

IMPERIAL SMELTING PROSESİNİN TERMODİNAMİK ETÜDÜ

Fuat Yavuz BOR (*)

Özet :

Düşey bir şaft fırını içerisinde cevherdeki çinkonun buhar şeklinde prodüksiyonu ve diğer metalurjik işlemlerin gerçekleşmesinin bağlı olduğu şartlar termodinamik bakımdan incelenmiştir.

Fınn içerisinde yaklaşık olarak termodinamik bir denge tesis olduğu varsayımından hareketle reaksiyonlar;

- Gaz ile katı fazlar arasında,
- Gaz fazı içerisinde,
- Gaz Ue Ukid fazlar arasında.

olmak üzere üç bölümde incelenmiş ve her bölüm için gerekli şartlar hesaplanarak prosesin sınırlarının gaz ile (katı fazlar arasındaki reaksiyonlar tarafından kontrol edildiği) esbit edilmiştir.

Toplam reaksiyonların teknolojik değerlendirilmesi yapılarak, prosesin zor kontrol edilebileceği kanaatine varılmış ve (teknik cüruflarda kalan yüksek çinko (miktarla dolayısıyla) prosesin teknolojik tatbikatının teorik imkânlarından oldukça uzak bulunduğu sonucuna varılmıştır.

Giriş :

Imperial Smelting prosesinin ana karakteristiği, demir yüksek fırınına benzer bir şaft fırını içerisinde ve demir redaksiyonu şartlarına oldukça yakın redükleyici bir ortamda kurşun ve çinko metallerinin birarada istihali ve bu esnada ferro-silikatlı bir cürufun elde edilmesi olarak belirtilebilir. Imperial Smelting fırınında gerçekleştirilmesi gereken şartların başında metalurjik bakımdan kurşun ve çinkoyu oksitlerinden redükleyebilecek, fakat demir oksitleri metalik demire tahvil etmeyecek redükleyici bir gaz ortamının yaratılması gelmektedir.

Bu sebepten redükleyici olarak kullanılan kok kömürünün iki şartı yerine getirecek şekilde yakılması icap etmektedir. Birinci şart yukarıda bahsedilen redükleyici ortamın gerçekleşmesine yeterli bir CO_2/CO oranının belli sınırlar dahilinde sabit tutulması, ikincisi ise yakma olayının fırının ısı balansını karşılayacak derecede yeterli CO_2 miktarını verecek şekilde ayarlanmasıdır. Kaktan azami istifade edilmesini sağlamak babında çözülmesi gereken ana problem, metalurjik şartların gerçekleştiği şartlar içerisinde, kokun CO_2 şekline yakılabilecek azami oranım bulmaktan ibarettir.

(*) Dr. Maden-İzabe Y. Müh., D.P.T., Ankara.

Bu probleme uygun bir çözüm yolu bulmak için, vuku bulan metalürjik olayları,

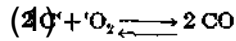
- Gaz ile katı fazlar arasındaki reaksiyonlar,
- Gaz fazı içerisindeki reaksiyonlar,
- Gaz ile likid fazlar arasındaki reaksiyonlar.

olmak üzere üç ayrı bölüm halinde incelemekte ve fırın içerisinde her bölümde yaklaşık bir termodinamik denge durumu teşekkül ettiği varsayımından hareketle sistematik bir sonuca varmakta fayda vardır. Metalürjik şartların ısısal balans şartları ile birleştirilmesi problemin tüm olarak aranan çözümünü verir.

1. Gaz ile katı fazlar arasındaki reaksiyonlar :

1.1. Kokun yakılması ve katı karbon ile denge durumu :

Fırın içerisine gonderilen havada, havanın fırına hemen girişinde, serbest oksijen mevcuttur. Kokun karbonu ile temasında yüzeyzel yanma vuku bulur ve,



reaksiyonuna göre karbon monoksit teşekkül eder. Richardson ve Jeffes (1) e göre bu reaksiyonun serbest enerjisi,

$$\Delta G^\circ(1) = -53400 - 41.90T \quad T = 298 \dots 2500^\circ K$$

formülüyle ifade edilmektedir.

Karbon dioksit teşekkülünün gaz fırını içerisinde ve



reaksiyonuna göre vuku bulduğu genellikle doğrulanmaktadır. Bu reaksiyonun serbest enerjisi de keza Richardson ve Jeffes (1) tarafından

$$\Delta G^\circ(2) = -135100 + 41.50T \quad T = 298 \dots 2500^\circ K$$

formülüyle belirtilmektedir.

Sıcak fırın içerisinde karbon dioksit ile sıcak kokun teması sonucu tekrar karbon monoksite dönüşüm mümkündür.



reaksiyonu Richardson (2) tarafından incelenmiş ve serbest enerjisi

$$\Delta G^\circ(3) = +40500 - 41.5T \quad T = 298 \dots 2273^\circ K$$

formülüyle verilmiştir.

[3] numaralı reaksiyonun denge sabitesi

$$K_{(3)} = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2} \cdot a_C} \text{ veya } K_{(3)} \cdot a_C = P^2_{CO} \cdot P_{CO_2}$$

şeklinde verilebilir. $K_{(3)} \cdot a_C = K^B$ diyecek olursak ve karbon aktivitesini bi-

rtm kabullenirsek ($a_c = 1.0$) sabit bir toplam basınç için meşhur Boudouard sabitesini elde ederiz;

$$K_p^B = p^2 \text{CO} / p \text{CO}_2.$$

Bu sabite serbest enerji ile

$$\Delta G^\circ (3) = R \cdot T \cdot \ln K_p^B = -4,575 \cdot T \cdot \lg K_p^B$$

denkleminde göre bağıntılıdır. Bu denklem yardımı ile temperaturün bir fonksiyonu olarak Boudouard denge diyagramı hesaplanabilir.

