Pirometalurji

Pirometalurji, yüksek sıcaklıklar gerektiren bir ekstraktif metalurji metodu diye tarif edilebilir.

•***Pirometalurji İçinde Yeralan Uygulamalar;***

•*Kurutma*

•*Kalsinasyon*

•*Kavurma*

•*Sinter,Pelet Yapma (Aglomerasyon)*

METALURJİK ÖN İŞLEMLER

•*Ergitme*

•*Destilasyon*

•*Konvertisaj*

•*Ateşle Tasfiye*

•*Döküm* v.b uygulamalar şeklinde sıralanabilir.

METALURJİK ÖN İŞLEMLER

- **Cevherin fiziksel ve kimyasal özelliklerini daha sonraki metalurjik işlemlere uygun hale getirmek için uygulanan işlemlerdir.**
- **Kurutma, Kalsinasyon, Kavurma ve Aglomerasyon gibi işlemlerden oluşur.**

1. Kurutma

- Cevher, konsantre ve katkı malzemelerinin içerdikleri suların uçurulmasıdır (buradaki su, kristal bağlı değil, serbest sudur).

- Suyun giderildiği maddeler **katı,sıvı veya gaz** olabilir.

- Suyun madde içindeki halleri, **sıvı nem, su buharı ve ya kimyasal bağlı su** halindedir.
- Kurutma prosesi de bu farklı şartlara göre farklılıklar gösterir.

- Suyun buharlaşma ısısının yüksek olması bu işlemin masraflı olmasına neden olur.

- Kurutma genellikle soğuk katı maddeleri sıcak hava veya gazlarla temas ettirmek suretiyle yapılır ve suyu uçurulur.

- Bazen hava veya gazların içerisindeki rutubetin alınması gerekir.
- Havanın rutubeti alındığında bu havaya kuru hava denir.

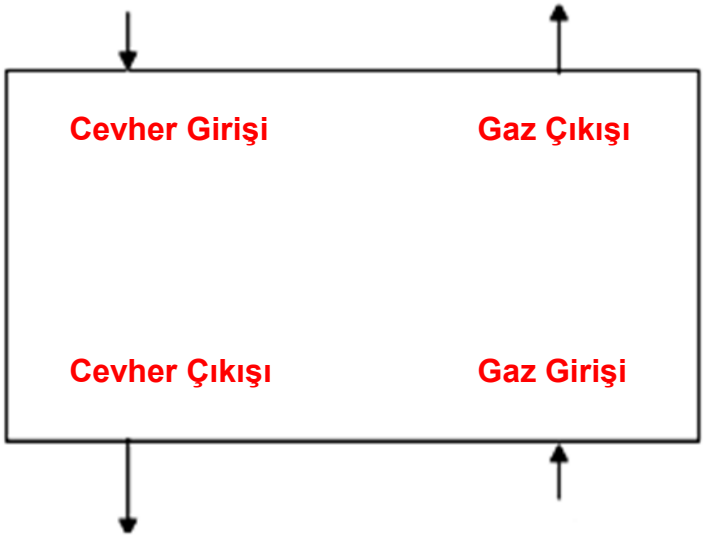
- Havanın kurutulmasında en çok kullanılan metot rutubetli havayı kalsiyum klorür veya silika jel içerisinden geçirmekle yapılır.

- KURUTMA İŞLEMİ NEDEN YAPILIR?
- Pirometalurjik işlemlerde büyük miktarda **ısı kaybına yol açan suyu maddenin bünyesinden uzaklaştırmak için**,
- Birçok metalurjik işlemlerde istenmeyen **yan izolasyonların oluşumuna engel olmak** için,
- Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında fırınlara yapılan şarjın ani hacim büyümelerini ve **fırında meydana gelebilecek patlamaları önlemek** için,
- Kurutulmuş malzemenin bir yerden başka bir yere **nakli daha ucuz olduğu** için.

