s/Fe_t oranında gerçekleştirilmesi için, bu oranın yaklaşık 0,35 ya da stokiyometrik oranın 1,4 olması gerektiğini gözlemlemişlerdir.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Pirinç baca tozlarının peletlenme özelliklerinin ve yeniden değerlendirilmesinin incelenmesi amacıyla yapılan deneyler, iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda, pirinç baca tozlarından çinkonun geri kazanımı amacıyla baca tozu, iki farklı oranda kok ile peletlenmiş ve peletler, 1000, 1100 ve 1200°C sıcaklıklarda, 30, 60, 90 ve 120 dakika sürelerde redüklenmiştir. Redüksiyon sonunda kondense edilen toz ve pelet artıklarının kimyasal analizleri yapılarak çinko redüksiyon verimleri hesaplanmıştır.

Deneysel çalışmanın ikinci kısmında ise, baca tozları % 2, % 6 ve % 10 oranlarındaki bağlayıcı, kok ve yeterli miktarda nem ilavesiyle peletlenerek soğuk bağlı peletler elde edilmiştir. Bu peletlerin, değişik bekletme/yaşlandırma koşulları sonucunda mukavemetlerindeki değişimler ve redüksiyon koşulları incelenerek bağlayıcının redüksiyona etkileri belirlenmiştir.

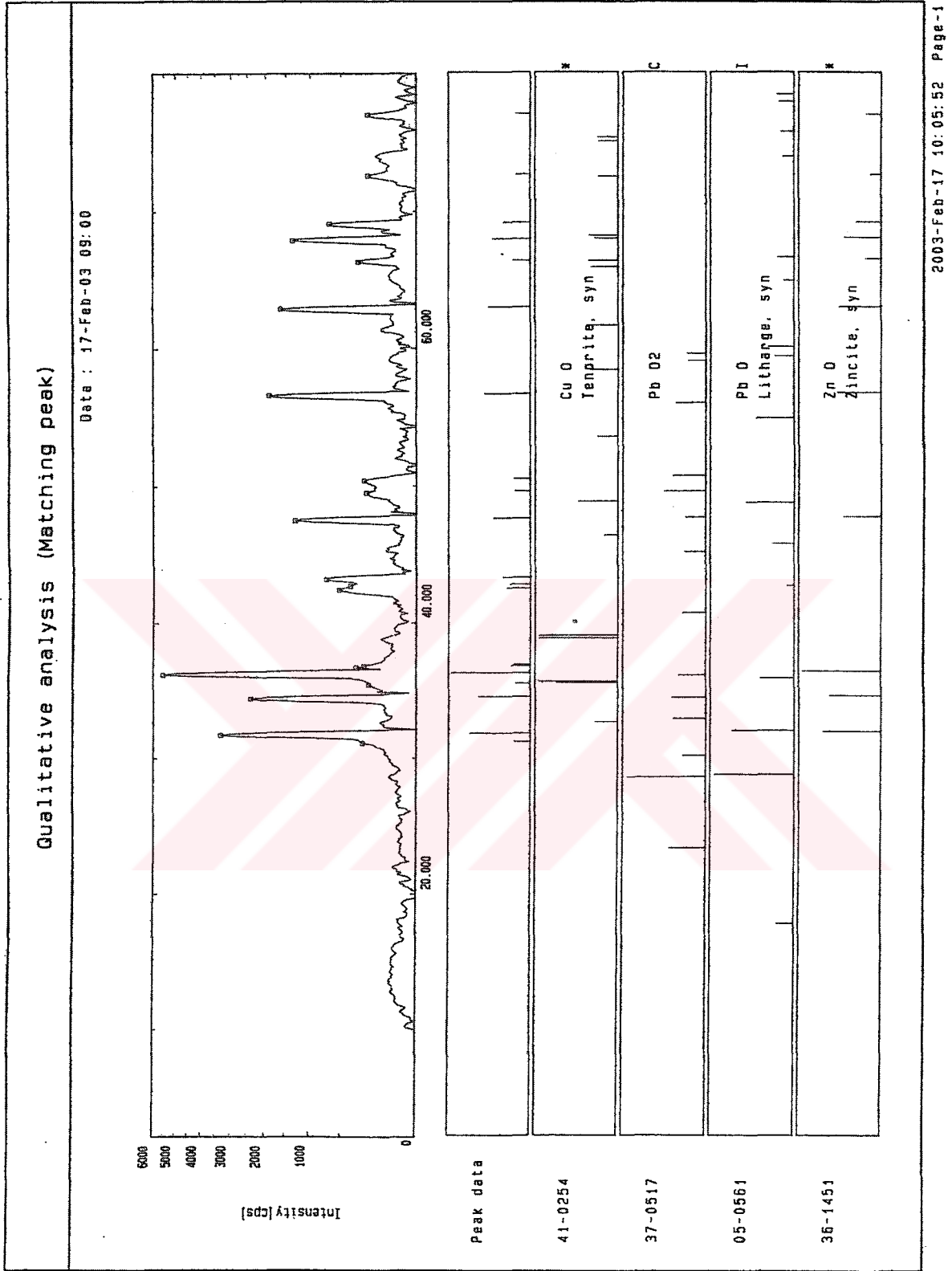
8.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Pirinç baca tozlarının peletlenme özelliklerinin ve yeniden değerlendirmesinin incelenmesi amacıyla yapılan deneylerde PİREKS Bakır Alaşımları San. ve Tic.A.Ş'den alınan pirinç baca tozları kullanılmıştır. Kullanılan baca tozunun kimyasal bileşimi Çizelge 8.1 ve X-ışınları difraksiyon paterni Şekil 8.1'de verilmiştir.

Çizelge 8.1 Deneylerde kullanılan baca tozunun kimyasal bileşimi

Element	Zn	Cu	Pb	Fe	Ni
% Ağırlık	45.85	27.67	1.78	2.22	0.37

Soğuk. bağlı pelet üretiminde bağlayıcı olarak klinker, çimento ve kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) kullanılmıştır. İlave edilen redükleyici karbon olarak metalurjik kok tozu kullanılmıştır. Çizelge 8.2'de kullanılan kokun kimyasal analizi verilmiştir.



Şekil 8.1 Baca tozunun X-ışınları difraksiyon paterni

Çizelge 8.2 Deneylerde redükleyici olarak kullanılan metalurjik kokun özellikleri

	S.karbon	Uçucu madde	Kül	S	Kalori
% Ağırlık	89.51	0.62	9.87	0.56	6970 cal/gr

Silindirik pelet hazırlanmasında Premere marka 5 tona kadar basma yapabilen silindirik peletleme cihazı kullanılmıştır. Şekil 8.2’de silindirik peletleme cihazının fotoğrafı gösterilmiştir.

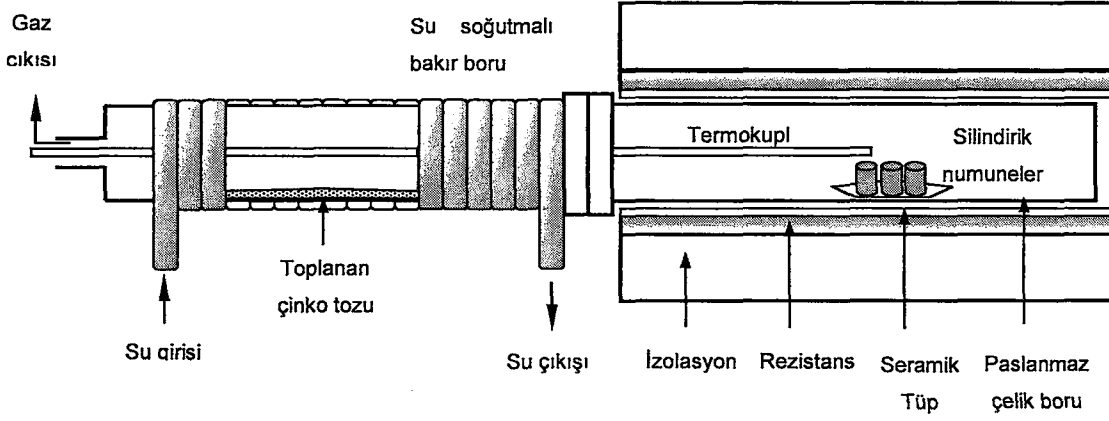


Şekil 8.2 Silindirik pelet hazırlamada kullanılan peletleme cihazı

Peletlerin basma mukavemetlerinin tespitinde Mohr&Federal marka 10 tonluk üniversal çekme-basma cihazı kullanılmıştır.

Baca tozu peletlerinden çinko ve/veya çinko oksidin geri kazanımı için laboratuvar ölçekli dizayn edilen 500 mm uzunluğunda ve 50 mm çapında elektrik dirençli seramik tüp fırın kullanılmıştır. Şekil 8.3’de tüp fırın düzeneği şematik olarak gösterilmiştir. Fırının içerisine

redüklemenin gerçekleştirildiği paslanmaz çelik boru yerleştirilmiştir. Bu paslanmaz çelik borunun ucunda bakır borudan yapılmış soğutma sistemi mevcut olup bu kısmın ucundan gaz çıkışına imkan sağlayan ve ayrıca içerisinden termokupl geçirilerek redüksiyon bölgesinin sıcaklığının ölçülmesine yardımcı olan bir delik mevcuttur.



Şekil 8.3 Geri kazanım deneylerinde kullanılan tüp fırın

Pirinç baca tozlarının kurutulması ve soğuk bağlı pelet üretiminde hızlandırılmış şartlarda yaşlandırma işlemi için Memmert marka etüv, kimyasal analizler için Solar Unicam 929 AA marka atomik absorpsiyon spektrofotometresi, ürünlerin faz analizleri için Philips marka X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır.