1.2. Demir Oksitlerin Bedüksiyonu :

Demir oksitlerinin bir CO/CO₂ gaz karışıma ile redüksiyonu ancak gaz fazının kısmi oksijen buhar basıncının, demir oksitleri kısmi oksijen buhar basıncından daha küçük olduğu hallerde mümkündür.

Sembolik olarak demir oksitleri Fe_x O şeklinde belirtilirse redüksiyon

$$P_{O_2} (Fe_x O_y) > P_{O_2} (CO/CO_2) \text{ şartına bağlıdır.}$$

Termodinamik denge hali

$$P_{O_2} (Fe_x O_y) = P_{O_2} (CO/CO_2) \text{ eşitliği ile belirtilir.}$$

Demir oksitlerin CO/CO₂ gaz karışımları ile denge durumları ilk olarak Bauer ve Glaessner (3) ve Schenk (4) tarafından ölçülmüştür. Darken ve Gurry (5) tarafından daha sonraki yıllarda yapılan ölçmelerle bu denge durumları artık kat'i bir şekilde belirtilmiş bulunmaktadır.

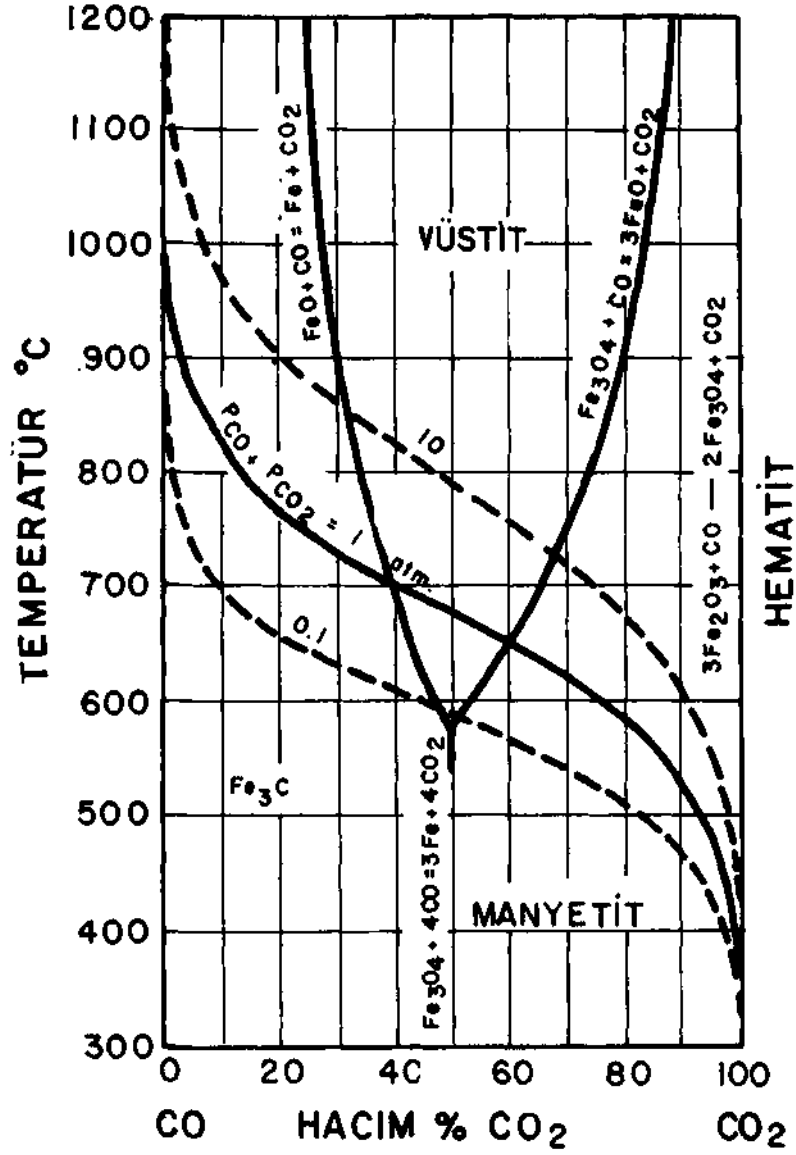
Son ölçmelere göre düzeltilmiş Bauer-Glaessner denge diyagramı Şekil 1 de verilmiştir.

Saf karbon ile ($a_c = 1,0$) temas halindeki gazların denge durumu çeşitli toplam basınçlarda temperaturün bir fonksiyonu olarak görülmektedir. K^B değerlerinin ifade ettiği mana burada açıkça görülmektedir. Sabit bir toplam basınçta temperatur yükseldikçe denge gaz karışımındaki CO miktarı artmakta, yani gazın redüksiyon kabiliyeti yükselmektedir.

Bu sabiteler toplam basınç arttıkça, sabit bir temperaturde, gaz karışımındaki CO₂ miktarının arttığını (veya başka bir deyişle gazın kısmi oksijen buhar basıncının yükseldiğini) göstermektedir; yani gazın redüksiyon kabiliyeti azalmaktadır.

Bu meyanda zikre değer diğer bir husus karbon aktivitesinin denge durumlarına etkisi sorunudur. Kısaca söylemek gerekirse, şekildeki denge eğrilerinin altında karbon aktivitesi birden küçük, üstünde ise birden büyüktür.

