

Zamanti Havzası Oksitli Çinko Cevherlerinin Değerlendirilmesinde Waelz Projesi

Erdoğan Yiğit*

OKSİTLİ ÇİNKO CEVHERLERİ DEYİMİ VE MEVZUBAHİS MİNERALLER :

Rotasyonu kolay olan Sfalerit (ZnS) haricindeki hemen hemen bütün çinko mineralleri söz konusudur. Bu mineraller daha ziyade seconder mineraller olup başlıca lan aşağıdadır :

Smitsonit	ZnCO ₃
Hidrozinkit	2ZnCO ₃ . 3Zn(OH) ₂
Willemit	Zn ₂ SiO ₄
Hemimorfit	Zn«(SiO ₄ (OH))»·H ₂ O
Kalamin	H ₂ Zn ₂ SiO ₅
Zinkit	ZnO

WAE LZ PROSESİNİN SEÇİMİ:

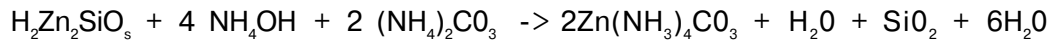
Düşük tenörlü oksitli çinko cevherlerinin değerlendirilmesi birçok bakımlardan güçlükler arzeder. Bugün flotasyon yoluyla Amin esaslı toplayıcılar kullanılarak bir zenginleştirme yapılabiliyorsa da cevherlerde ve prosesde bazı özellikler aranmaktadır.

a. Çinko oksit flotasyon undan ewel pülpün siklonlar kullanılarak şlamdan kur-

Hidrozinkit



Kalamin



tarılması lazımdır. Şlam deyimi takriben 10 mikron büyüklüğe kadar taneleri kapsamaktadır. Şlamın ekartesi tabiatıyla metal randımanını düşürmektedir. Bazı cevherler için %30'a kadar varan şlam dolayısıyla metal kaybı mevzubahisdir.

b. Cevherlerin yüksek miktarda demir mineralleri bilhassa limonit ihtiva etmesi gereklidir. Limonit sülfürleme reaktifi olarak kullanılan Na₂S'in sarfiyatını çok miktarda artırarak ve dolayısıyla ortamın pH'ını yükselttiğinden Zn flotasyonunu hemen hemen imkansız kılar

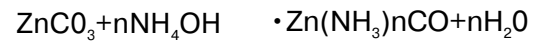
Asitler, bazlar ve diğer solüsyonlar kullanarak çözünme yolu ise sarfedilen reaktifleri fazla miktarda olmaları dolayısıyla havza cevherleri için ekonomik değildir.

Çinko oksit mineralleri başlıca 3 reaktif kullanılarak çözünebilir:

a. Amanyok ile

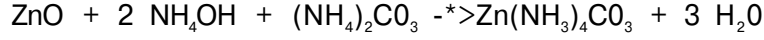
Çinko oksit mineralleri aşağıdaki denklemlere göre çözünür :

Smitsonit



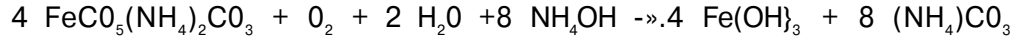
* Dr. Maden Y. Müh. EGE Üniversitesi

Zinkit



Amonyak kurşun ve toprak alkali elementlere tesir etmez. Fakat mevcut Fe, Cu ve az miktardaki Ag, Cd ve Co, Ni de aynı zamanda amonyakla çözünürler. Fe'

nin solüsyondan eliminasyonu solüsyona hava vererek aşağıdaki şekilde mümkün olabilir.



Cu, Ni, Co, Cd ve Ag'nin elektropotansiyelleri Zn metalinin bu elemanları açtığına çıkarmasını mümkün kılar,



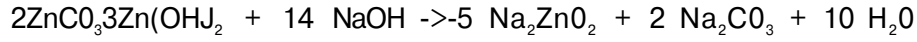
Yukardan görülüyorki en büyük müşkülât solüsyona geçen Fe'den dolayıdır. Zamanti bölgesi cevherlerinde Fe miktarı zaman zaman %30 kadar çıkmaktadır. Bu bakımdan bu cevherlerde hem amonyak sarfiyatı çok olacak hemde solüsyon

nun Fe'den arıtılması büyük zorluklar gösterecektir.

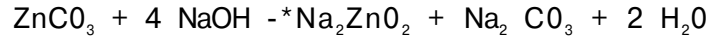
b. NaOH ile

Bu halde aşağıdaki denklemler جاریdir.

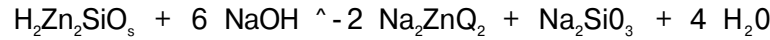
Hidrozinik



Simitsonit

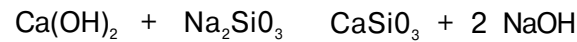


Kalamin: Solüsyon 60°C nin üstünde olmalıdır.



Solüsyona Fe, Pb ve Cu gibi metallerin yanında SiO₂ de geçer. SiO₂ nin iza-

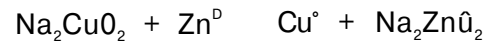
lesi ilave edilen kireç suyu ile aşağıdaki şekilde olur.



Fe, Pb, Cu ve diğer bazı metallerin elektropotansiyelleri Zn metalinin bu elemanları sünger metali şeklinde açtığına çıkarmasını mümkün kılar.

çen SiO₂ ve Fe dolayısıyla reaktif sarfiyatı çok yüksek olacak ve solüsyonun arıtılması da ayrıca zorluklar arzedecektir.

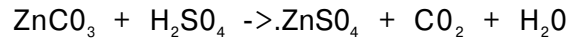
c. H₂SO₄ ile.



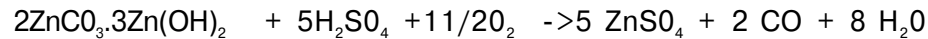
Görülüyorki burada da solüsyona ge-

Çözünme aşağıdaki denklemlere göre olur.

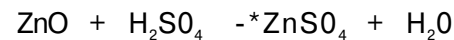
Simitsonit



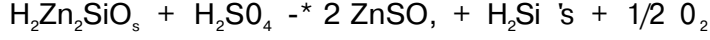
Hidrozinik



Zinkit



Kalamin



Bu durumda da Fe, Cu ve bazı diğer mineraller solüsyona geçer. CaCO_3 ve Pb mineralleri sülfat haline dönüşerek asit sarfına sebep olurlar. CaSO_4 ve FeSO_4 solüsyondan ayrılması filtrasyon ile olur. FeSO_4 ise solüsyona sönmemiş kireç ilavesile 3-3,5 pH civarında $\text{Fe}(\text{OH})_3$ halinde çöktürülür ve diğer elementler yine Zn metali ile sünger metal halinde açığa çıkartılabilir.

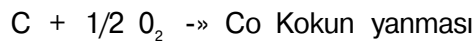
Bu çözüme itme metodunda da yüksek reaktif sarfiyatları mevzu bahis olduğundan zamanti oksitli çinko cevherlerine tatbiki ekonomik bakımdan mümkün değildir.