8.2 Deneylerin Yapılışı

Pirinç baca tozlarının yeniden değerlendirilmesi amacıyla yapılan deneylere başlamadan önce baca tozları 130°C'de 3 saat süre ile kurutulmuştur. Yapılan elek analizi sonucunda baca tozlarının %90'ının 45µm (-325 mesh) altında olduğu tespit edilmiştir. Bu boyutlar peletleme işlemi için yeterli olduğundan herhangi bir öğütme işlemi gerçekleştirilmemiştir. Kurutulan baca tozları iki farklı oranda kok ile karıştırılarak yeterli nem ilavesiyle peletlenmiştir. Birinci grup numuneler için, % 5 oranında su, stokiyometrik miktarda kok ve baca tozu içeren karışım hazırlanarak, silindirik peletleme cihazında 30 saniye süre ile 1 ton yük uygulanarak peletlenmiş, ikinci grup numuneler için ise kok miktarı % 100 arttırılarak aynı koşullarda peletler hazırlanmıştır. Hazırlanan yaş peletler daha sonra 110°C'de 2 saat süre ile etüvde kurutulmuştur. Kuru peletler, tüp fırında 1000, 1100, 1200°C sıcaklıklarda 30, 60, 90 ve 120 dakika sürelerde redüklenmiştir. Redüksiyon deneylerinde, paslanmaz çelik borunun içine, hazırlanan 3 adet pelet seramik bir kayıkçık içerisinde yerleştirilmiştir. Fırın deney sıcaklığına

ulaştığında, içinde 3 adet pelet bulunan çelik boru, fırına yerleştirilmiştir. Paslanmaz çelik boru yerleştirildikten sonra redüksiyon bölgesi deney sıcaklığına ulaştığında deney süresi başlatılmıştır. Belirlenen süreler sonunda, çelik tüp oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına gelindiğinde, çelik tüp açılarak, soğutma bölgesinde biriken kondense toz ve seramik tüp içerisinde kalan pelet artıkları tartılarak Zn ve Cu içeriklerine bakılmak üzere kimyasal analizi yapılmış ve peletlerden uzaklaşan çinko ve bakırın oranları belirlenmiştir. Kondense toz ve artık SEM ve X-ışınları ile karakterize edilmiştir.

1. ve 2. grup deneylerde elde edilen çinko uzaklaştırma oranları sonuçlarına ve 3. grup deneylerde farklı şartlarda üretilen soğuk bağlı pelet numunelerinin elde edilen mukavemet değerlerine göre, bağlayıcı kullanılan pelet numunelerinin redüksiyon özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla 3. grup numunelerle aynı şekilde hazırlanan peletler, 1100°C sıcaklıkta, 60 dakika süre ile redüklenmiştir. Redüksiyon sonucunda kondanse çinko ve artık peletlerin kimyasal analizleri yapılarak çinko ve bakır uzaklaştırma oranları tespit edilmiştir.

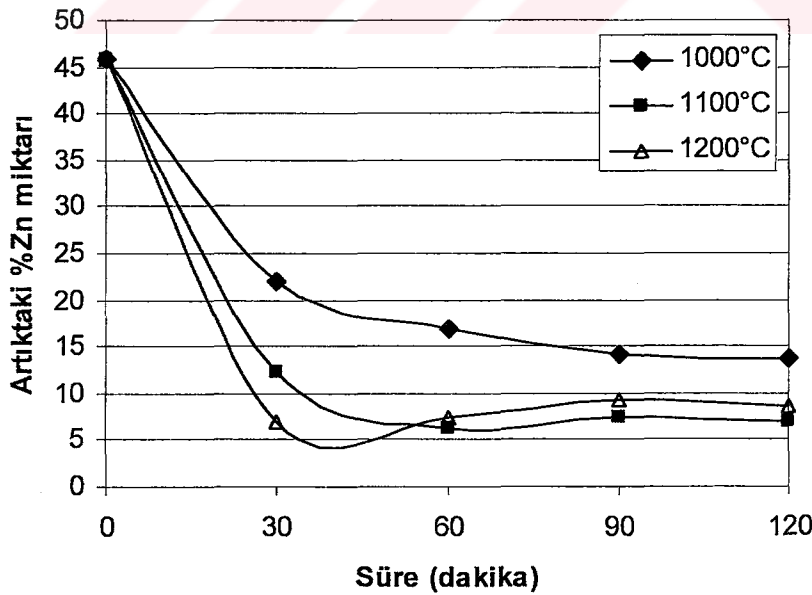
Pirinç baca tozlarının peletlenme özelliklerinin incelendiği 3. grup deneysel çalışmalarda ise bağlayıcı olarak %2, %6 ve %10 oranlarında kalsiyumhidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), klinker ve çimento, %5 nem (su) ve geri kalanı baca tozu olan 4,5 gramlık karışımlar hazırlanmıştır. Bu karışımlar silindirik peletleme cihazında 30 saniye boyunca 1 ton yük uygulanarak, 13 mm çapında ve 12 mm yüksekliğinde silindirik peletler elde edilmiştir. Soğuk bağlı özellikte üretilen bu peletler, mukavemet kazandırmak amacıyla, 3 gün, 5 gün, 10 gün, 30 gün, 100°C'de 1 saat, 100°C'de 2 saat, 100°C'de 3 saat, 3 gün bekletme sonunda 100°C'de 1 saat, 5 gün bekletme sonunda 100°C'de 1 saat, 10 gün bekletme sonunda 100°C'de 1 saat bekletilmiştir/yaşlandırılmıştır. Peletleme ve yaşlandırmadan sonra mukavemet kazanan peletlerin çekme-basma cihazında dayanımları ölçülerek en uygun orandaki bağlayıcı ve bekletme/yaşlandırma koşulları belirlenmiştir.

9. SONUÇLAR

9.1 Peletlerden Çinkonun Geri Kazanımı

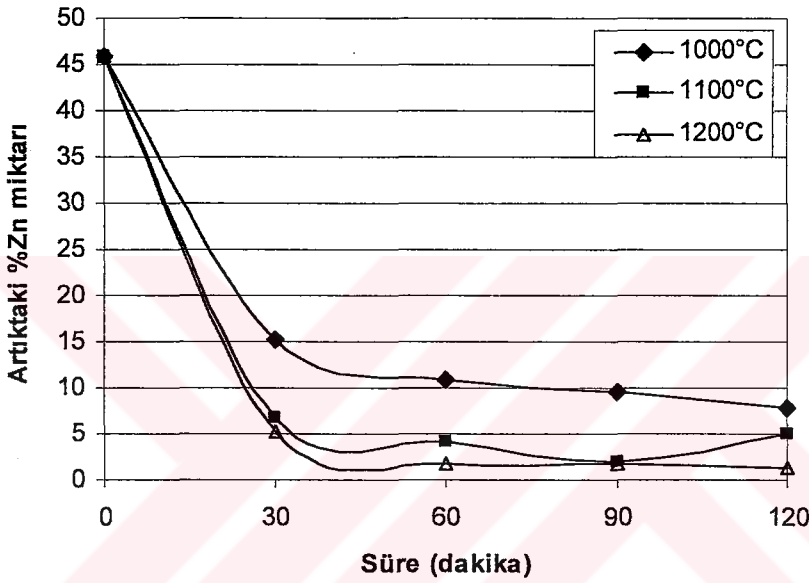
Bu çalışmada, pirinç baca tozları, iki farklı oranda kok (stokiyometrik miktar ve stokiyometrik miktarın iki katı) ve yeterli nem ilavesiyle peletlenmiş ve peletler 1000, 1100 ve 1200°C sıcaklıklarda ve 30, 60, 90 ve 120 dakika süre ile redüklenmiştir. Her bir deney sonunda kondense edilmiş çinko tozunun ve kayıkçık içerisinde kalan peletlerin kimyasal analizleri yapılmıştır. Bununla ilgili ayrıntılı veriler Ek 1 ve Ek 2’de verilmiştir. Deney sonuçları, kondense tozdaki ve peletlerden uzaklaştırılan Zn ve Cu’nın miktarları açısından değerlendirilmiştir.

Stokiyometrik oranda karbon kullanarak hazırlanan peletlerin (1. grup numuneler) redüksiyonu sonucunda artık peletlerdeki çinko konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi Şekil 9.1’de verilmiştir. Artıktaki % Zn miktarında sıcaklık ve sürenin artışıyla birlikte düşüş gözlenmektedir. 1000, 1100 ve 1200°C sıcaklıklarda 30 dakika sonunda artıktaki çinko konsantrasyonları sırasıyla % 21,95 , 12,12 ve 7,05 iken bu durum 120 dakika sonunda %13,62 , 6,83 ve 8,47 olmuştur. 1000°C’de çinkonun artıktaki oranı sürenin artışıyla diğer sıcaklıklara göre daha az düşüş göstermiştir. 60 dakikadan sonra 1100°C ve 1200°C sıcaklıktaki çinko oranları birbirine oldukça yakındır.