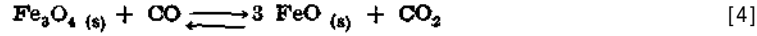
Bu şekilde demir oksitleri ile CO/CO₂ gaz karışımları arasındaki denge durumları toplam gaz basıncının bir fonksiyonu olarak ta gösterilmektedir. Görüleceği gibi, toplam basıncın bir atmosfer olduğu şartlarda karbon demir oksitlerini 705° C in altında metalik demire redükliyelemektedir. Sadece Fe₂O₃ şeklinden Fe₃O₄ haline ve 650°C ile 706°C arasında da Fe₃O₄ şeklinden FeO haline dönüşüm mümkün olmaktadır.



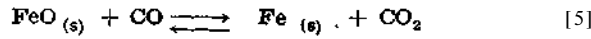
Şekil : 1 — Son ölçmelere göre düzeltilmiş Bauer - Glaessner denge diyagramı.

Toplam basıncın bir atmosferden küçük olması halinde aynı gaz bileşiminin redüksiyon gücü artmaktadır. Toplam basıncın birden büyük olması redüksiyon gücünde azalma meydana gelmesini gerektirmektedir.

Olsen ve Schürmann (6) demir oksitlerin redüksiyon reaksiyonlarını son ölçmelere dayanarak yeniden hesaplamışlar ve aşağıda verilen formal reaksiyonların termodinamik değerlerini bulmuşlardır.



$$\log K_{(4)} = \frac{-1834}{T} + 2,17$$



$$\log K_{(5)} = \frac{+914}{T} + 1,097.$$

Imperial Smelting prosesi açısından manyetit redüksiyonunu gösteren [4] numaralı denklem, önemli değildir, zira bu işlem, gayet büyük bir kolaylıkla yapılabilmektedir. Buna karşılık wüstitin metalik demire tahvilini gösteren denklem (ki IS prosesinde bunun önlenmesi gerekmektedir) üzerinde durmak lazımdır.

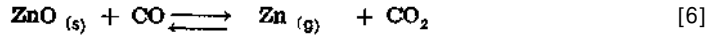
[5] numaralı reaksiyonun denge sabitesi Fe ve FeO aktiviteleri birim ünite kabul edildiğinde

$$K_{(5)} = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} \quad (a_{\text{Fe}} = a_{\text{FeO}} = 1,0)$$

şeklini alır. Oelsen ve Schürmann (6) in bu reaksiyon için verdiği eşitlikten istifade ile reaksiyonun denge sabitesi çeşitli sıcaklıklar için hesaplanabilir. Bu sabite $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ oranına eşit olması dolayısıyla katı wüstitin belli bir sıcaklıkta redüklenme şartlarını direkt ifade eder. Eğer kullanılan gazın $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ oranı bu sabiteden küçük ise wüstit dekire redüklenir.

1.3. Çinko Oksitin Redüksiyonu :

Çinko oksitin karbon ile redaksiyonu genellikle reversible ve endotermik bir reaksiyon olarak bilinmektedir. Formal olarak



denklemleri ile ifade edilen bu reaksiyonun en göze çarpan özelliği sağ taraftaki ürünlerin her ikisinin de gaz halinde oluşudur. Bu özellik IS fırını ile demir yüksek fırınının bilimsel bakımdan en büyük ayrıntısına işaret etmektedir.

[6] numaralı reaksiyon termodinamik yönden bilhassa kurşun şaft fırını cüruflarından çinko uçurulması (fuming) olaylarının tetkiki nedeniyle incelenmiştir. Bell ve d. (7) bu reaksiyonun denge sabitesini literatürde mevcut değerlerden faydalanarak hesaplamışlardır. Bu çalışmada daha yeni termodinamik değerler kullanılarak hakikate yaklaşma oranı artırılmaya çalışılmıştır. Kellogg (8), «fuming» prosesiyle alakalı bir yazısında empirik bazı sabiteler vermektedir. Bu sabitelerden istifade yoluyla ve iki reaksiyonun birleştirilmesi sonucu [6] numaralı reaksiyon için

$$\ln K_{(6)} = \frac{-21879}{T} + 13,735$$

formülü hesaplanmıştır. Hernekadar Kellogg bu denklemin 1400 ila 1600°K sınırları dışında kullanılmamasını tavsiye etmekte ise de, hesaplar için lüzumlu

olması sebebiyle daha alçak sıcaklıklar için de bu formül aynen geçerli sayılmıştır.

[6] numaralı reaksiyonun denge sabitesi

$$K_{(6)} = \frac{p_{Zn}}{p_{ZnO(s)}} \cdot \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \text{ şeklindedir.}$$

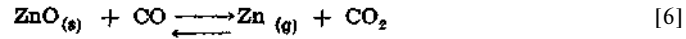
Fırın içerisinde şarjın henüz erimediği kısımlarda katı halde çinko oksit kristalleri veya parçacıkları mevcuttur. Dolayısıyla çinko oksit aktivitesi bir Lm ünite ($a_{ZnO(s)} = 1,0$) kabul edilebilir. Böylece de reaksiyonun denge p_{CO_2}/p_{CO} oranı $K_{(6)}$ sabitesine göre çeşitli sıcaklıklar için sistemdeki çinko kısmî buhar basıncının bir fonksiyonu olarak kolayca ifade ve hesaplanabilir.

Katı haldeki çinko oksit gaz halinde metalik çinkoya gazdaki p_{CO_2}/p_{CO} oranının $K_{(6)}$ sabitesinden küçük olduğu hallerde dönüşebilir. Bu oranın sabite ile eşitlik hali termodinamik denge durumudur. Belli bir sıcaklıkta ve belli bir çinko kısmî buhar basıncında bu oranın sabiteden büyük olması gaz halindeki metalik çinkonun katı haldeki çinko oksite geri oksitleneceğine delalet eder.