Yukarki mülahazalardan sonra geriye tatbik etmek üzere çinko cevherlerinden yüksek sıcaklık ile metalin uçurtulması esasına dayanan Waelz prosesi kalmaktadır.

WAE LZ PROSE SİNİN TARİHÇESİ VE TATBİKATI.

Proses DEDOLPH tarafından 1909 senesinde alınan bir patente dayanmaktadır. Bu patentin ilk olarak pratikte tatbikati F. Johansen tarafından Krupp firmasının işbirliği ile olmuştur. Yalnız Krupp firması tarafından 1925 tenberi şimdiye kadar 31 tesis ve 50 döner fırın yapılmıştır.

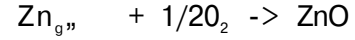
Waelz prosesinde kullanılan döner fırınlara ham cevherler, konsantreler veya toz cevherler veya bunların karışımları % 25 - %45 kok.tozu karıştırılarak verilir. Döner fırın karşı yönden ısıtılır. Sıcaklığın fırının çıkış ucuna doğru tedricen artmasında ndolayı malzeme ilk önce kurur sonra 900 - 1100 °C kadar çıkan sıcaklıklarda redüklenen cevherden çinko buharı teşekkül eder. Bu esnadaki reaksiyonlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.



$\text{ZnO} + \text{CO} \rightarrow \text{Zn}_{(g)} + \text{CO}_2$ Cevherin redüklenmesi

$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$ Boudouard reaksiyonu

Çıkan çinko buharı hava ile temas ettiği anda aşağıdaki şekilde oksitlenir.



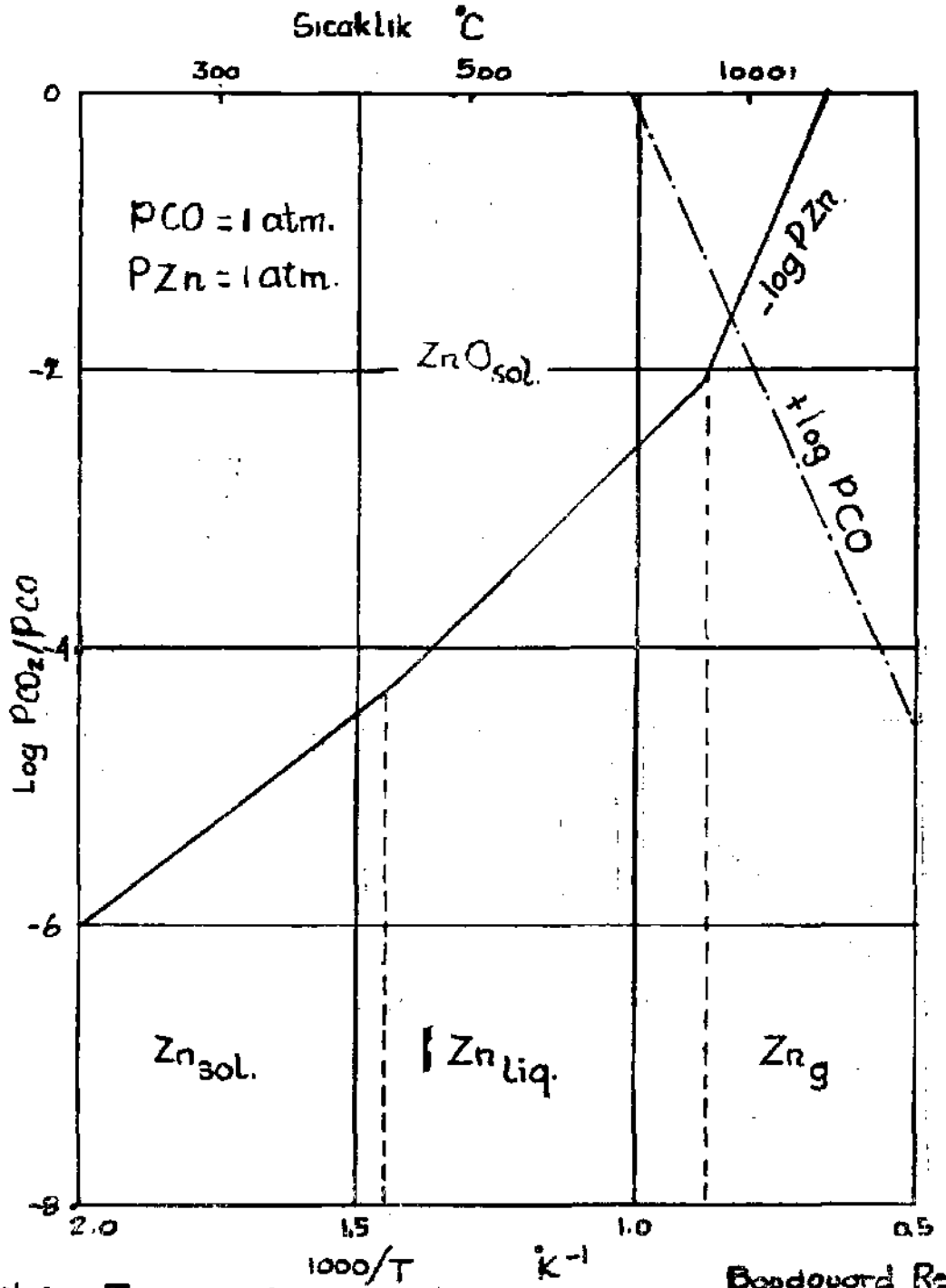
Hasıl olan çinko oksit tozları fırını hava çekişi ile terkeder ve mevcut filtrasyon tesislerinde tutulur. Bu esnada cevherde mevcut Pb ve Cd de aynı şekilde buharlaşır ve oksitleşerek tutulurlar.

Cevherde Zn, Pb ve Cd buharlaşması mevcut Cl ve F'unda büyük kısmı uçar. Cl ve F sonradan yapılabilecek elektroliz esnasında zararlı olduklarından müteakip klinkerleştirme ile iyice azaltılabilirler.

Fırından çıkan çinko oksit tozlarına waelz oksiti ismi verilir. Bu oksit çok porözdür. Yığma özgül ağırlıkları 1 gr/cm^3 ün altına inebilir ve su üstünde yüzebilirler. Bu yüzden elektrolizden evvel zorunlu olan sülfirik asitle çözünmeleri esnasında gerekli karıştırmada zorluk çıkartırlar. Yığma özgül ağırlığını artırmak için waelz oksiti klinker fırınlarında ikinci bir işleme tabi tutulur. Bu işlem esnasında geri kalan Cl ve F da iyice uçürülür. Bu esnada Pb ve Cd'in büyük kısmı buharlaşıp tekrar oksitlenerek waelz oksitinden ayrılırlar. Geriye yoğunlaşmış ve daha da artılmış çinko oksit kalır. Bu oksit öğütülerek müteakip sülfirik asitle çözünme işlemine gönderilir. Pb ve Cd oksit tozları ise torba fitrelerle ayrılıp bir kurşun izabe tesisinde değerlendirilebilirler.