- Kurutma işlemi genellikle **döner fırınlar da yapılmaktadır.**
- **Kurutulacak ürün, sıcak hava veya gazlarla imkân nispetinde fazlasıyla temas ettirilmelidir.**
- Bu sırada harcanan enerji **suyun sıcaklığını yükselterek buhar basıncını arttırdığı gibi suyun buharlaşması için gerekli olan ısıyı da** sağlar.

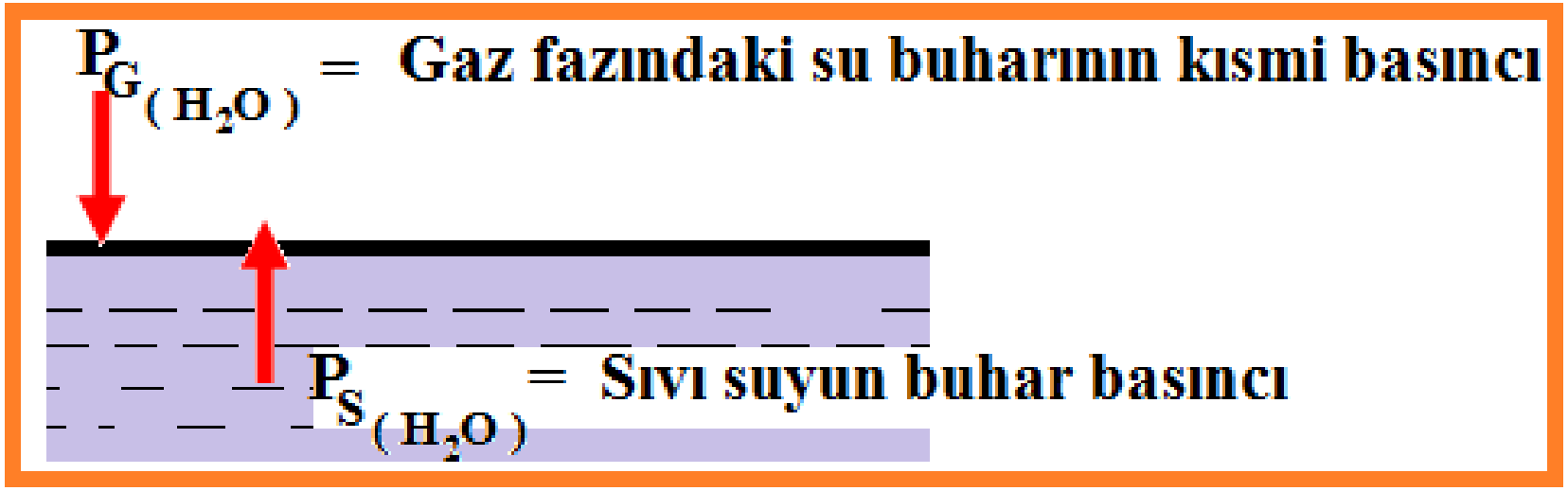
- Ayrıca fırın gazlarının da, su buharı basıncını arttırarak, kondanse olmasına izin vermeden hızla fırından alınması gereklidir.
- Bu nedenle **kurutma daima ters akım prensibine** göre yapılır.

- *Kurutma işlemine girecek ürünün akış yönü ile kurutmayı yapacak gaz veya havanın akış yönü terstir*.



- KURUTMA İŞLEMİNE TERMODİNAMİK AÇIDAN YAKLAŞIM

- **Suyun katı maddeden çıkarılması buharlaşma yoluyla sağlanır. Suyun sıvı halden buhar haline geçebilmesi için *suyun buhar basıncının çevre atmosferdeki suyun kısmi basıncından yüksek olması gereklidir*.**
- **Suyun buharlaşması olayı endotermiktir ve aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşir.**
- $H_2O_{(s)} \rightarrow H_2O_{(g)}$ $\Delta H_{298} = 43{,}9$ kJ
- Bu durum , **«maddeyi kurutma sıcaklığına getirmek için ihtiyaç duyulan ısıya ilave olarak buharlaşma ısısı da verilmeli»** anlamı taşır.