1.4. Katı Şarj İçindeki Reaksiyonların Birarada Tahlili :

Imperial Smelting fırınında işlenecek bir şarj içerisinde gerçekleşmesi istenen olay sadece katı haldeki çinko oksitinin gaz halinde metalik çinkoya dönüşümüdür. Bu esnada demir oksitlerin metalik hale geçmemesi gereklidir.

Bu şartları göstermek amacıyla Şekil 3'te

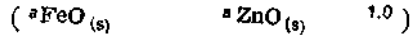


reaksiyonları için hesaplanmış denge durumları sıcaklığın bir fonksiyonu olarak p_{CO_2}/p_{CO} oranı şeklinde gösterilmiştir. Burada [3] numaralı reaksiyon bir atmosfer toplam basınç şartındadır ve [6] numaralı reaksiyon üç çeşitli çinko kısmî buhar basıncı için verilmiştir. Bunlardan 0,06 atmosfer olan çinko buhar basıncı endüstride tatbik edilen değerlere tekabül etmektedir.

[6] numaralı reaksiyonun çinko buhar basıncının bir atmosfer olduğu haldeki eğrisi ile [3] numaralı reaksiyonun kesiştiği nokta 1223°K (950°C) birim aktivitedeki çinko oksitten bir atmosfer basınçta metalik çinko istihsalinin denge şartlarını göstermektedir. Bu sıcaklıkta tekabül eden CO_2/CO oranındaki gaz karışımı ile sürekli olarak çinko istihsalini ancak sıcaklığın bu değerin üzerine çıkarılması ile mümkündür. Toplam ($CO_2 + CO$) basıncının bir atmosferin altına düşmesi çinko istihsalini mümkün olan sıcaklığın daha aşağı değerlere inmesini sağlar. Aynı şekilde istihsal edilen çinkonun kısmî buhar basıncındaki bir azalma keza sıcaklığın düşmesini sağlar. İşte muflar içinde çinko istihsalinin dayandığı termodinamik şartlar bu civardadır.

IS prosesinde istenen sadece çinko oksitinin redüksiyonudur, demir oksit redüklenmemelidir. Bunu kontrol eden şartlar bu şekilde gösterilen [5] numaralı

reaksiyona ait eğri ile [6] numaralı reaksiyona ait eğrilerin kesim noktalarıdır. Birim aktivitede çinko oksit ve birim aktivitede demir oksit



ile temas halinde bulunan bir atmosfer buhar basıncını havi metalik çinko bütün komponentler ile 1470°K (1193°C) noktasında termodinamik denge halindedir. Denge gaz pCO₂/pCO oranı 0,355 dir. Bu şartlar altında sadece çinko oksitin çinkoya redüklenmesi sıcaklığın 1193°C üzerine çıkarılması ile mümkündür. Bu sıcaklığın altına düşülecek olursa demir oksit redüklenir, çinko oksit haline geçer.

Çinko kısmi buhar basıncındaki bir azalma denge sıcaklığının alçalmasını sağlar. Teknikte Imperial Smelting fırınlarında istihsal edilen çinko buharının basıncı 0,06 atm. değeri civarındadır. Bu durumda denge sıcaklığı 980°C ve denge gaz karışımındaki pCO₂/pCO oranı 0,42 dir. Bunun ifade ettiği mana teknikte 0,06 atm. kısmi basıncında çinko istihsal etmek için 0,42 değerini verecek CO₂/CO oranında katı şarj içinde asgari 980°C sıcaklığının gerçekleştirilmesidir. Bu derece üzerindeki her sıcaklıkta -yukadaki şartlar altında- katı şarjdan sadece çinko oksit redüksiyona uğrar, demir oksitlerinde herhangi bir değişiklik vuku bulmaz.

Denge değerleri olarak burada tesbit edilmiş olan 980°C ve pCO₂/pCO oranının 0,42'ye eşitliği termodinamik bakımdan Imperial Smelting prosesini gaz ile katı fazlar arasındaki reaksiyonlar yönünden kontrol eden ana unsurlardır.

2. Gaz Fazındaki Reaksiyonlar :

Çinkonun katı faz içerisinden redüksiyonu sonucu teşekkül eden mahsul-ler tümüyle gaz halindedirler. Bu gazlar fırının en üst kısımlarında halen katı şarj ile temas halindedirler. Buradan şok kondansörlerine kadar herhangi bir değişikliğe uğramadan bu gazların ulaştırılması gerekir. Bu şartların termodinamik olarak incelenmesi için [6] numaralı reaksiyondan faydalanmak mümkün ve gerektir.

Demiroksitin redüksiyona uğramadığı şartlarda 0,06 atm. çinko buharı için denge sıcaklığı 980°C ve pCO₂/pCO oranı 0,42 olarak tesbit edilmişti. Bu şartlar haiz bir gazın fırını terk edip şok kondansörlerine ulaşana kadar en azından aynı sıcaklığı muhafaza etmesi şarttır. Sıcaklıkta bir azalma vuku bulduğu halde [6] numaralı reaksiyon reversible olduğundan karbon dioksit metalik çinko buharını oksitler ve katı halde çinko oksit teşekkül eder, ta ki Şekil 3'te bunu gösteren eğri boyunca daha alçak bir sıcaklıkta ve daha düşük bir CO₂/CO oranında yeni bir denge durumu teşekkül etsin. Dolayısıyla bu prosesin can damarlarından birisi ve çinko istihsalini etkileyen önemli bir faktör tepе gazının denge sıcaklığı üzerinde tutulması problemidir.