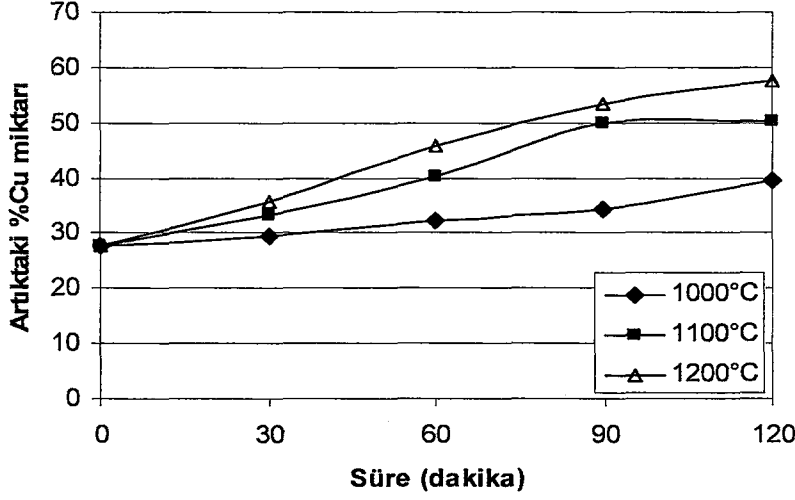
Şekil 9.1 Stokiyometrik oranda karbon içeren peletlerin redüksiyonu sonucunda artık peletlerin çinko konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi

Stokiyometrik oranın iki katı karbon kullanarak hazırlanan peletlerin (2.grup numuneler) redüksiyonu sonucunda artık peletlerdeki çinko konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi ise Şekil 9.2’de verilmiştir. Karbon miktarındaki artışla beraber sıcaklık ve sürenin artışına bağlı olarak %Zn miktarındaki düşüşün stokiyometrik oranla hazırlanan peletlerin redüksiyonu ile karşılaştırıldığında daha fazla olduğu gözlenmektedir. 1. grup deneylere paralel olarak en az düşüş 1000°C’de olmuştur. Artıkta en az çinko bırakan deney şartları ise 1200°C sıcaklık ve 120 dakikalık süredir. 1100 ve 1200°C’de 60 dakikadan sonra düşüşler çok yavaşlamakta hatta hemen hemen yatay bir seyir izlemektedir.



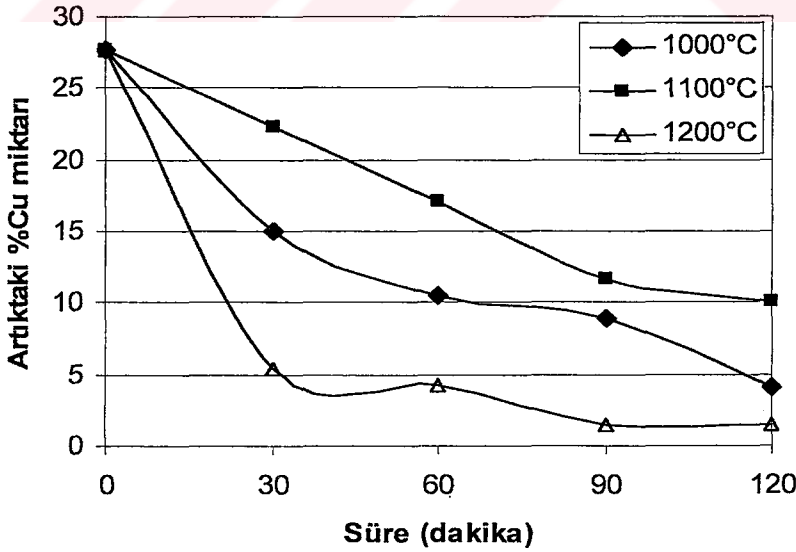
Şekil 9.2 Stokiyometrik oranın iki katı karbon kullanılarak hazırlanan peletlerin redüksiyonu sonucunda pelet artıklarındaki çinko konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi

Stokiyometrik oranda karbon içeren pelet artıklarının bakır konsantrasyonlarının süreye ve sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 9.3’de gösterilmiştir. Artan sıcaklık ve redüksiyon süresiyle çinkonun artıktaki konsantrasyonunun azalmasına karşılık bakırın konsantrasyonu artmaktadır. Örneğin; 1000, 1100 ve 1200°C sıcaklıklarda bakır konsantrasyonu 60 dakika sonunda sırasıyla % 32,14, 40,33 ve 45,65 iken, bu durum 120. dakikada % 39,34, 50,35 ve 57,41 olmuştur. En yüksek artış 1200°C’de 120 dakika sonunda elde edilmiştir.



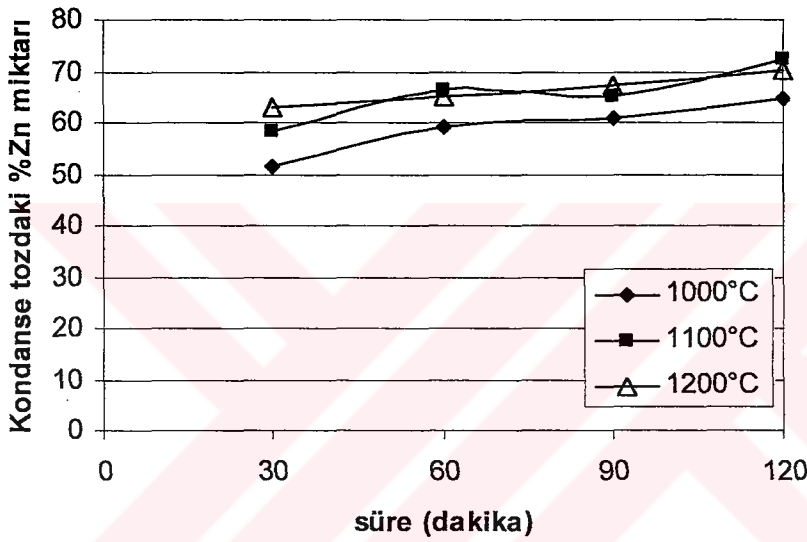
Şekil 9.3 Stokiyometrik oranda karbon içeren peletlerin redüksiyonu sonucunda pelet artıklarındaki bakır konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi

Stokiyometrik oranın iki katı karbon kullanarak hazırlanan peletlerin redüksiyonu sonucunda artık peletlerdeki bakır konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi ise Şekil 9.4’de gösterilmiştir. Karbon miktarının %100 arttırılmasına bağlı olarak pelet artıklarındaki bakır konsantrasyonlarında düşüş gözlenmektedir. Örneğin; 1000, 1100 ve 1200°C sıcaklıklarda bakır konsantrasyonu 30 dakika sonunda sırasıyla, %14,96, 22,56 ve 5,395 iken 120. dakika sonunda değerler %4,14, 10,09 ve 1,5 olmaktadır.



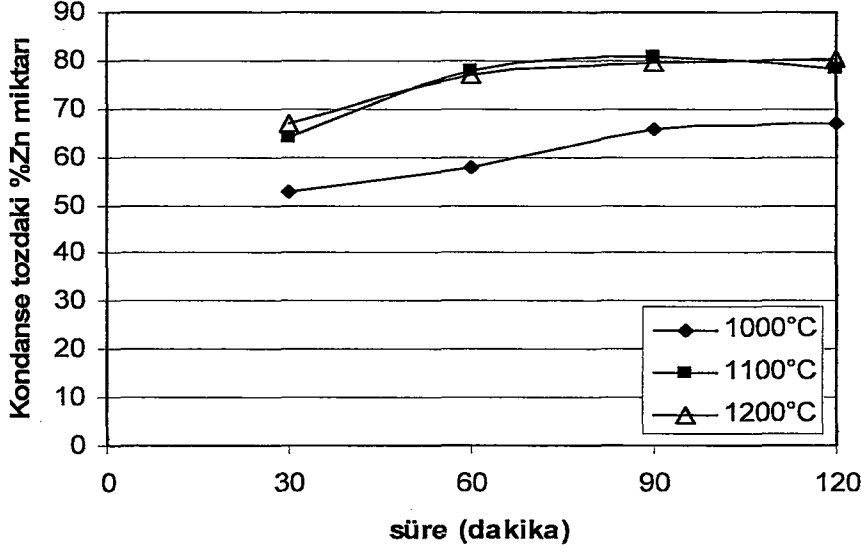
Şekil 9.4 Stokiyometrik oranın iki katı karbon kullanılarak hazırlanan peletlerin redüksiyonu sonucunda pelet artıklarındaki bakır konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi

Karbotermik redüksiyonla gaz fazına alınan çinko buharı, paslanmaz çelik borunun su soğutma kısmında kondense edilmiştir. Şekil 9.5’de stokiyometrik oranda karbon içeren peletlerden kondense edilen tozdaki çinko konsantrasyonunun redüksiyon süresine ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Artan sıcaklık ve sürelerde kondanse tozdaki toplam çinko (Zn_T) konsantrasyonu artmaktadır. $1000^{\circ}C$ ’de 30 dakikada çinko konsantrasyonu % 51,56 iken 120 dakika sonunda % 64,7 olmuştur. Sıcaklık $1200^{\circ}C$ ’ye yükseltildiğinde 30 dakikada % 62,9, 120 dakikada % 70,07 çinko konsantrasyonu elde edilmiştir. Kondanse tozdaki Zn miktarları 1100 ve $1200^{\circ}C$ ’de 1.grup numuneler için birbirine çok yakın değerler vermekte değişim eğrisi de aynı olmaktadır.



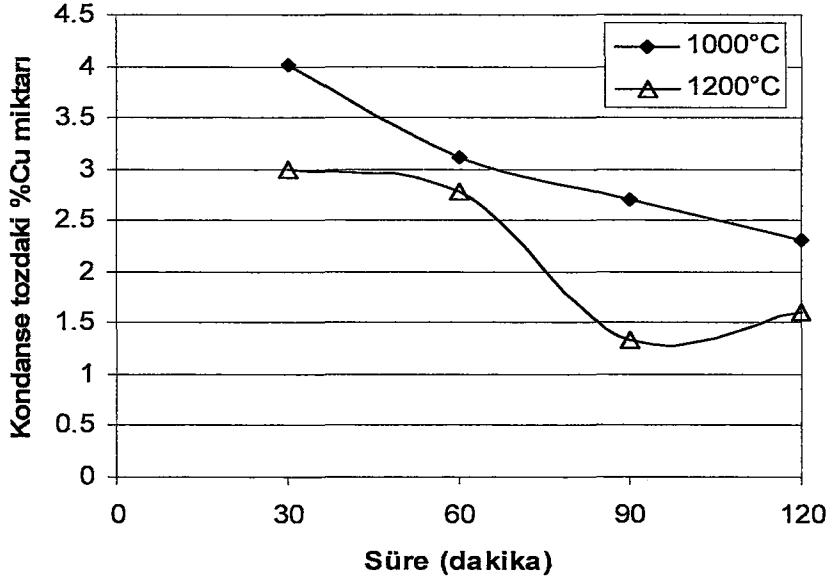
Şekil 9.5 Stokiyometrik miktarda karbon içeren peletlerden kondense edilen tozdaki çinko konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi

Şekil 9.6’de ise stokiyometrik miktarın iki katı kok miktarıyla hazırlanmış peletlerden (2.grup) kondanse edilen tozdaki çinko konsantrasyonunun sıcaklık ve süreyle değişimi verilmiştir. Karbon miktarındaki artışa paralel olarak artan sıcaklık ve süreyle birlikte kondanse tozdaki çinko konsantrasyonunda daha fazla artış gözlemlenmektedir. Bu artış $1000^{\circ}C$ ’de sürekli iken, 1100 ve $1200^{\circ}C$ sıcaklıklarda 60. dakikadan sonra yavaşlamakta ve daha sonra yatay bir seyir izlemektedir. 1100 ve $1200^{\circ}C$ ’lerde 60. dakikada elde edilen %78,04 ve %76,96 iken 120. dakikada %78,32 ve %80,52 olmuştur. En yüksek çinko konsantrasyonu $1100^{\circ}C$ ’de 90 dakika sonunda ulaşılmıştır (%80,62).