Teorik Mülahazalar :

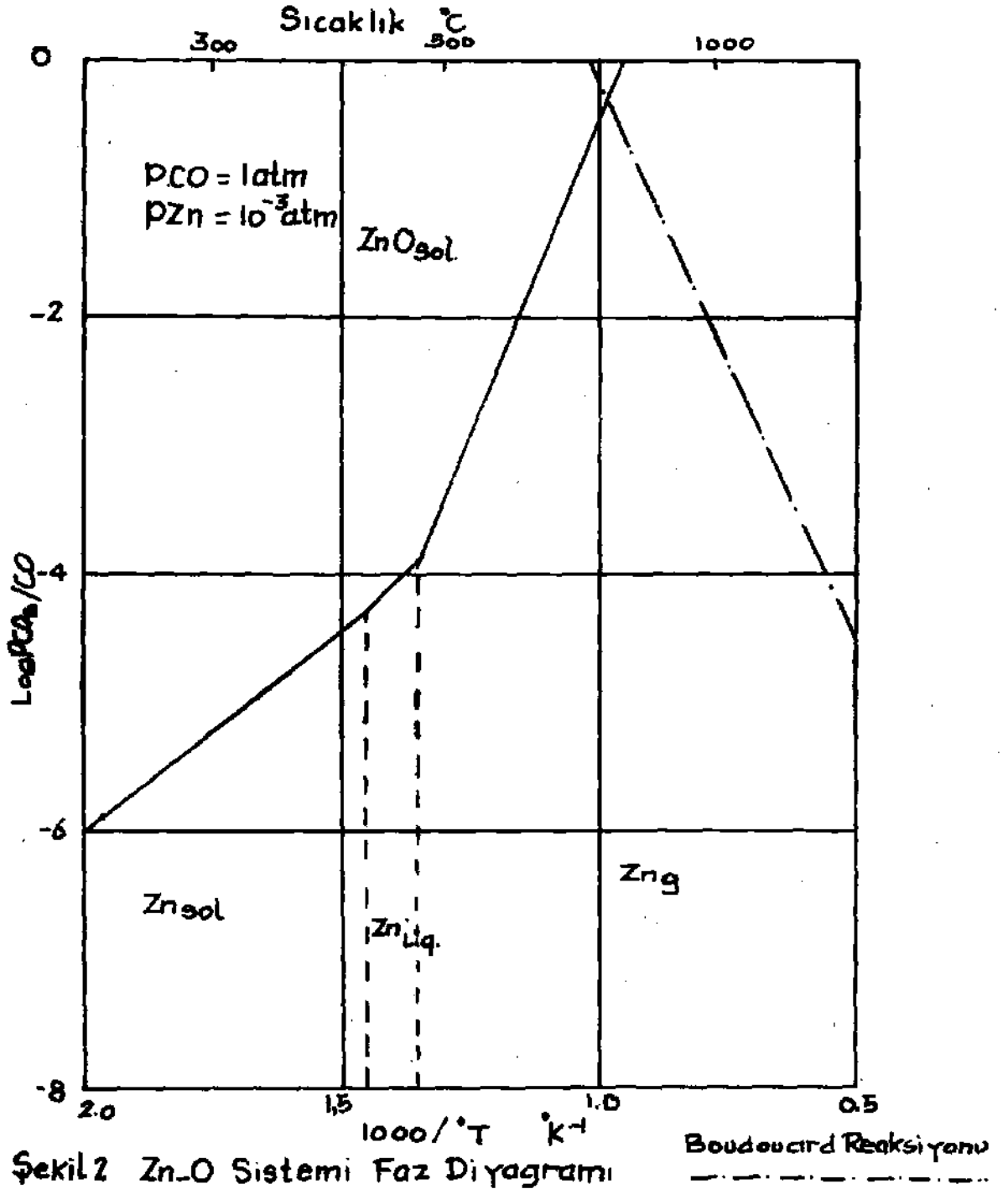
Şekil 1 deki faz diyagramından görü-



Şekil.1. Zn-O Sistemi Faz Diyagramı

lüyorki Co ve Zn kısmi basınçları 1 at alındığında çinko buharlaşması Boudouard reaksiyonuyla açığa çıkan CO istihsaline

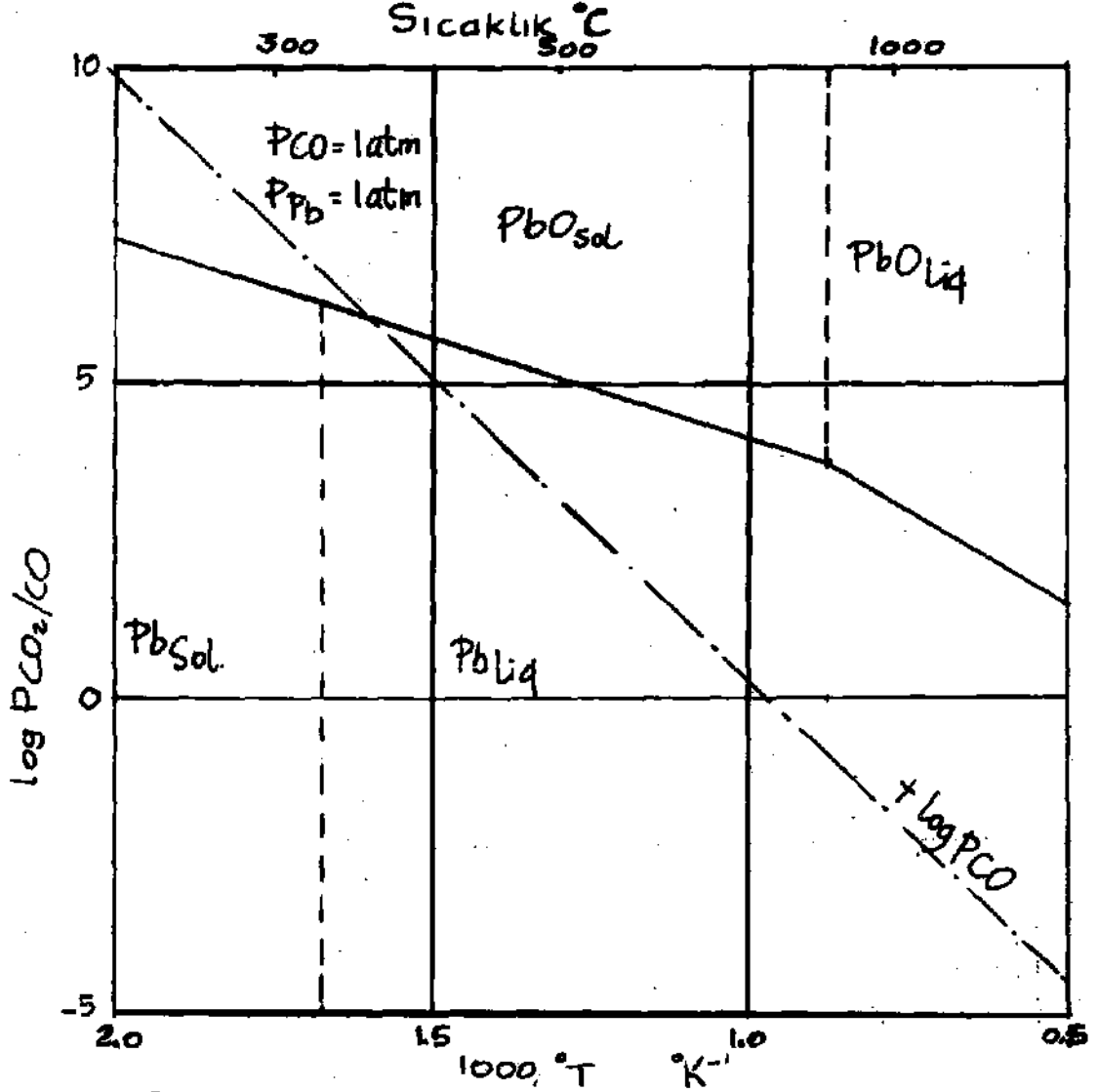
tabi olarak redüklenmeden sonra 950 °C civarında başlar. Şekil 2 ise Zn kısmi basıncının 10^1 alındığında çinko buharlaş-