Görülmektedir ki, verilen şartlar altında, çinko istihsalinin kolaylaşması hem gaz-katı fazlar arasındaki, hem de gazlar içindeki reaksiyonlar bakımından sıcaklığın termodinamik denge sıcaklığının biraz üzerinde tutulmasıyla mümkün olmaktadır. Bunu temin için finnlarda tepе gazı içerisine belli bir miktar hava liflenmekte ve gazdaki karbon monoksitin bir kısmı karbon dioksit haline geçirilmektedir. Bu reaksiyon ekzoterm olması dolayısıyla

tepe gazı temperatüründe az da olsa bir yükselmeye sebebiyet vermektedir. Tabiatıyla bu işlem sonucu tepe gazındaki CO₂/CO oranı önemli olmayan çok cüzi bir yükselmeye uğramaktadır.

Imperial Smelting prosesinin teknolojik bakımdan metalürjiye getirdiği asıl yenilik gazlardan ergimiş kurşun vasıtasıyla çinkonun şok halinde kondansasyona uğratılması ve kurşun içerisinde çözünerek fırından alınmasıdır. Ne var ki likid kurşun ile kondansasyon bu işlemin hale hazır teknolojik tatbikat imkânları açısından sınırlıdır. Teknik literatürün tetkikinden 1957 yılına kadar başarı ile kondanse edilebilen gazların % 8 ilâ 10 CO₂ ihtiva ettikleri (Morgan (9)) daha sonraki yıllarda teknolojik gelişmeler sonucu bunun % 11 hatta kısa süreler için % 15'e kadar çıkarıldığı (Morgan (10)) görülmektedir. Son rakam ile ilgili olarak ilave edilmelidir ki, bu şartlarda gaz içindeki çinkonun kısmen tekrar okside olması tamamen önlenememektedir.

Teknikte çinkonun oksidasyonuna imkân verilmeyen azami değer pCO₂/pCO oranının 0,57 olduğu durum olarak kabul edilebilir. Bu şartlarda Şekil 2'de görülebileceği gibi 0,06 atm. çinko buhar basıncına tekabül eden temperatur yaklaşık olarak 1278°K, yani 1005°C dir.

Buradan görülmektedir ki temperatürün 980 ile 1005° C gibi küçük bir miktarda büyümesi denge gaz oranının 0,42 den 0,57 ye yükselmesini, yani büyük bir oranda artmasını sağlamaktadır. Bu, fırının ısı balansı açısından pozitif bir etkidir.

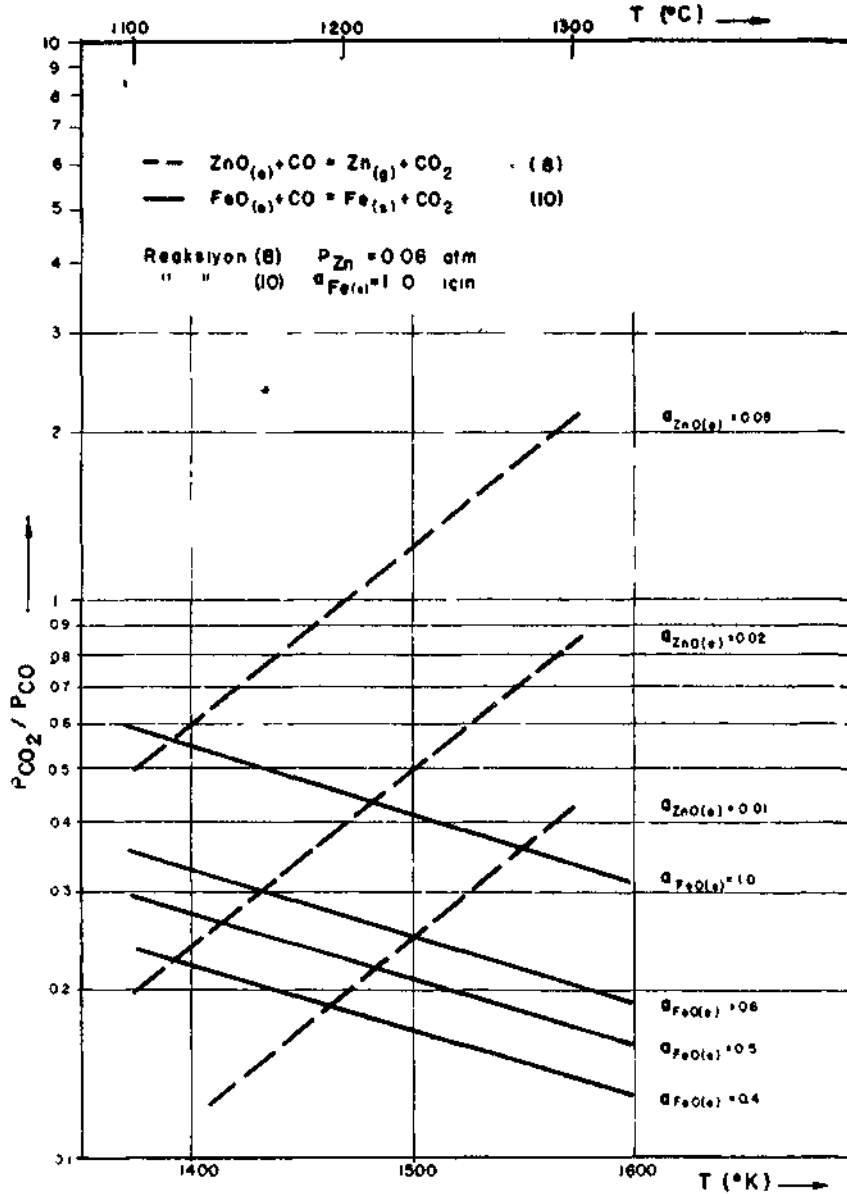
Termodinamik denge hesaplamalarını teknik tatbikat ile burada bir karşılaştırmasını yapmak mümkündür. 0,57 oranı için hesaplanan temperatur 1005° C dir. Fırın içinde yapılan ölçmeler tepe gazı temperatürünün fırın normal çalıştığı zamanlarda 1000°C civarında olduğunu göstermiştir

3. Gaz lite likid fazlar arasındaki reaksiyonlar :

Teorik olarak fırına verilen şarj içerisindeki bütün çinkonun katı-gaz reaksiyonları yoluyla fırının en üst kısımlarında redüklenmesi pekâlâ mümkündür. Ne var ki aşağıda izah edileceği üzere tüm çinkonun üst kısımlarda bu yolla redüksiyonu fırının daha alt zonlarında da demir oksitin redüklenmesine sebebiyet verecektir.