1. $P_{S(H2O)} > P_{G(H2O)}$ ise su buharlaşır,
2. $P_{S(H2O)} = P_{G(H2O)}$ ise denge hali
3. $P_{S(H2O)} < P_{G(H2O)}$ ise yoğunlaşma olur.

- **Isıyı veren kaynakla buharlaştırılan su taneciklerinin sıcaklıkları arasındaki fark ne kadar fazla olursa birim zamanda buharlaşan su miktarı o kadar fazla olur.**

- **Bu nedenle kurutmada yüksek sıcaklık avantaj sağlar.**

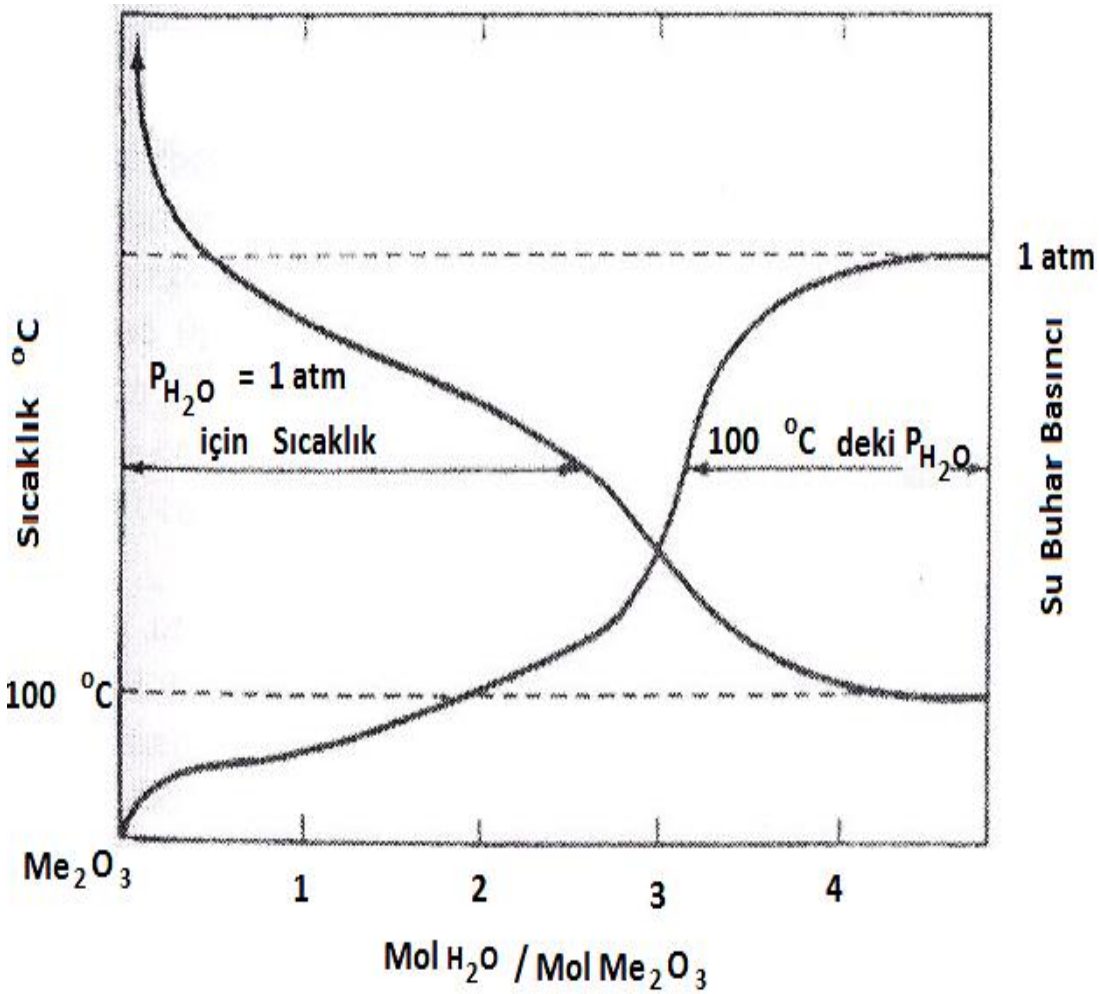
- **Ancak sıcaklığın artmasıyla ısı kayıplarının artması, bazı kimyasal reaksiyonlara engel olma, ergimeyi önleme gibi durumlar nedeniyle sıcaklık sınırlı tutulur.**