masının daha düşük sıcaklıklarda ve 750 °C başlayacağını göstermektedir.

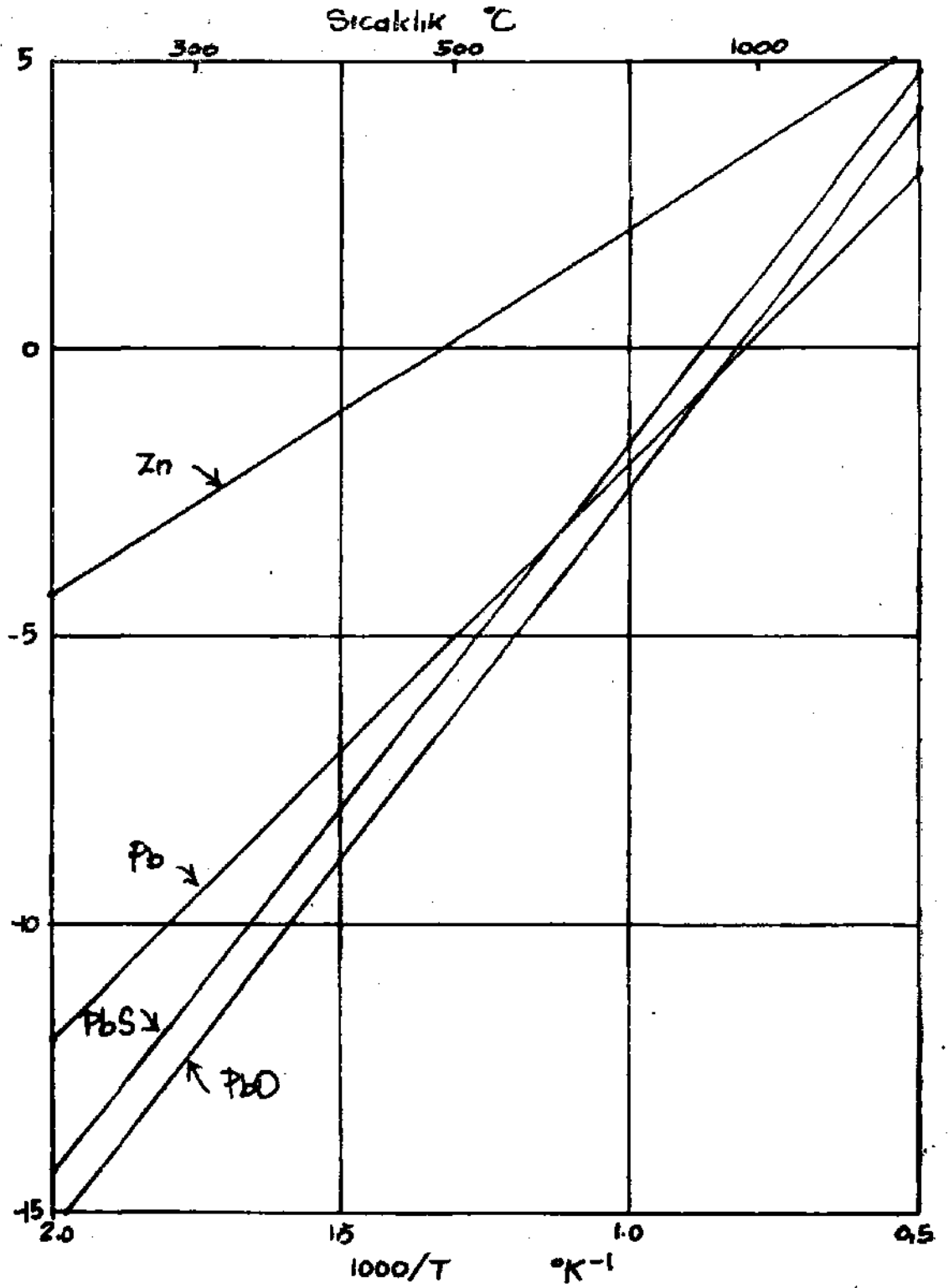
Şekil 3 deki faz diyagramı Pb'nin re-

düklenme sıcaklığını 350 °C olarak saptamaktadır. Kurşunun buharlaşması ise Şekil 4 deki eğrilerden görüleceği, üzere 900-1000 °C'da olmaktadır.