Morgan ve Lumsden (11) hacim olarak gaz haline redüklenmiş her % çinko biriminin fırın içerisinde gaz temperatüründe 80°C bir düşüşe eşit olduğunu bildirmektedir. Buna göre tepe gazlarının hacim olarak % 6 çinko ihtiva etmesiyle bağlı temperatur düşmesi $6 \times 80 = 480$ derecedir. Termodinamik denge durumu olarak 0,06 atm. çinko için hesaplanan temperatur 980° C idi. Demek ki tepe gazlarının 980° C olabilmesi için fırının alt seviyelerindeki gazın asgari $980 + 480 = 1460$ °C sıcaklığına sahip olması gerekmektedir. Bu ise Boudouard reaksiyonu nedeniyle gazın yaklaşık olarak saf karbon monoksitten ibaret olduğunu gösterir ki, bu şartlar altında demir oksitin de tamamen redüksiyona uğrayacağı sarihdir.

Teknik tatbikat değerleri (pCO₂/pCO = 0,57) alt kısımlardaki gazın temperatürü için 1485°C ye tekabül eder. Bu nedenle fırın içinde gaz - katı fazlar reaksiyonları vasıtasıyla çinkonun tümünün redüksiyonuna çalışmak doğru de-

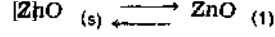


Şekil : 2 — Katı şarj içindeki reaksiyonların denge durumları.

ğildir. Literatürde (11) teknolojik tatbikatın çinkonun takriben % 40'ı bu şekilde redüklendiği sonuçlarını verdiğini belirtmektedir. Çinkonun geri kalan kısmı gaz ile likid fazlar arasındaki olaylar sonucu istihsal edilmekle prosesin tatbikatı gerçekleşmektedir.

3.1. Çinko Oksidin Likid Fazda Redaksiyonu :

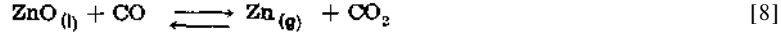
Finnin alt kısımlarında şarj artık ergimeye başlamıştır. Dolayısıyla bundan sonraki reaksiyonlar gaz ile likid fazlar arasında etüd edilmelidir. Çinko oksitin bu şartlar altında incelenebilmesi için likit çinko oksitin termodinamik değerlerinin yeteri bir sıhhatta bilinmesi gerekir. Ne var ki literatürde, (çinko ve çinko oksitin özelliklerinden dolayı), ölçülmüş değerler yoktur. Detaylı literatür etüdümüz sadece Richards ve Thorn (12), tarafından verilen



[71 numaralı reaksiyonun tahmini

$$\Delta G^\circ_{(7)} = 11100 - 5,00 T$$

değerlerinin bulunmasını sağlamıştır. Arzu edilen reaksiyon ve termodinamik değerler [6] ve [7] numaralı reaksiyonların birleştirilmesi sonucu elde edilmiştir :



Bu reaksiyonun denge sabitesinden hareketle ve endüstriyel şartların incelenmesi bakımından çinko kısmi buhar basıncını 0,06 atn. alarak denge $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ oranını likid çinko oksit aktivitesinin bir fonksiyonu olarak çeşitli sıcaklıklarda hesaplamak mümkündür.

Şekil 3 bu hesaplamaların sonuçlarını likid çinko oksit aktiviteleri 0,05 , 0,02 ve 0,01 olduğu hallerde göstermektedir. Bu değerler Şekil 3'teki değerlerle karşılaştırıldığında görülebilir ki, aynı şartlar altında likid çinko oksitin redüksiyonu katı çinko oksitin redüksiyonuna nazaran çok daha kolaydır. Diğer taraftan yine tekrarlanabilir ki, teorik olarak cüruftaki çinkonun yaklaşık olarak tümünün redüksiyon yolu ile destilasyonu mümkündür. Bunun yegâne sınırı cüruftaki demir oksitin redükte olmaya başladığı şartlar tarafından çizilmektedir.

3.2. Demir Oksitin Likid Fazda Redaksiyonu :

Yukarıda bahsedilen sebepten ötürü cürufa geçmiş likit demir oksit redüksiyon şartları büyük öneme sahiptir.