- Suyun buhar basıncının sıcaklığa bağlı olarak değişiminin termodinamik olarak ifadesi aşağıdaki şekildedir.
- logP= $\frac{\Delta H}{4{,}575T} + A$ burada,
- P= Suyun buhar basıncı
- T= Sıcaklık
- H= Yoğun faz buharlaşma ısısı
- A=İntegral sabiti
- H daima (+) olduğuna göre bu denklem, buhar basıncının mutlak sıcaklık artışı ile exponansiyel olarak yükseldiğini ifade eder.

- **Serbest ve kimyasal bağlı su arasında kesin bir sınır yoktur.**

- **Serbest suyun bir maddeden uzaklaştırılması sırasında önce absorblanmış su ve sırasıyla nispeten gevşek bağlı su, ve çok kuvvetle bağlı su giderilir.**

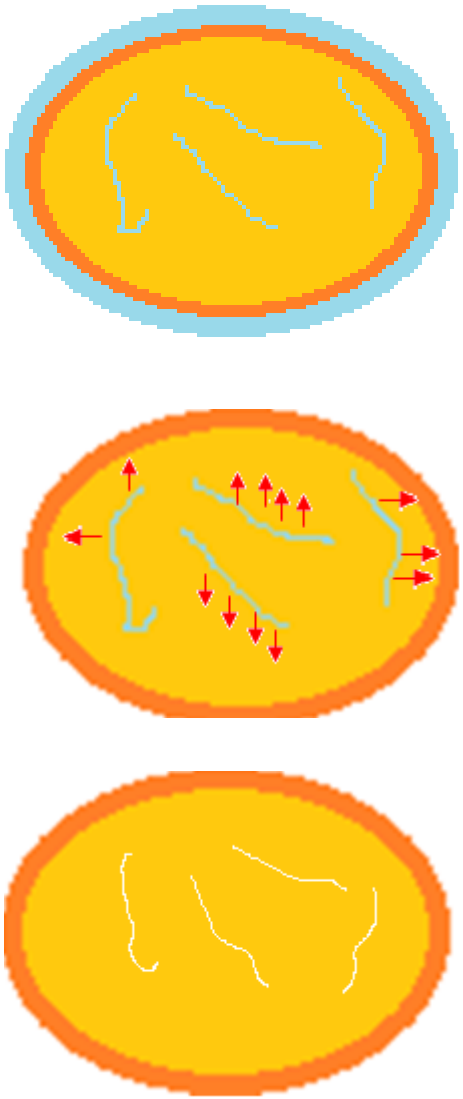
- Hareketli bir ortamda (mesela hava) çıkarılacak maksimum buhar hacmi, Daltonun Kısmi basınçlar kanununa göre
- $\frac{P_{H_2O}}{P_{Hava}} = \frac{V_{H_2O}}{V_{Hava}}$ veya $V_{H_2O} = V_{Hava}\frac{P_{H_2O}}{P_{Hava}}$
- Eşitliği ile hesaplanabilir.



Me_2O_3-H_2O sistemi için sabit sıcaklıkta su buharı basıncı

- **Şekilden de görüleceği gibi, suyu gidermek için sıcaklığında artması gereklidir.**
- **Buna göre Al_2O_3'ten suyun son kalıntılarını da uzaklaştırmak için sıcaklığın 1000°C'yi aşması gerekir.**
- **Buna paralel olarak buharlaşma entalpisi azalan su miktarıyla artacaktır.**