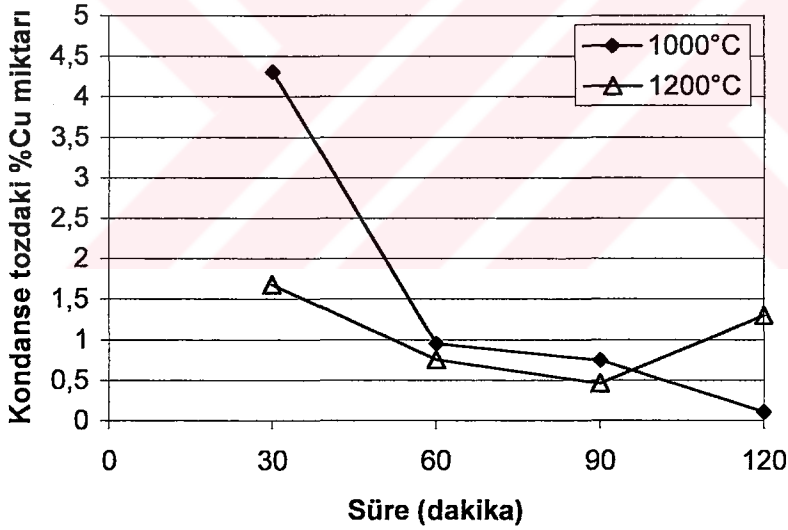


Şekil 9.6 Stokiyometrik miktarın iki katı karbon içeren peletlerden kondense edilen tozdaki çinko konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi

Stokiyometrik miktarda ve stokiyometrik miktarın iki katı karbon içeren peletlerden kondense edilen tozdaki bakır konsantrasyonlarının sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişimleri Şekil 9.7 ve Şekil 9.8’de gösterilmiştir. Her iki durumda da kondanse tozdaki bakır miktarı sıcaklık ve sürenin artışı ile azalmaktadır. 2.grup numuneler için bakır oranındaki düşüş daha fazla olmaktadır. Stokiyometrik miktarda karbon içeren peletlerden kondense edilen tozun bakır içeriği 1000 ve 1200°C sıcaklık ve 30-120 dakika zaman aralığında %0,83-%18,51 aralığında değişirken, stokiyometrik miktarın iki katı karbon içeren peletlerden kondense edilen tozun bakır içeriği aynı sıcaklık ve zaman aralığında %0,1048-4,3 aralığında değişmektedir.



Şekil 9.7 Stokiyometrik miktarda karbon içeren peletlerden kondense edilen tozdaki bakır konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi



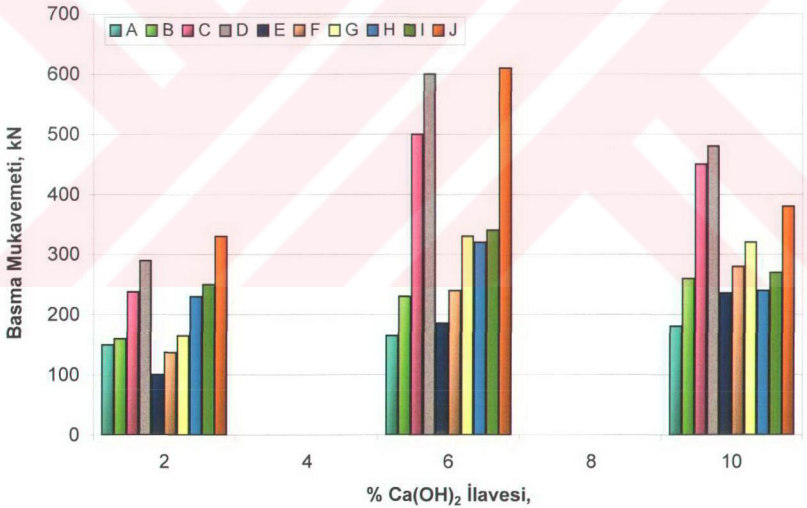
Şekil 9.8 Stokiyometrik miktarın iki katı karbon içeren peletlerden kondense edilen tozdaki bakır konsantrasyonunun sıcaklık ve süreye bağlı değişimi

9.2 Soğuk Bağlı Pelet Üretimi

Pirinç baca tozlarının peletlenme özelliklerinin incelendiği bu bölümde, bağlayıcı olarak %2, %6 ve %10 oranlarında kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), klinker ya da çimento, içeren peletlerin, 3 gün, 5 gün, 10 gün, 30 gün, 100°C'de 1saat, 100°C'de 2saat, 100°C'de 3saat, 3 gün sonunda 100°C'de 1 saat, 5 gün sonunda 100°C'de 1 saat, 10 gün sonunda 100°C'de 1

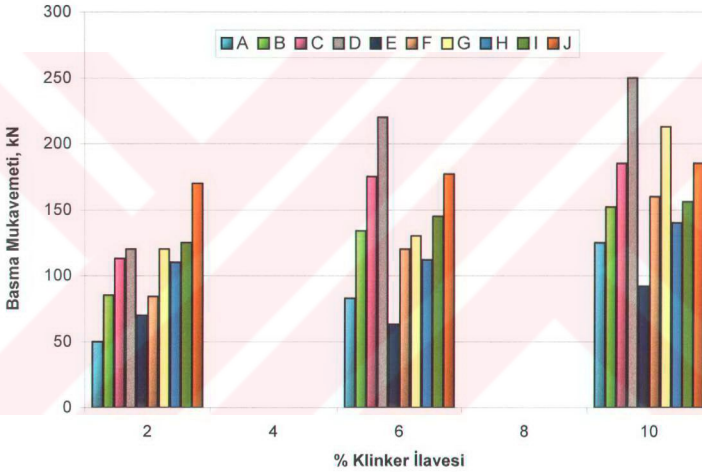
saat bekletilme/yaşlandırılmaları sonucunda mukavemetlerindeki değişimler gözlemlenmiştir. Daha sonra bu peletlerden seçilen numunelerin redüksiyon özellikleri incelenmiştir.

Şekil 9.9'da kalsiyum hidroksit içeren peletlerin yaşlandırma koşulları sonucunda mukavemetlerindeki değişimler gösterilmektedir. Peletlerin mukavemetinin kalsiyumhidroksit miktarı ve yaşlandırma süresiyle arttığı görülmektedir. En yüksek mukavemet değeri olan 610 kN'a %6 bağlayıcı oranıyla beraber 10 gün 3 saat süre ile 100°C'de bekletilerek ulaşılırken buna en yakın değer olan 600 kN'a yine %6 bağlayıcı ilavesiyle 30 gün bekletme süresinde ulaşılmıştır. Kalsiyumhidroksit içeren peletlerin yaşlandırma koşulları sonucunda en düşük basma mukavemeti olan 100 kN, %2 bağlayıcı içeriği ve 1 saat süre ile 100°C bekletme koşulu altında elde edilmiştir. Ca(OH)_2 oranının %10'a çıkarılması mukavemette bir miktar düşüşe sebep olmuştur. %2 ve %6 Ca(OH)_2 ilaveli deneylerde 30 gün bekletme koşuluyla 10 gün + 100°C'de 3 saat bekletme koşulu altında birbirine yakın mukavemet değerleri ulaşılmaktadır.



Şekil 9.9 Kalsiyumhidroksit (Ca(OH)_2) içeren peletlerin basma mukavemetleri üzerine yaşlandırma koşullarının etkisi(A: 3 gün, B: 5 gün, C: 10 gün, D: 30 gün, E: 1saat., 100°C, F: 2 saat, 100°C, G: 3 saat, 100°C, H: 3 gün+ 100°C, 1saat., I: 5 gün+100°C, 2 saat., J: 10 gün +100°C, 3 saat)

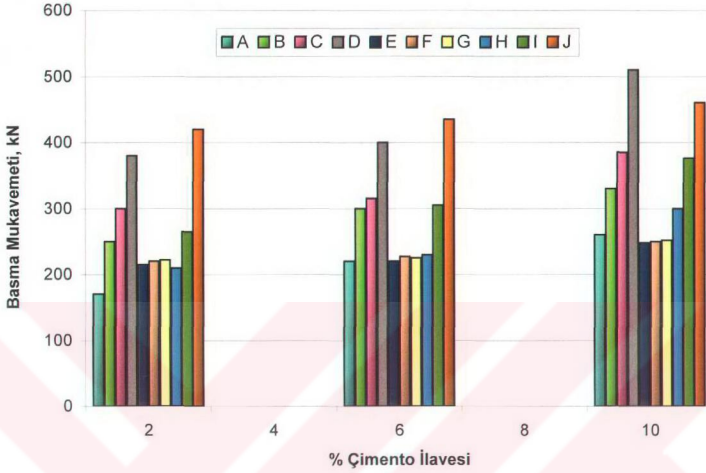
Şekil 9.10'da klinker içeren peletlerin yaşlandırma koşulları sonucunda mukavemetlerindeki değişimler görülmektedir. Peletlerin mukavemetinin klinker miktarı ve yaşlandırma süresiyle arttığı anlaşılmaktadır. En yüksek mukavemet değeri olan 250 kN'a %10 bağlayıcı oranıyla beraber 30 gün bekletilerek ulaşılırken buna en yakın değer olan 220 kN'a %6 bağlayıcı ilavesiyle 30 gün bekletme süresinde ulaşılmıştır. Klinker içeren peletlerin yaşlandırma koşulları sonucunda en düşük basma mukavemeti olan 50 kN, %2 bağlayıcı içeriği ve 3 gün bekletme koşulları altında elde edilmiştir. Klinkerle Ca(OH)_2 'e nazaran daha düşük mukavemet değerleri elde edilmiştir. Ayrıca klinker miktarı ne kadar arttırılırsa o kadar yüksek mukavemet sağlanmaktadır. Klinker oranı arttıkça sıcakta bekletmenin etkisi de artmaktadır.