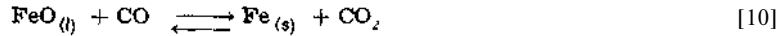
[5] numaralı reaksiyona termodinamik değerleri Sohuhmann (13) tarafından tablolannuş olan :



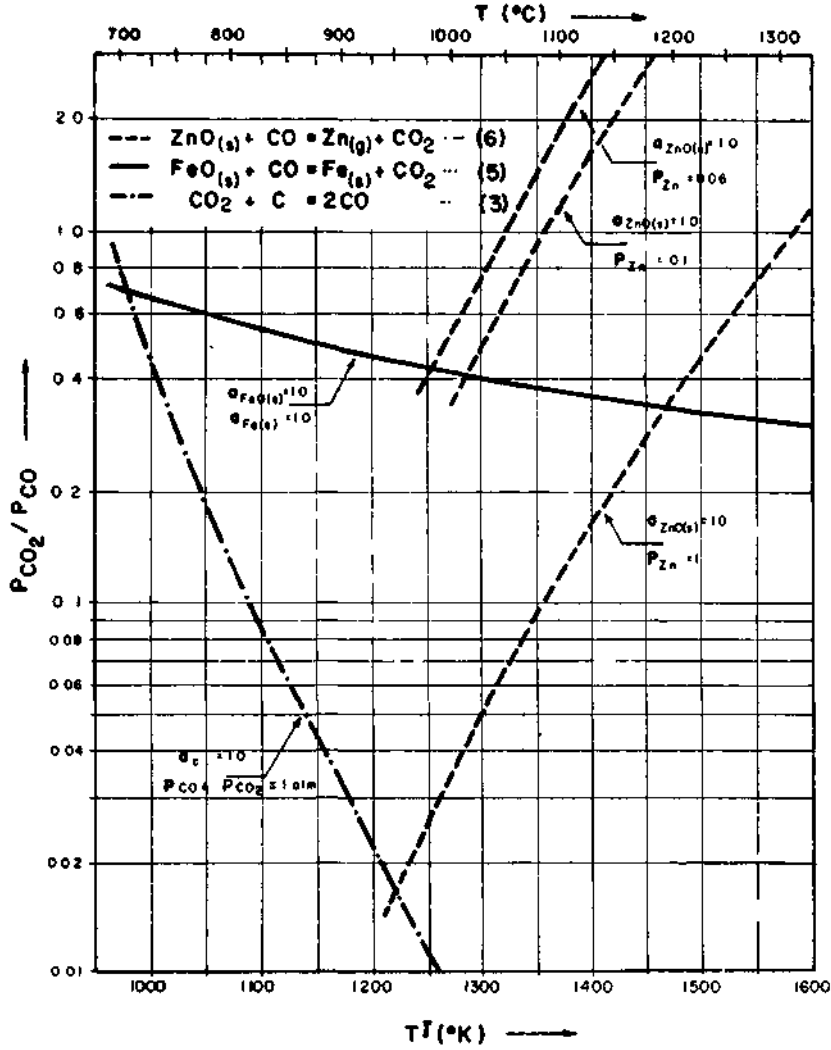
eşitliği olan [9] numaralı reaksiyonun ve bunun değerleri olan :

$$\Delta G^\circ_{(9)} = 8200 - 5,00 T$$

eşitliğinin katılmasıyla arzulanan reaksiyon ve bu reaksiyonun termodinamik değerleri bulunmuş olur :



Şekil 3 demir aktivitesinin birim ünite olduğu şartlarda ($a_{\text{Fe}(s)} = 1,0$) likid demir oksit aktiviteleri 1,0 , 0,6 , 0,5 ve 0,4 olduğuna göre hesaplanmış bağlantıları çinko oksit redüksiyon eğrileri ile müşterek olarak göstermektedir.



Şekil : 3 — Gaz ile likid fazlar arasındaki reaksiyonların denge durumları.

[8] numaralı reaksiyon eğrileri ile [10] numaralı reaksiyon eğrilerinin keşişme noktaları, demirin redüksiyona uğramaması şartından hareketle, cüruf içerisinde kalacak çinko miktarının bir ölçüsü olup, Imperial Smelting prosesinde elde edilebilecek azamî çinko randımanının teorik sınırlarına tekbül etmektedirler.

Yalnız Şekil'den görüldüğü üzere bu hesaplamalardan çıkan sonuçlar sadece aktivite değerleridir ve ağırlık yüzdesi bakımından cürufta kalan çinko miktarını veya cüruf bileşimini direkt vermemektedirler. Buna rağmen literatürdeki çeşitli ölçmelerden faydalanarak, büyük bir yakınlıkla, bu aktivite değerlerini teknolojik açıdan anlamlı hale getirmek mümkündür.

Imperial Smelting prosesinde istihsal edilen cüruflar bileşim olarak Fe-Ca-Al-Si-O multikomponent sistemi içerisindeyler. Genellikle CaO-FeO-Al₂O₃-SiO₂ dörtlü sistemi yardımıyla bu tip cürufların bileşimleri yaklaşık olarak tasvir edilebilirler. Literatürde bu dörtlü sistem içinde demir oksit aktivitelerini tayin için yapılmış çalışma yoktur. Sadece Taylor ve Chipmann (14) tarafından FeO-CaO (MgO)-SiO₂ sisteminde demir oksit aktiviteleri ölçülmüş ve Kameda ve Yazawa (15) FeO(FeS)-CaO-SiO₂ sistemi için bazı tahminlerde bulunmuşlardır. Bunlardan istifade yoluyla Imperial Smelting prosesi cinsinden bir cürufun içindeki demir oksit aktivitesini, bu etüd çerçevesinde büyük bir hataya düşmeden tahmin etmek mümkündür. Her hal-ü kârda FeO aktivitesi 0,3 ile 0,6 değerleri arasında olacaktır. Cüruftaki CaO/SiO₂ oranını kabaca 1,0 ve FeO konsantrasyonunu % 50 mol kabul edersek teknikte kullanılan cürufların bileşimini kabaca tayin etmiş oluruz. Bu şartlar altında bu cüruftaki demir oksit aktivitesi yaklaşık olarak 0,4'dür.

, Şekil 4'deki eğrilerin demir oksit aktivitesinin 0,4 olduğu eğri ile kesişme noktaları 1120° C'de çinko oksit için 0,02 ve 1190° C de ise 0,01 olarak bulunur. Denge gaz bileşiminin buna tekabül ettiği şartlarda cüruf içindeki çinko, bahsi geçen sıcaklıkların üzerindeki her sıcaklıkta gaz şekline redüklenebilir ve bu esnada cüruftaki demir oksitlerde herhangi bir değişim olması ihtimali yoktur.