Şekil.3 Pb-O Sistemi Faz Diyagramı

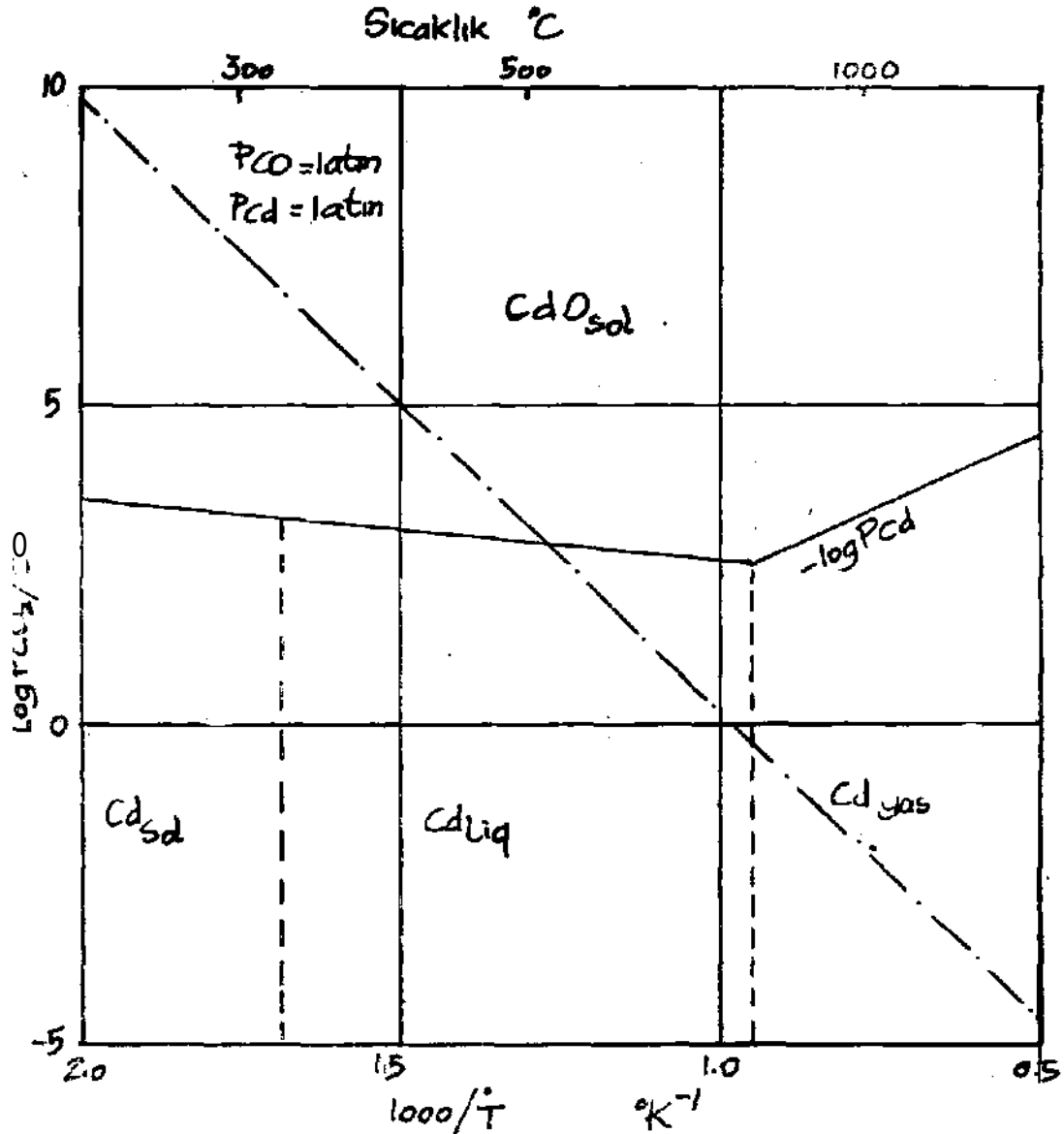
Boudouard Reaksiyonu



Sekil 4. Metalik Pb, Zn ve Pb bileşikleri buhar basma eğrileri

Şekil 5 deki faz diyagramına göre Cd'nun redüklenmesi 540 °C nin üstünde olmaktadır. Kadmiyumun buharlaşma sıcaklığı 765 °C de olduğundan cevherden uçurulmasında bir zorluk mevzubahis değildir.

Şekil 5 deki faz diyagramına göre Cd'nun redüklenmesi 540 °C nin üstünde olmaktadır. Kadmiyumun buharlaşma sıcaklığı 765 °C de olduğundan cevherden uçurulmasında bir zorluk mevzubahis değildir.

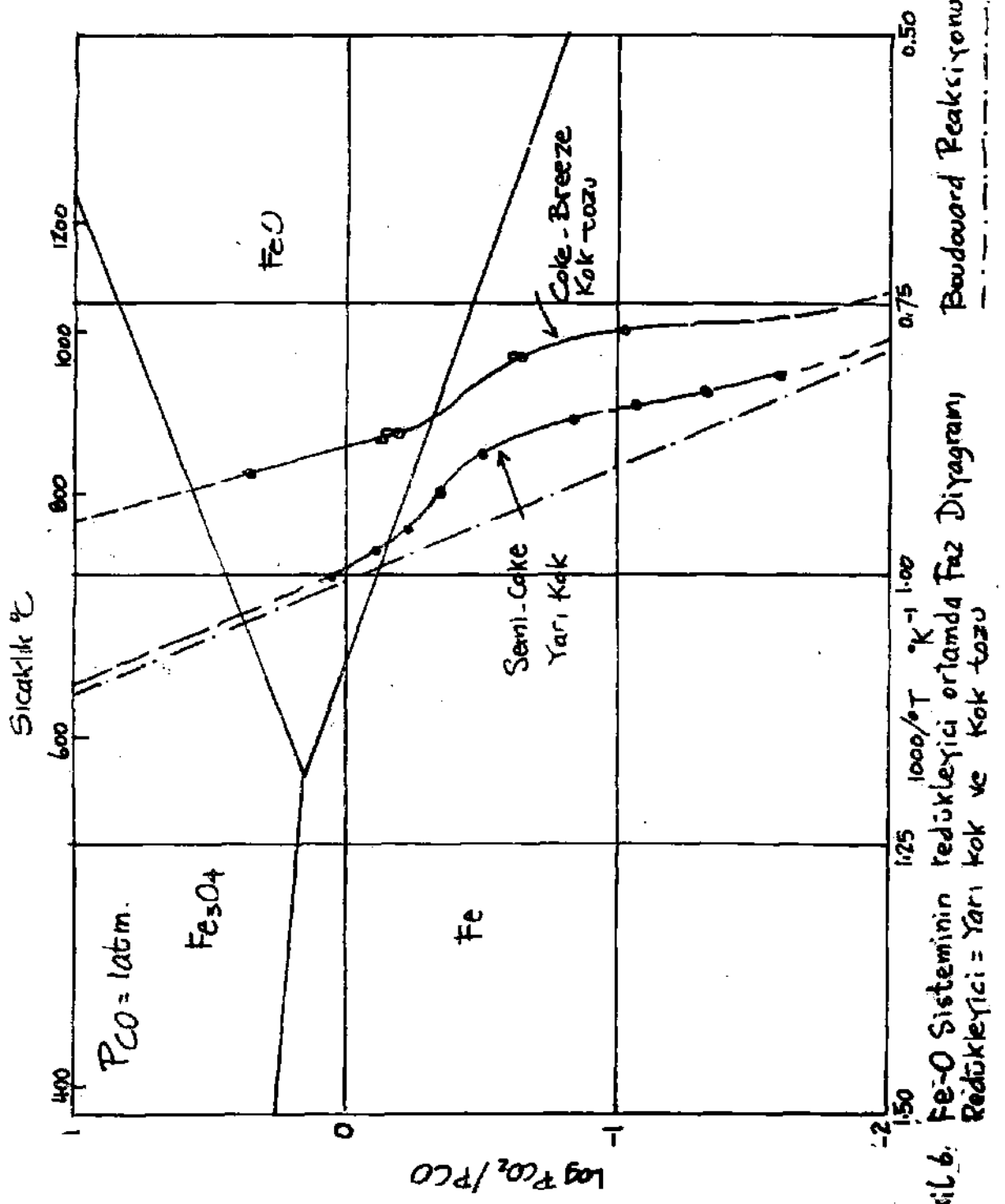


Şekil.5. Cd-O Sistemi Faz Diyagramı

Boudouard Reaksiyonu

Bu işlemler esnasında demir cevherleri de CO He mutad şekilde redüktenerek metalik hale geçerler. Şekil 6 daki Fe₂O₃, FeO faz diyagramlarında görüleceği üzere Fe'nin redüklenmesi Boudouard reaksiyonuyla çıkan CO'nun 1 at olması halinde 730 °C civarında olur. Yapılan deneylerde de metalik demire 800 °C civarında raslanması bu teorik mülahazayı teyid etmektedir.