Şekil 9.10 Klinker içeren peletlerin basma mukavemetleri üzerine yaşlandırma koşullarının etkisi (A: 3 gün, B: 5 gün, C: 10 gün, D: 30 gün, E: 1saat., 100°C, F: 2 saat., 100°C, G: 3 saat , 100°C, H: 3 gün+100°C, 1saat., I: 5 gün+100°C, 2 saat. J: 10 gün+100°C, 3 saat)

Şekil 9.11'de çimento içeren peletlerin yaşlandırma koşulları sonucunda mukavemetlerindeki değişimler verilmiştir. Peletlerin mukavemetinin, çimento ilavesi ve yaşlandırma süresiyle arttığı gözlemlenmiştir. Bu artış 30 gün bekletme ve 10 gün+100°'de 3 saat bekletme koşullarında daha belirgindir. %10 bağlayıcı oranıyla beraber 30 gün bekletilerek en yüksek mukavemet değeri olan 510kN elde edilmesine karşın, %2 bağlayıcı ilavesiyle 3 gün yaşlandırma süresi sonunda minimum basma mukavemeti olan 170kN elde edilmiştir.

100°C’de belirli sürelerle bekleterek yaşlandırma koşullarının mukavemeti çok fazla değiştirmedeği bulunmuştur. Bekletme süresi çimento ilaveli numunelerde mukavemet üzerinde daha etkilidir.



Şekil 9.11 Çimento içeren peletlerin basma mukavemetleri üzerine yaşlandırma koşullarının etkisi (A: 3 gün, B: 5 gün, C: 10 gün, D: 30 gün, E: 1saat., 100°C, F: 2 saat., 100°C, G: 3 saat , 100°C, H: 3 gün+100°C, 1saat., I: 5 gün+100°C, 2 saat., J: 10 gün+100°C,3 saat)

Bağlayıcı ilaveli 3. grup numunelerin redüksiyon özelliklerinin tespiti için % 2 oranında farklı bağlayıcılar içeren numuneler hazırlanmıştır. Yeterli mukavemeti sağlayan ve en az oranda bağlayıcı içeren numune kullanmak amacıyla % 2’lik oran seçilmiştir. Her üç bağlayıcı için %2 oranında en yüksek mukavemet değerini veren 10 gün+100°C’de 3 saat bekletme koşulu uygulanmıştır.

Bağlayıcı içeren peletler 1. grup deneylerdeki şartlarda peletlenerek 1100°C’de 60 dakika süreyle redüksiyona tabi tutulmuşlardır.

Redüksiyon sonunda pelet artıklarındaki ve kondense tozdaki çinko ve bakır konsantrasyonları Çizelge 9.1 ve Çizelge 9.2’de verilmiştir.

Çizelge 9.1 %2 oranında bağlayıcı içeren peletlerin redüksiyonu sonunda pelet artıklarındaki Zn ve Cu konsantrasyonları

Bağlayıcı	%Zn	%Cu
Çimento	9	14
Ca(OH) ₂	10,8	21,8
Klinker	15,8	32,4

Çizelge 9.2 %2 oranında bağlayıcı içeren peletlerden kondense edilen tozdaki Zn ve Cu konsantrasyonları

Bağlayıcı	%Zn	%Cu
Çimento	25	16
Ca(OH) ₂	18	10,5
Klinker	47,5	29,8

Çizelge 9.1 ve 9.2’de görüldüğü üzere kondanse tozların en yüksek çinko oranı klinker içeren numunelerden elde edilmiştir. En düşük çinko kazanımı ise Ca(OH)₂ kullanıldığında elde edilmiştir. Artıkta kalan en yüksek bakır oranına da klinkerle ulaşılmıştır.

10. DEĞERLENDİRME

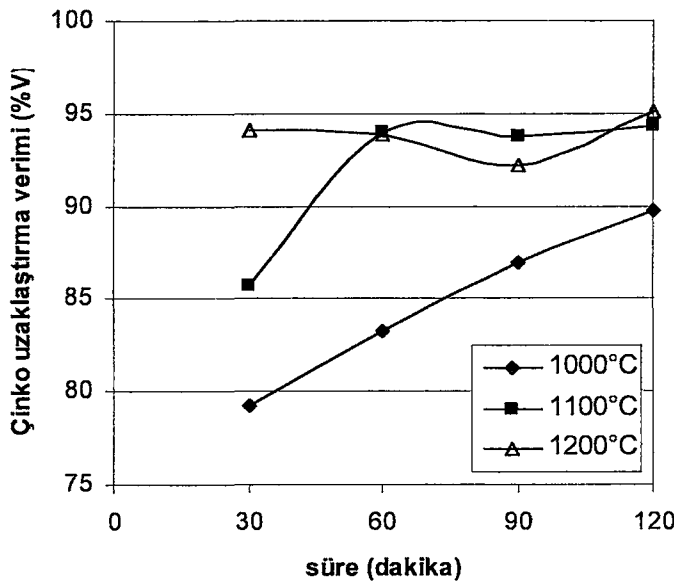
10.1 Çinko Uzaklaştırma Verimi

Deneylerden elde edilen verilere göre, başlangıçtaki peletler ile deney sonu pelet artıklarındaki çinko içerikleri ve ağırlıkları kullanılarak tüm sıcaklık ve zaman aralıkları için çinkonun pirinç baca tozu peletlerinden uzaklaştırma verimleri hesaplanmıştır. Çinko uzaklaşma verimlerinin belirlenmesinde,

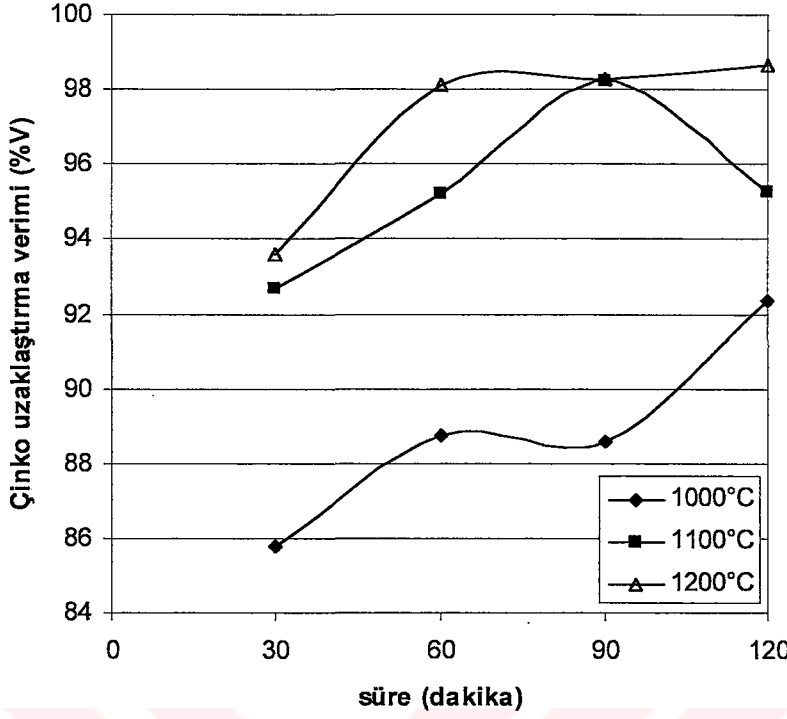
$$\text{Uzaklaştırma verimi (\%V)} = \frac{(\text{Başlangıç Pelet Ağ. x \%Zn}) - (\text{Artık Pelet Ağ. x \%Zn})}{\text{Başlangıç Pelet Ağ. x \%Zn}} \times 100$$

bağıntısı kullanılmıştır. Stokiyometrik oranda ve stokiyometrik oranın iki katı karbon içeren peletlerin redüksiyon sürelerine ve sıcaklıklarına göre çinko uzaklaştırma verimleri Ek-3'de gösterilmiştir.

İki farklı karbon oranı için, pirinç baca tozlarından çinkonun uzaklaştırılma veriminin redüksiyon sıcaklık ve süresine bağlı değişimleri Şekil 10.1 ve Şekil 10.2'de verilmiştir. Görüldüğü gibi artan sıcaklık ve sürelerle çinko kazanım verimleri artmıştır. Stokiyometrik miktarda karbon ilavesiyle hazırlanan peletlerden en yüksek çinko uzaklaştırma verimine (%97,26) 1200°C sıcaklık ve 2 saat redüksiyon süresi ile ulaşılırken, aynı koşullarda, stokiyometrik oranın iki katı karbon ilavesiyle hazırlanan peletlerden çinkonun uzaklaştırma verimi % 98,66 olmuştur.