Imperial Smelting prosesi cüruflarının ergime dereceleri bu değerlerin üzerindedir. Yaklaşık olarak cüruf sıcaklığını 1250 ile 1300° C kabul edebiliriz. Şekil'den görülebileceği gibi sıcaklık yükseldikçe hem demir oksitinin redükte olması ihtimali azalır ve hem de cüruftaki çinkonun aktivitesi daha küçük değerlere düşer. Bu çinko aktivitelerine tekabül eden ağırlık yüzdesi cinsinden çinko miktarını kafi olarak bilmiyoruz. Sadece BeU ve arkadaşları (7) tarafından verilen değerler muvacehesinde cürufta kalan çinko miktarının % 1 ile 2 arasında olması gerektiği sonucuna varırız kf, bu da Imperial Smelting prosesinin yüksek çinko randımanının teorik olarak bir ifadesi olur.

4. Toplam Reaksiyonların Teknolojik Değerlendirilmesi :

Teknolojik şartlarda tepe gazı içindeki çinkonun konsantrasyonu % 6 (hacim) dir. Bunun j% 60 kısmı gaz ile likid fazlar arasındaki reaksiyon sonucu redüklenecek ve tepe gazı 980° C sıcaklık ve pCO₂/pCO oranı olarak 0,42 değerlerinde elde edilecektir. Buradan hareketle gazın likid cüruf üzerindeki oranı 0,37 olarak hesaplanır. Bu orana bahsi geçen cüruf sıcaklığında tekabül eden çinko konsantrasyonu % 1 civarındadır.

Aslında likid cüruftan demir oksitleri redüklemeden çok daha fazla çinko destile etmek mümkündür. Ne var ki, bunun temini, gazdaki pCO₂/pCO oranını küçültmekle, yani gazı daha fazla redükleyici bir karaktere sokmakla mümkündür. Bu ise fırın içinde yukarı doğru yükselen gazların şaft içinde katı fazlar - gaz reaksiyonuna göre mühim miktarda demir redükleyeceğini gösterir, tşte bu husus Imperial Smelting prosesinin termodinamik bakımından diğer bir sınırır.

Sonuç olarak denilebilir ki Imperial Smelting prosesinin tüm imkânları katı fazlar ile gaz arasındaki reaksiyonların vuku bulduğu şaft içerisindeki termodinamik şartlar tarafından sınırlandırılmaktadır.

Bilimsel bakımdan görünüş bu merkezde olmasına rağmen, teknolojik tatbikat prosesin zor kontrol edilebildiğini göstermektedir. Fırın içerisinde ideal şartların yaratılması, bir taraftan ideal şarj temini ile diğer taraftan şarjın homojenitesi ve ısı balansının gerçekleştirilmesi bakımlarından pek mümkün olamamaktadır. Nitekim Belledun (Kanada) daki tesis yıllardır halen design kapasitesine yaklaşan bir üretim yapamamıştır. Cüruf içindeki çinko kayıpları halen tesisin kâr getirecek bir duruma geçmesine imkân vermemektedirler. Bu güne kadar en mükemmel işletme neticelerinin alındığı Berzelius (B. Almanya) tesislerinde bile cüruftaki çinko miktarı % 4 - 5 Zn değerlerinin altına düşürülememiştir. Genel olarak denilebilir ki hali hazır tatbikatında cüruflarda kalan çinko miktarı % 5-10 Zn olmakla Imperial Smelting proses teorik imkânlarından oldukça uzak bulunmaktadır.

Bibliyografik tanıtım :

- (1) Richardson, F. D. Ve J. H. E. Jeffes; J. of Iron and Steel Inst. London, 163 (1949) s. 397 - 420.
- (2) Richardson, F. D.; J. of Iron and Steel Inst. London, 175 (1953) s. 33 - 51.
- (3) Bauer ve Glaessner; Zeitzchrift für Physikalische Chemie 48 (1903) s 354 - 368.
- (4) Schenck, R.; Einführung in die Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse, Bd. 1, Springer Verlag, Berlin, 1932.
- (5) Darken, L. S. ve R. Gurry; J. Amer. Chem. Soc. 67 (1945) s. 1398-1412.
- (6) Oelsen, W. ve E. Schürmann; Hütte, Taschenbuch für Eisenhüttenleute, 5. Ed., Verlag von Wilhelm Ernst und Sohn, Berlin, 1961, s. 94.
- (7) Bell, R. C G. H. Turner ve E. Peters; J. Metals, Trans. A.I.M.E. 203 (1955) s. 472-477.
- (8) Kellogg, H. H.; Trans. A.I.M.E. 239 (1967) s. 1429-1449.
- (9) Morgan, J. W. K.; Inst. Min. Met. Bullet., London, 609 (1957) s. 553-565.
- (10) Morgan, J. W. K.; J. Metals (1964), January, s. 33-36.
- (11) Morgan, J. W. K. ve J. Lumsden; J. Metals (1959) April, s. 27Q-275.
- (12) Richards, A. W. ve D. F. J. Thorne; Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part 1, Interscience Publishers, New York - London (1961) s. 277-291.
- (13) Schuhmann, R. Jr.; Trans. A.I.M.E. 188 (1950) s. 873-884.
- (14) Taylor, C. R. ve J. Chipmann; Trans. A.I.M.E. 153 (1943) s. 228-247
- (15) Kameda, M. ve A. Yazawa; J. Min. Met. Inst. Japan, 78 (1962) s 414