Bu işlemler esnasında demir cevherleri de CO He mutad şekilde redüktenerek metalik hale geçerler. Şekil 6 daki Fe₂O₃, FeO faz diyagramlarında görüleceği üzere Fe'nin redüklenmesi Boudouard reaksiyonuyla çıkan CO'nun 1 at olması halinde 730 °C civarında olur. Yapılan deneylerde de metalik demire 800 °C civarında raslanması bu teorik mülahazayı teyid etmektedir.

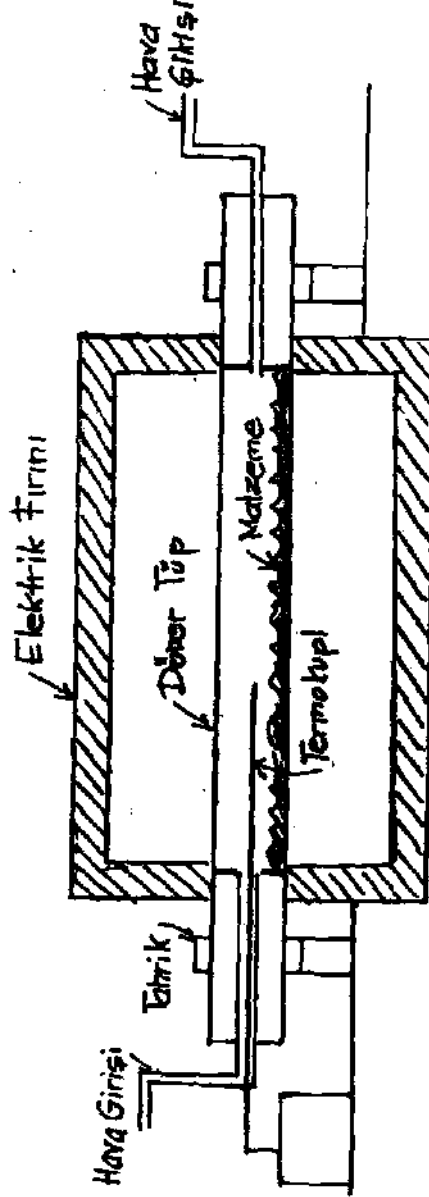


Şekil 6. Fe-O Sisteminin redükleyici ortamlarda Faz Diyagramı
Redükleyici = Yarı kok ve kok tozu

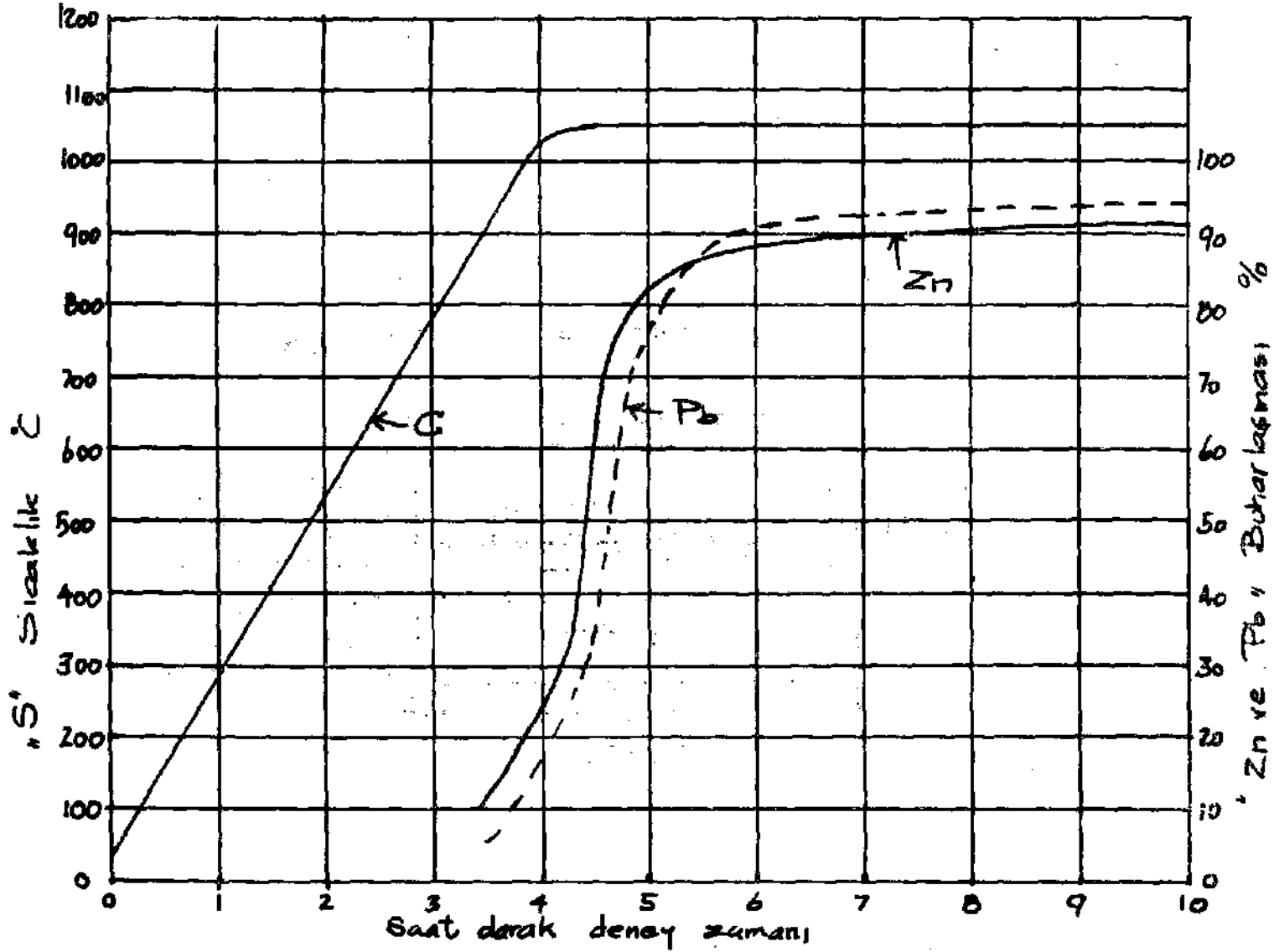
MEVCUT CEVHERLE YAPILAN PİLOT TE-
SİS VE LABORATUAR DENEYLERİ:

Şekil 7 de görülen tüpte yapılan de-
neylerde cevher, kok tozu ve Zonguldak
kömürü ile karıştırılıp elektrikle 900-1000