Şekil 10.1 Stokiyometrik oranda karbon içeren peletlerden çinko uzaklaştırma veriminin sıcaklık ve süreye bağlı değişimi



Şekil 10.2 Stokiyometrik oranın iki katı karbon içeren peletlerden çinko uzaklaştırma veriminin sıcaklık ve süreye bağlı değişimi

Şekillerden görüldüğü üzere 2. grup numunelerden elde edilen verim değerleri her sıcaklık ve süre kademesi için daha yüksek olmaktadır. Toplanan kondanse toz ve artıktaki çinko miktarları da dikkate alındığında pirinç baca tozlarının en uygun redüksiyon şartları; 1100°C sıcaklık, 90 dakika redüksiyon süresi ve stokiyometrik miktarın iki katı karbon kullanımı olarak verilebilir.

Sıcaklığın artırılmasıyla peletlerden çinkonun uzaklaştırma verimi ya da toplanan kondanse tozdaki çinko oranının artması, redüksiyon reaksiyonlarının endotermik karakterli olmasındandır.



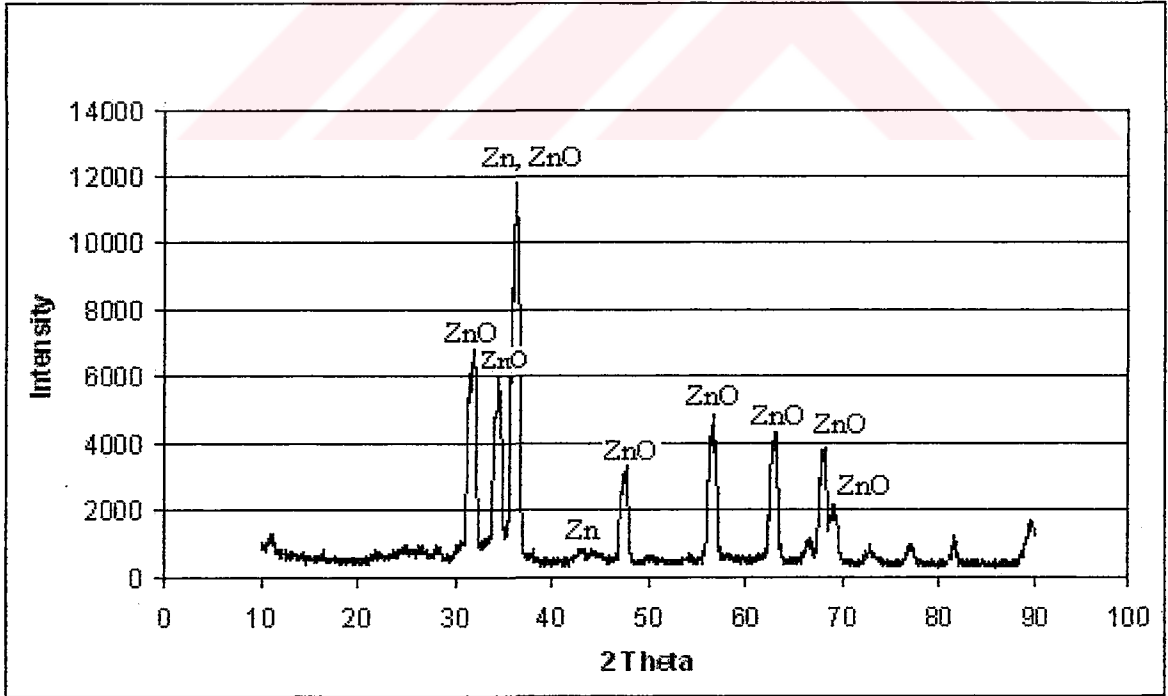
Gerek ZnO'nun CO ile redüksiyonu, gerekse Boudouard reaksiyonu ısı alan reaksiyonlardır. Sıcaklığın artırılmasıyla daha elverişli duruma gelen bu reaksiyonlar nedeniyle çinko redüksiyonu artmaktadır.

Sürenin artırılması da çinko uzaklaştırma verimini olumlu yönde etkilemiştir. Reaksiyonlara zaman tanınması reaksiyonların tam gerçekleşmesine katkıda bulunmaktadır. Sürenin belli bir

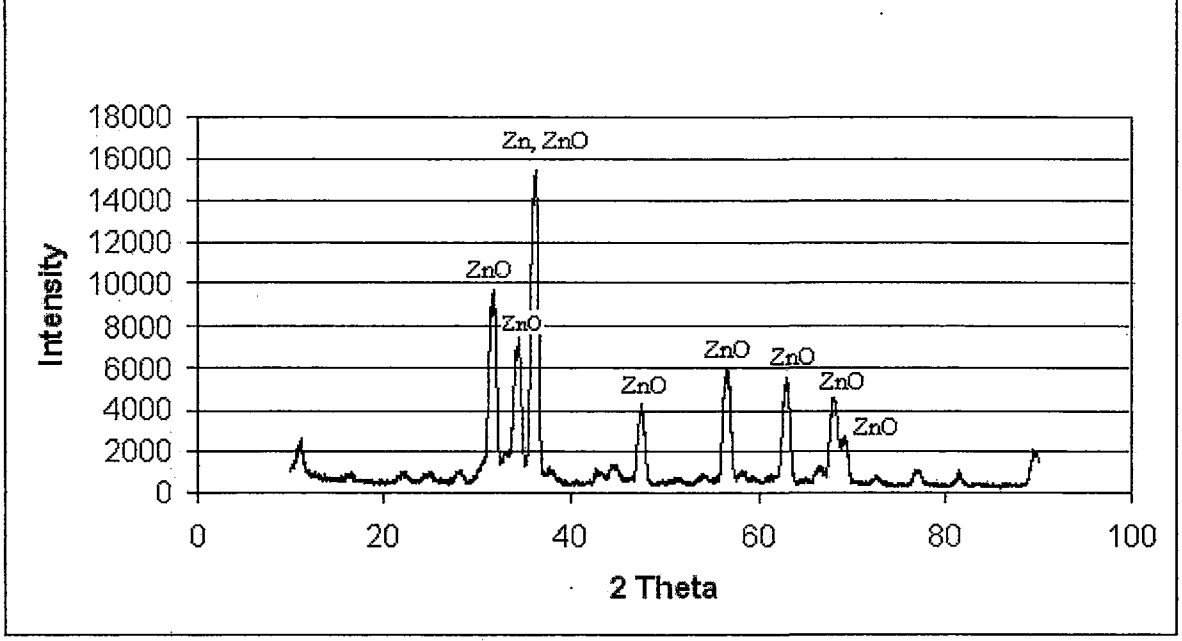
değerden fazla tutulması çinko uzaklaştırma verimini değiştirmemekte aksine uzun süreler artan ürün kısmi basınçları nedeniyle olumsuz yönde etki yapmaktadır.

Stokiyometrik miktardan fazla karbon kullanılması oksit-karbon temasını daha fazla arttırdığı için çinko kazanımını olumlu yönde etkilemektedir. Bunun yanında fazla karbon nedeniyle diğer oksitlerin de bir miktar redüklendiği görülmektedir.

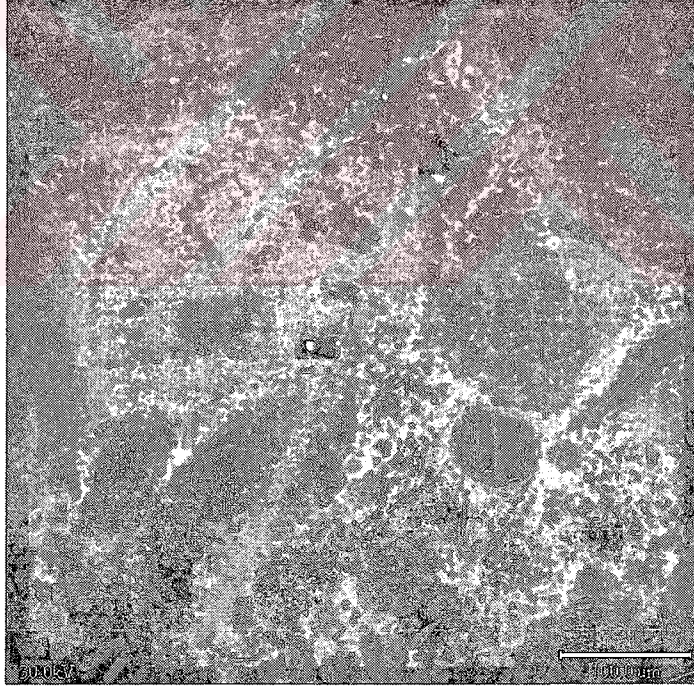
1100°C'de 60 dakika ve 1200°C'de 120 dakika stokiyometrik karbon miktarlarıyla yapılan redüksiyon deneyi sonunda elde edilen kondanse tozların X ışınları analizi Şekil 10.3 ve Şekil 10.4'de verilmiştir. Şekillere göre kondanse tozda metalik çinko ve çinko oksidin birlikte bulunduğu görülmektedir. Deney düzeneğinin soğutma bölümüne toplanan kondanse tozun oksit fazlarını içeriyor olması bu bölgede tozun yeniden oksitlendiğini göstermektedir. Elde edilmek istenen ürüne göre gerekli önlemler alınarak tozun tamamen metalik çinko ya da tamamen çinko oksit içeren bir ürün olması sağlanabilir. Şekil 10.5 de ise 1100°C'de 90 dakika redüksiyon süresinde stokiyometrik miktarın iki katı karbon içeren peletlerden elde edilen kondanse tozun SEM mikrografı görülmektedir. Tozun EDX analizi sonucunda mikrografta görülen 1 nolu bölgenin C, 2 nolu bölgenin Zn ve 3 nolu bölgenin ZnO olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 10.3 1100°C'de 60 dakika sonunda kondanse edilen tozun X-ışını analizi