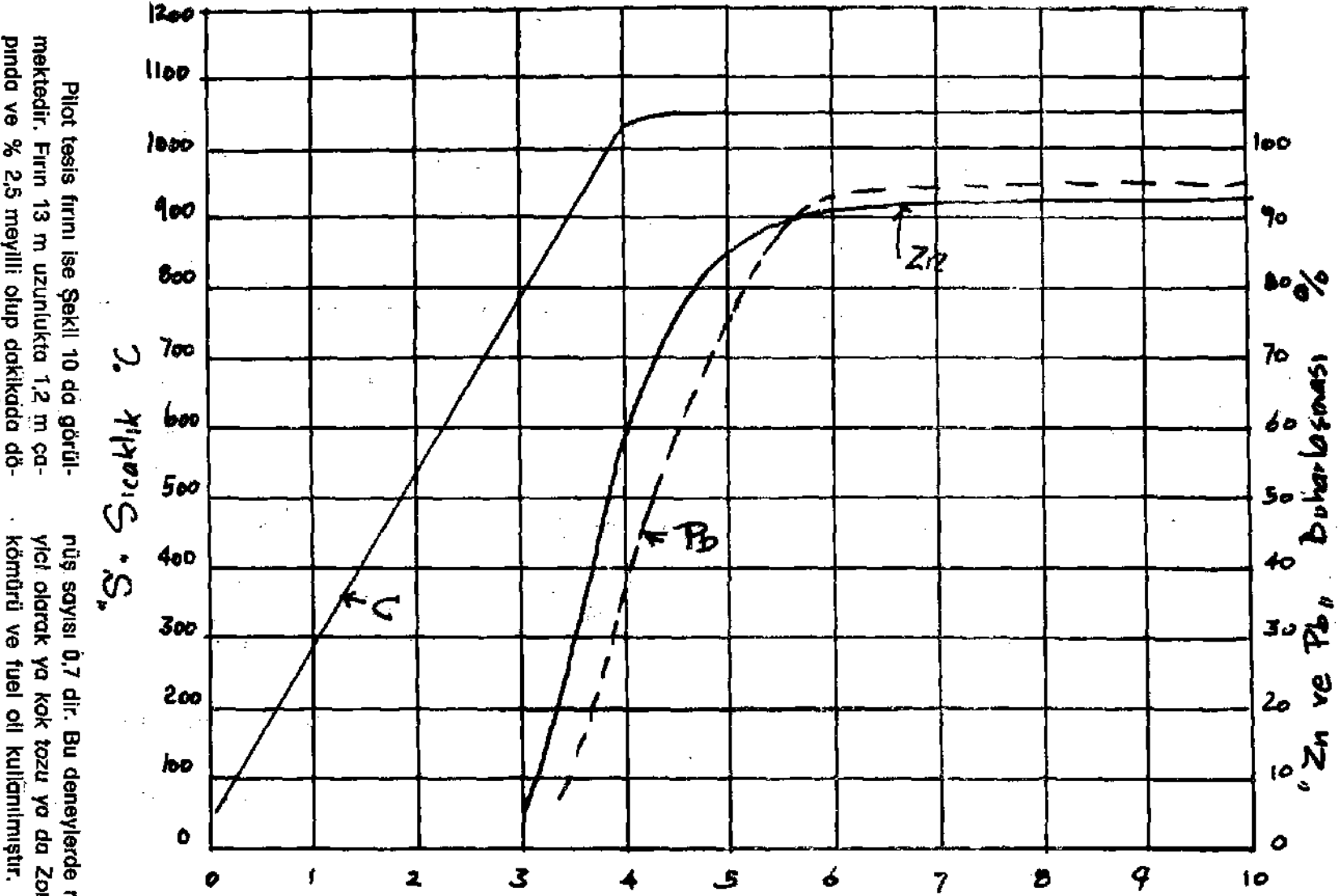
ve 1050 °C da ısıtılmıştır. Bu derecelere
tekabül eden numunelerde Zn ve Pb ana-
lizleri yapılmış ve Şekil 8 ve 9 da bulunan
buharlaştırma randımanları grafik olarak
gösterilmiştir.



Şekil 7. Laboratuvar tipi Döner Fırın



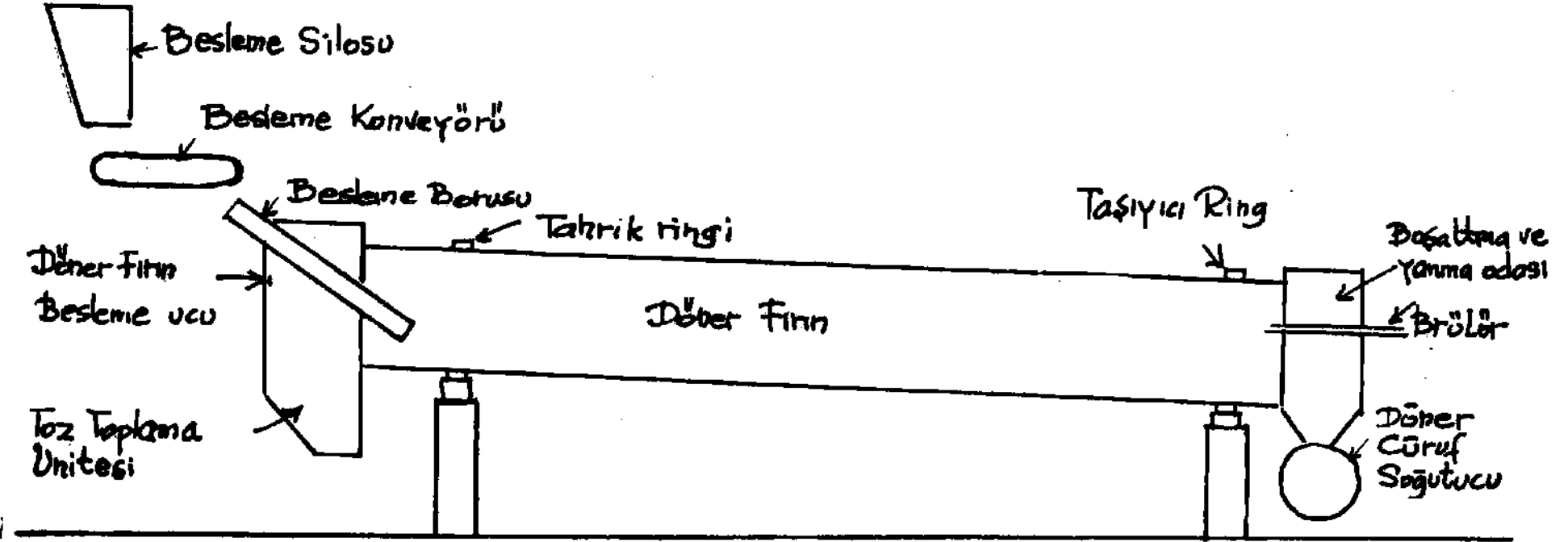
Şekil B Redoktan olarak koksözü kullanılmasıyla laboratuvar tipi döner fırında Zn ve Pb buharlaşma verimliliği



Şekil 9. Redükten olarak Zonguldak kömürü kullanılmasıyla Laboratuvar tipi döber Fırında Zn ve Pb buharlaşma randımanları

Pilot tesis fırını ise Şekil 10 da görülmektedir. Fırın 13 m uzunlukta 1,2 m çapında ve % 2,5 meyilli olup dakikada 60-

nüş sayısı 0,7 dir. Bu deneylerde reduktör olarak ya kok tozu ya da Zonguldak kömürü ve fuel oil kullanılmıştır.



Şekil 10. Töcrübelerde kullanılan Döner Fırın

Bu deneylerde kullanılan cevher karışımının kimyevi kompozisyonu aşağıdadır:

Zn % 23,5 : Pb % 2,1 : Fe % 20,1 : MnO %0.13 : Cu 0.01 : Cd % 0,06 SiO₂ % 10.2 : Al₂O₃ % 5.9 : TiO₂ % 0.5 : CaO % 3,1 : MgO % 0.62 : Na₂O % 0,04 : K₂O % 0.14 : P % 0,1 : S % 0,025 : F % 0,01 : Cl % 0,0 As % 0,024 : H₂O % 6,8 (bağlı) : H₂O % 9,8

Kullanılan redükleyiciler ve yakıtların kimyasala analizleri:

	Kok tozu	Zonguldak Kömürü
Bağlı C	87.6	61.0
Uçucular	1,4	26,9
Kül	11.0	12.0
Toplam S	0,92	0,41

Kül analizi :

SiO ₂	46,5	44,9
Al ₂ O ₃	27,9	29,2
CaO	2,2	6,0
MgO	1,8	2,1
Fe ₂ O ₃	7,2	5,4
SO ₃	0,64	4,5
H _n O	15,5	2,6
Kalori :	7400	7140

Yapılan deneylerin toplu sonuçları Tablo 1 de verilmiştir.

1 ve 2 inci grup tecrübelerde kok tozu ve fuel oil kullanılmıştır. 3 üncü grup tecrübelerde kok tozu ile Zonguldak kömürü kullanılmış olup bu tecrübelerde Zonguldak kömürünün yüksek reaksiyona girmek özelliğinden dolayı demir eriyerek fırın kabuk bağlamıştır.

4,5 ve 6'ıncı grup tecrübelerde bu kabuk bağlamaya mani olmak için kireç taşı ilave edilmiş ve bu kabuk bağlama nisbeten önlenmiştir.

Waelz deneylerini müteakip elde edilen Waelz oksit klinker fırınına verilmiştir.

Alçak ve yüksek sıcaklıklarda yapılan deneylerin sonuçları Tablo 2 de görülmektedir.

SONUÇ:

Flotasyon ve hidrometallurjik metodların Zamantlı havzası oksitli cevherlerine kabili tatbik olmaması üzerine Waelz prosesinin bu cevherlere tatbikatı Krupp firmasının pilot tesislerinde yapılan deneylerle araştırılmıştır. Yukarıda toplu halde Tablolarda verilen sonuçların analizi aşağıdadır :

iyi bir çinko uçurma randımanı elde etmek için fırın sıcaklığının 1100 °C ı geçmesi gerekmektedir. Demir cevherlerinin % 80'ninin metalik hale redüklenmesi ile birlikte % 90 çinko uçurma randımanına erişilmektedir:

Yüksek sıcaklıklarda cüruf fazlaca yumuşayarak fırın kabuk bağlamaktadır. Kabuk bağlamaya mani olmak için kok miktarı fırına verilen cevher miktarının % 20 si civarında tutulmalı ve ayrıca cevher miktarının % 10'u kadar fırına kireç taşı ilave edilmelidir.

Verilen cevherin tane büyüklüğü küçüldükçe fırının kabuk bağlaması çoğalmaktadır. Çinko uçma randımanının ise tane büyüklüğü ile fazlaca bir ilgisi yoktur. Bu yüzden cevher çok İnce kırılmamalıdır.

Yüksek derecelerdeki İyi bir çinko uçurma randımanı aynı zamanda iyi bir kurşun uçurma randımanına da tekabül etmektedir.

Waelz prosesiyle % 70,9 tenörlü bir Waelz oksit elde edilmekte ve müteakip klinker ameliyesinde de Cl ve F miktarı kritik miktarların çok aşağılarına düşürülmektedir. Waelz prosesi esnasında uçmuş Cd klinker işleminde daha da zenginleşerek uçmaktadır. Hasıl olan klinkerin yığma özgül ağırlığı 2,5 gr/cm³ dür.

Tablo 1

GRUP	Cevher Kg. Miktarı	Kok Tozu Kg. Miktarı	Fuel Oil Lt. Miktarı	Zonguldak Kömürü Kg. Miktarı	Maksimum C° Sıcaklık	Curuf Kg. Miktarı	Waelz Oksit Kg. Miktarı	Kimyasal Analizler							
								Curuf				Waelz Oksit			
								Zn	Pb	C	Fe	Zn	Pb	Cl	F
1	13 824	5 400	3 226	—	1090	5994	2880	4,8	0,17	13,0	35,8	71,1	4,9		
2	14 328	5 760	1 886	—	1181	6264	3303	2,6	0,18	5,8	40,6	71,2	5,5	0,04	0,05
3	18 480	3 780	—	7 498	1127	8976	4411	1,6	0,26	20,8	27,4	71,0	5,7	0,04	0,05
4	6 400	1 126	—	2 908	1017	5128	1056	10,5	—	22,0	24,4	64,8	5,4	0,08	0,08
5	12 800	768	—	6 448	1044	10560	2520	10,1	1,6	13,8	27,5	66,8	5,8	0,06	0,07
6	30 240	5760	—	10 540	1102	18 252	5940	3,3	0,45	18,8	27,6	69,7	4,6	0,04	0,05

Tablo 2

Waelz Oksit Miktarı Kg.	Fuel Oil Miktarı Lt.	Maksimum Sıcaklık C°	Klinker Miktarı Kg.	Klinker Oksit Miktarı Kg.	Klinkerin Kimyasal Analizi				
					Zn	Pb	Cd	Cl	F
13120	2976	1132	11144	734,0	73,8	3,2	0,02	0,001	0,005
9600	2112	1062	9060	264,0	74,0	3,0	0,02	0,001	0,005

Genel olarak deneyler esnasında % 2C ye varan malzeme kayıpları müşahede edilmiştir. Kapalı brr fabrika devresinde bu kayıpların azalacağı düşünülürse randımanların daha da artacağı muhakkaktır.

Fırının kapasitesi M³ hacim başına 135 Kg. Zn-f-Pb olarak hesaplanmıştır ki bu iyi bir değerdir.

Yukarda ki mülahazalara tamamiyle paralel olarak halen kurulmakta olan ÇINKUR

tesislerinde Welz prosesi uygulanacaktır. Tesis Waelz fırınları Üç, Efektroliz ve Haddehaneden ibaret olup bu sistemin incelenmesi ayrı bir yazı mevzuudur.

Bu yazının hazırlanmasında içten müzaheret gösteren başta Genel Müdür Sayın Abdurrahman Aydın olmak üzere bütün ÇINKUR personeline teşekkürü bora biliyorum.

REFERASLAR :

- 1 B. Blazy, Valorisation des Minerals, Paris 1970 Presses Universitaires de France
2. O. Kubassohewski, E. Evans, C.B. Alcock, Metallurgical Thermoshemistry, London 1967, Pergamon Press
- 3 Untersuchungsbericht Nr: UB 1025/71 Krupp Forschungsinstitute
- 4 I. Barin, O, Knacke, Thermodynamische Tabellen, Aachen 1969