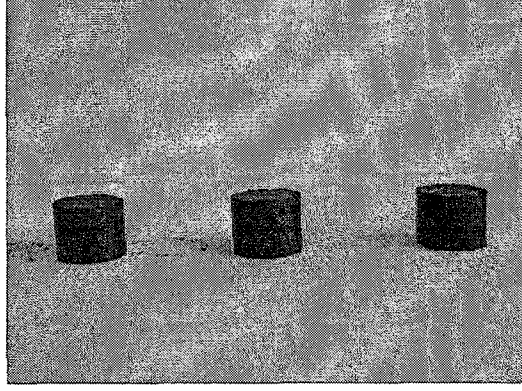
Şekil 10.4 1200°C’de 120 dakika sonunda kondanase edilen tozun X-ışını analizi



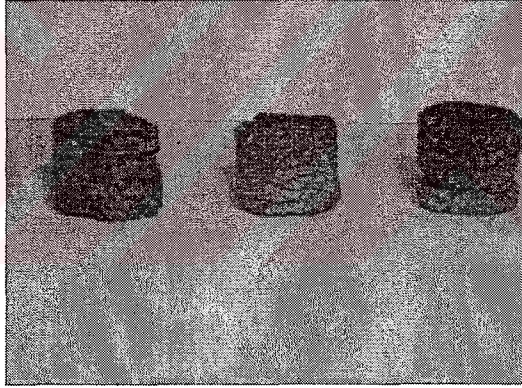
Şekil 10.5 1100°C’de 90 dakika redüksiyon süresinde stokiometrik miktarın iki katı karbon içeren peletlerden elde edilen kondanase tozun SEM mikrofrafı (1 nolu bölge C, 2 nolu bölge Zn ve 3 nolu bölge ZnO)

Şekil 10.6–10.8’de redüksiyon öncesi ve redüksiyon sonrası peletlerin fotoğrafı görülmektedir. Pirinç baca tozu, kok ve nem içeren peletlerde, çinko uzaklaştırmasına bağlı olarak şişme meydana geldiği anlaşılmaktadır. Ayrıca bağlayıcı kullanılmayan numunelerde

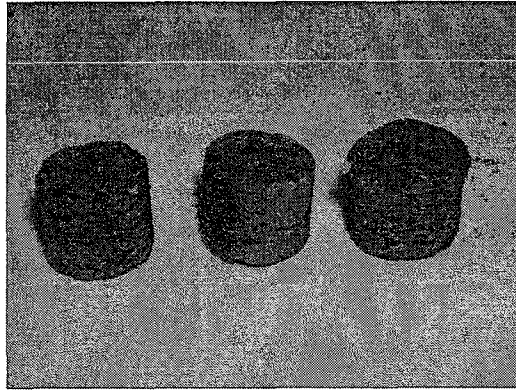
artık peletler şekillerini muhafaza edememiş ve dağılmışlardır. Bağlayıcı kullanılan peletlerin ise çatlamar ve şişmeye karşılık şekillerini korudukları görülmüştür. Redüksiyon sırasındaki faz dönüşümleri ve redükleyici gazlar ile ürün gazların çıkışlarının bu duruma sebep olduğu düşünülmektedir. Bağlayıcı kullanılan numunelerde bağlayıcının etkisiyle numuneler mukavemetlerini kaybetsele de şekillerini korumuşlardır.



Şekil 10.6 Redüksiyon öncesi peletler



Şekil 10.7 Bağlayıcı içermeyen peletlerin redüksiyon sonrası görüntüsü



Şekil 10.8 Bağlayıcı içeren peletlerin redüksiyon sonrası görüntüsü

10.2 Soğuk Bağlı Pelet Üretimi Deneylerinin Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Soğuk bağlı pelet üretimi deneylerinde kalsiyumhidroksit (Ca(OH)_2), klinker ve çimento bağlayıcı olarak kullanılarak doğal, hızlandırılmış ve doğal+hızlandırılmış yaşlandırma şartlarında soğuk bağlı aglomerasyon için uygun bağlayıcı ve yaşlandırma ortamı belirlenmeye çalışılmıştır. Soğuk bağlı peletlerin bağlayıcı miktarları ve bekletme sürelerinin arttıkça peletlerin mukavemetlerinin de arttığı gözlemlenmiştir.

Peletlenme özelliklerinin incelendiği deneyler sonucunda en uygun bağlayıcının sırasıyla kalsiyumhidroksit (Ca(OH)_2), klinker ve çimento olduğu belirlenmiştir. %6 oranında kalsiyumhidroksit (Ca(OH)_2) ilavesinin doğal yaşlandırma koşullarında 30 gün sonunda ya da doğal+hızlandırılmış yaşlandırma koşullarında 10 gün+100°C'de 3 saat bekletme ile en yüksek mukavemet değerlerini verdiği saptanmıştır. %10 çimento ilavesi ve 30gün doğal bekletme koşulları ile kalsiyumhidroksit (Ca(OH)_2) 'e yakın mukavemet değerine ulaşılmıştır.

Kalsiyumhidroksit (Ca(OH)_2) içeren peletlerin doğal şartlara göre daha kısa zamanda mukavemet kazandırılması amacıyla hızlandırılmış şartlarda gerçekleştirilen (100°C'de 1, 2 ve 3 saat bekletme) deneylerde, peletlerin mukavemetlerinin 3 saat sonunda en çok 610 kN olduğu saptanmıştır. Hızlandırılmış şartlarda hidrasyon ve hidroliz reaksiyonlarının daha hızlı gelişmesi mukavemetin hızlıca artmasına neden olmuştur.

%2 oranında kalsiyumhidroksit (Ca(OH)_2), klinker ve çimento bağlayıcı içeren peletlerin 1100°C'de 1 saat süre ile redüklenmesi sonunda elde edilen veriler Çizelge 9.1'de verilmiştir. Aynı koşullarda hazırlanmış peletlerin içinde en düşük mukavemet değerini veren bağlayıcı klinkerdir. Buna karşılık en yüksek çinko oranı da klinker kullanılan numunelerde elde edilmiştir. Pelet mukavemeti ile redüksiyon oranı ya da çinko uzaklaştırma veriminin ters orantılı olduğunu söylemek mümkündür. Bu durumun tam olarak anlaşılabilmesi için daha fazla deney ve ölçüm yapmaya ihtiyaç vardır.

11. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Pirinç baca tozlarının kok tozu ile peletlenmesi ve bu peletlerin katı halde redüksiyonu yoluyla içeriğindeki çinkonun geri kazanımının üzerine incelendiği bu çalışmada aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

1. Stokiyometrik oranda karbon içeren peletlerden çinkonun buhar fazına alınarak uzaklaştırılma oranı ve çinkonun uzaklaştırılması sonucu elde edilen kalıntıda bulunan bakır konsantrasyonları artan sıcaklık ve süre ile artmaktadır.
2. Stokiyometrik oranın iki katı karbon içeren peletlerden çinkonun buhar fazına alınarak uzaklaştırılma oranı artan sıcaklık ve süre ile yine artmaktadır ancak çinkonun uzaklaştırılması sonucu elde edilen kalıntıda bulunan bakır konsantrasyonları artan sıcaklık ve süre ile azalmaktadır. Bu durumun tam olarak açıklanabilmesi için ayrıntılı analiz yapılması ve redüksiyon şartlarının tam kontrolüne ihtiyaç vardır.
3. Stokiyometrik oranda ve stokiyometrik oranın iki katı karbon içeren peletlerden çinko uzaklaştırma veriminin en yüksek olduğu şartlar, 1200°C'de 120 dakikadadır. Bu şartlar altında çinko uzaklaştırma verimleri sırasıyla % 95,04 ve % 98,66 olarak bulunmuştur. Çinko uzaklaştırma veriminde optimum şartlar 1100°C'de, 90 dakika bekleme süresinde ve stokiyometrik oranın iki katı karbon kullanılarak olmuştur.
4. Pirinç baca tozlarının peletlenme özelliklerinin incelenmesi amacıyla bağlayıcı olarak Çimento, Ca(OH)_2 ve Klinker içeren peletler hazırlanmış ve doğal, hızlı ve doğal+hızlı ortamlarda bekletilerek/yaşlandırılarak basma mukavemetleri incelenmiştir. Deneyler sonucunda bağlayıcı oranının ve bekletme sürelerinin artmasıyla mukavemetlerinin de arttığını, en hızlı artışın doğal+hızlandırılmış ortamda olduğu, en düşük mukavemet artışının ise hızlı ortamlarda bekletildiğinde elde edildiği görülmüştür.
5. %2 oranında Çimento, Ca(OH)_2 ve Klinker içeren peletlerden 1100°C sıcaklık 60 dakika redüksiyon süresi sonunda çinko kazanım veriminin en yüksek olduğu bağlayıcı klinkerdir.
6. Aynı koşullarda hazırlanmış peletlerin içinde en düşük mukavemet değerini veren bağlayıcının en yüksek çinko uzaklaştırma oranını verdiği gözlemlenmiştir. Pelet mukavemeti ile redüksiyon oranının tam olarak anlaşılabilmesi için daha fazla deney ve ölçüm yapılmalıdır.

7. Elde edilmek istenen ürüne göre, tozun tamamen metalik çinko ya da tamamen çinko oksit içeren bir ürün olması için gerekli önlemler alınarak daha fazla deney yapılmalıdır. Bu şekilde ürün homojenizasyonunu sağlamak mümkün olacaktır.



KAYNAKLAR

- ASM Handbook, (1990), ASM Committee, ASM International, Metals Park, OH.USA, Volume 2: 217-218
- Addemir,O., Açma, E. ve Arslan, C. (1995), Çinko, Sistem Yayıncılık A.Ş., İstanbul
- Akgün, O., (2000), “Pirinç Alaşımlarının Hazırlanmasında Flaksların Etkisi” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri. Enstitüsü.
- Arısoy, F., (1997), “EAF Baca Tozlarının Pirometalurjik Değerlendirilmesi” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri. Enstitüsü.
- Barakat, M.A. (2003), “The Pyrometallurgical Processing of Galvanizing Zinc Ash and Flue Dust”, JOM August:26-29.
- Beckmann, F. Schmit, R. ve Wagner, A. (1985), “Treating Lead and Zinc-Containing Steelmaking Byproducts After Hot Briquetting”, U.S.patent 4,765,829.
- Bor, F.Y. (1989) Ekstraktif Metalurji Prensipleri Kısım II, İstanbul Teknik Üniversite Matbaası
- Çamcı, L., Aydın, S. ve Arslan, C. (2002), “Reduction of Iron Oxides in Solid Wastes Generated by Steelworks”, Turkish J. Eng. Env. Sci. 26(2002):37-44 Tubitak.
- Donalds, J.R. ve Pickles, C.A. (1996), “Reduction of Electric Arc Furnace Dust with Solid Iron Powder”, Canadian Metallurgical Quarterly, 35, No.3:255-267.
- Dutta, D.K., Bordoloi, D. ve Borthakur, C.P. (1997), “Investigation on Reduction of Cement Binder in Cold Bonded Pelletization of Iron Ore Fines”, International Journal of Mineral Processing 49(1997):97-105.
- Gilchrist, J.D. ve Arcst, F. (1980) Extraxtion Metallurgy, Department of Metallurgy and Engineering Materials The University of Newcastle upon Tyne, Second Edition, Pergamon Press. 326-330, 389-394
- Gordon, R.B., Graedel, T.E., Bertram, M., Fuse, K., Lifset, R., Rechberger, H., Spatari, S. (2003) “ The characterization of technological zinc cycles”,Resources, Conservation and Recycling 39(2003) 107-135.
- Göksel, A.M. (1977) “Fundamentals of Cold Bond Agglomeration Processes”,Agglomeration 77, Chapter 52: 877-900
- Hassler, B. ve Kihlstedt, P.G. (1977) “Cold Bonding Agglomeration”,Agglomeration 77, Chapter 53: 901-909
- Habashi, F.(1986), Principles of Extractive Metallurgy, Volume 3 Pyrometallurgy, Gordon and Breach Science Publishers:316-322.
- Kahvecioglu, Ö., Derin, B. and Yücel, O. (2003), “Carbothermal Recovery of Zinc from Brass Ash”, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Trans. Inst. Min. Metall. C, Vol.112:95-101
- Kahvecioğlu, Ö., (2002), “Pirinç Küllerinin pirometalurjik Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kim, J.J, Loose, T.A. ve Wang C. (1978) “Pyrometallurgical Brass Production’’, United Sates

Patent, No:43131453 dated 26.12.1978

Koros, D., Hellickson, D. ve Dudek, F. (1996), *Iron and Steelmaker*, 23(1) : 21-27.

Lee, J.J., Lin, C. and Chen, H. (2001), "Carbothermal Reduction of Zinc Ferrite", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol.32B:1033-1040.

Lopez, F.A., Medina, J. ve Palacios, M.A. (1991), "Process for Recovery of Non-Ferrous Metal from Steel Mill Dust Involving Pelletising and Carbotermic Reduction", *Ironmaking and Steelmaking*, 18(4):292-295.

Matsuoka, S.K. (1985), "Process for Recovering Valuable Metals From an Iron Dust Containing a Higher Content of Zinc", U.S.patent 46/4543.

McKewan, W., M., (1975) "Recovery of Both Brass and Zinc From Metallurgical Residues by Carbon Flotation Method", United States Patent, No:3909243 dated 30.09.1975

Qiu, G., Jiang, T., Huang, Z., Zhu, D. ve Fan, X. (2003), "Characterization of Preparing Cold Bonded Pellets for Direct Reduction Using an Organic Binder", *ISIJ International*, Vol.43(2003) No.1:20-25.

Rabah, M.A. ve Elsayed, A.S. (1995), "Recovery of Zinc and Some of its Valuable Salts from Secondary Resources and Wastes", *Hidrometallurgy*, 37(1) : 23-32.

Rosenquist, T. (1988) *Principles of Extractive Metallurgy*, the Norwegian Institute of Technology-Norway, 236-288, McGraw-Hill Book Company, Norway.

S.W.K. Morgan, *Zinc and its alloys and compounds*, Ellis Horwood Limited, 1985, 189-190, ISBN 0-85312-762-X

Sakamoto, N., Takemoto, K., Yamamoto, N., Ohkuchi, I. and Iwata, Y. (1995), "Zinc Recovery From Bearing Dusts by Use of Sensible Heat of Hot Metal", *ISIJ International*, 35 (1995) No.11:1323-1330.

Singh, M. (2001), "Studies on the Cold-Bonded Briquettes of Iron and Steel Plant by-products as Burden Material for Blast Furnaces". Licentiate Thesis, Luleå University of Technology, Luleå, Sweden, NR:2001:48., ISSN:1402-1757, ISRN:LTU-LIC--01/48--SE, 2001

Singh, M. ve Björkman, B. (2004), "Effect of Processing Parameters on the Swelling Behaviour of Cement-bonded", *ISIJ International*, Vol.44(2004) No.1:59-68.

Su, F., Lampinen, H. and Robinson, R. (2004), "Recycling of Sludge and Dust to the BOF Converter by Cold Bonded Pelletizing", *ISIJ International*, Vol.44(2004), No.4:770-776

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] <http://www.ihracatdunyasi.com/cinko.html>

[2] <http://www.zinc-guide.org/PDF/004b.pdf>

[3] http://www.iza.com/zwo_org/Enviroment/zwo00-Environment-index.htm

[4] <http://www.zinc-guide.org/PDF/027.pdf>

[5] <http://www.zinc-guide.org/PDF/o67.pdf>

[6]<http://www.zinc-guide.org/HTM/zgd2004.htm>

[7]<http://www.Key-to-Metals.com>

[8]<http://www.brass.org>

[9]<http://.64.90.169.191/resources/properties/microstructurs/brasses.html>



Deney Grup No.	DENEY ŞARTLARI	ÜRÜNLER									
		ARTIK				KONDENSE TOZ					
	Sıcaklık (oC)	Süre (dakika)	Redüksiyon Öncesi Toplam Pelet Ağırlığı(gr.)	Redüksiyon Sonrası Toplam Pelet Ağırlığı(gr.)	Zn(%)	Cu(%)	Kondense Toz Ağırlığı(gr.)	Zn(%)	Cu(%)		
1	1000	30	12,47	5,40	21,95	29,38	1,79	51,56	4,012		
		60	12,39	5,62	16,87	32,14	1,44	59,17	3,115		
		90	12,37	5,26	14,06	34,328	1,03	60,93	18,521		
		120	12,45	4,28	13,628	39,343	2,53	64,7	2,3		
1	1100	30	12,46	6,66	12,2	33,17	1,15	58,4			
		60	12,44	5,53	6,178	40,33	2,26	66,2			
		90	12,39	4,70	7,518	49,94	2,09	65			
		120	12,48	4,80	6,833	50,35	1,83	72,42			
1	1200	30	12,33	4,77	7,05	35,78	0,65	62,95	0,83		
		60	12,45	4,82	7,31	45,65	1,56	64,92	2,78		
		90	12,33	4,69	9,37	53,36	1,49	67,13	1,33		
		120	12,39	3,32	8,47	57,41	3,12	70,07	1,6		

Deney Grup No.	DENEY ŞARTLARI	ÜRÜNLER									
		ARTIK				KONDENSE TOZ					
	Sıcaklık (oC)	Süre (dakika)	Redüksiyon Öncesi Toplam Pelet Ağırlığı(gr.)	Redüksiyon Sonrası Toplam Pelet Ağırlığı(gr.)	Zn(%)	Cu(%)	Kondense Toz Ağırlığı(gr.)	Zn(%)	Cu(%)		
2	1000	30	14,09	6,04	15,191	14,96	0,83	52,87	4,3		
		60	14,01	6,68	10,836	10,44	1,89	57,64	0,95		
		90	14,17	7,81	9,512	8,884	0,38	65,88	0,74		
		120	14,14	6,34	7,797	4,144	1,18	67,01	0,1048		
2	1100	30	14,18	6,99	6,794	22,256	3,71	63,93			
		60	14,23	7,54	4,14	17,07	3,54	78,04			
		90	14,18	6,30	1,851	11,632	3,68	80,62			
		120	14,22	6,29	4,92	10,09	4,59	78,32			
2	1200	30	14,05	8,07	5,13	5,395	1,60	67	1,68		
		60	14,13	6,66	1,813	4,175	1,60	76,96	0,75		
		90	14,08	6,32	1,749	1,4	0,58	79,52	0,46		
		120	13,85	6,07	1,397	1,5	1,92	80,52	1,3		

Ek-3

Deney Sonuçları		Sitokiyometrik miktardaki Karbon içeren peletlerden çinko kazanım verimleri	%100 fazla miktarda Karbon içeren peletlerden çinko kazanım verimleri
Sıcaklık, °K	Süre, dakika	%V _{Zn}	%V _{Zn}
1273	120	89,78	92,37
	90	86,95	88,56
	60	83,31	88,73
	30	79,26	85,79
1373	120	94,26	95,25
	90	93,78	98,20
	60	94,01	95,21
	30	85,77	92,69
1473	120	95,04	98,66
	90	92,22	98,28
	60	93,82	98,13
	30	94,05	93,57

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 12/04/1979

Doğum yeri İstanbul

Lise 1993-1996 Kurtuluş Lisesi

Lisans 1997-2001 Yıldız Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak.
Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü

Yüksek Lisans 2002-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı
Üretim Programı

Çalıştığı kurum(lar)

2002-2003 YTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Araştırma görevlisi.

2004-2004 Selectron&Mohen T.A.Ş
Kalite Kontrol Mühendisi

2004-Devam ediyor. Refsan Refrakter San. Ve Tic.A.Ş.
Satış mühendisi