- **Kurutma Kinetiği**
- **Kurutma işlemi iki kademede gerçekleştirilir.**
- **Birinci kademede malzemenin yüzeyinde bulunan su buharlaşır.**
- **İkinci kademe, malzeme içindeki su yüzeye gelir ve buharlaşma gerçekleşir.**
- **Bu durumda buharlaşma hızı, malzemenin parça boyutuna, fiziksel özelliklerine, su içeriğine vb. bağlıdır.**



Kurutma Hızı- Zaman İlişkisi

- Noktalı çizgilerle gösterilen A-B arasındaki bölüm, **malzemeye ısı verilmesiyle hemen gerçekleşen ani buharlaşmayı gösterir.**

- B-C aralığında buharlaşma hızı (**birim zamanda buharlaşan su miktarı**) sabittir ve bu bölge **serbest yüzeyden buharlaşmanın oluştuğu birinci kademeyi gösterir**.

Kurutma Hızı- Zaman İlişkisi

- C-D eğrisi kurutma hızının zamanla azaldığı ikinci kademeyi gösterir.
- Bu kademede, malzeme içindeki su difüzyon yoluyla yüzeye gelerek buharlaşması gerçekleştiğinden, buharlaşma hızı giderek azalmaktadır.
- Bu nedenle işlem difüzyon ve suyun buharlaşmayla ilgili faktörlerce sınırlanmaktadır.

- KURUTMA HIZINA ETKİ EDEN FAKTÖRLER
- Kurutma hızı aşağıdaki faktörlerin etkisiyle arttırılabilir:
- 1.**Kurutma sıcaklığı**nın arttırılması:
- *Özellikle kurutmanın ikinci kademesinde etkilidir. Sıcaklığın arttırılması hem difüzyonu arttırır, hem de havadaki doymuş rutubet miktarını arttırır*.
- 2. **Gaz hızı**nın yükseltilmesi: *Kurutmanın sonuna doğru etkisi sıfıra düşer.*
- 3. **Kurutma gazının nispi rutubet**inin düşürülmesi: Her sıcaklıkta havanın maksimum doymuş buhar basıncı vardır. Bu basınca göre ne kadar az rutubet içerirse kurutma hızı o kadar artar.
- 4. **Dış basınc**ın azaltılması: Bu şekilde çok hızlı bir kurutma sağlanır. Birçok endüstride vakum kurutması başarıyla uygulanmaktadır.

❑ 5. Isıtmanın buharlaşma yönünde olması:

❑Metalurjik işlemlerde genellikle ısıtma buharlaşma yönünde değildir. Sıcak gazlarla ısınan malzeme yüzeyinden içeriye doğru azalan bir sıcaklık dağılımı söz konusudur. Bu sırada az geçirgen yüzeyler oluşacak şekilde ısıtma yapılırsa buharlaşma büyük ölçüde azalır.

❑ Endüstriyel uygulamalarda kurutma genellikle sıcak yanma gazları ya da baca gazlarının kurutulacak maddenin içinden ya da üzerinden geçirilmesiyle yapılır.

❑ Sıcak gaz ya da hava, ya malzeme yüzeyinden ya da içinden geçirilerek hem su buharı oluşturulur, hem de oluşan su buharı sistemden uzaklaştırılır.

- Bir çok entegre metalürji tesisinde atık durumunda olan birkaç yüz derece sıcaklıkta, kullanılabilir gazlar vardır.

- Eğer yoksa ekstra yakıt yakılmalıdır fakat bu yakıtın çok yüksek kalitede olması gerekmez.

- Kurutma döner fırında, ya da sabit ya da akışkan yataklı fırınlar gibi farklı tipte bir çok fırında yapılabilir.

- Kurutma işleminde sıcaklık nispeten düşük olduğu için genellikle ciddi malzeme problemleri yoktur.

- Kurutma işlemi genellikle atmosfer basıncına açık sistemlerde yapılır.
- Su, 100°C'de 1 atm. basınca ulaşır. Bu sıcaklık metalurjik açıdan düşük bir sıcaklık olmasına rağmen, işlem sırasında açık sistemler ve hareketli ortamlar kullanılır.
- Yeterince yüksek bir buharlaşma hızı elde etmek için, toplam atmosfer basıncından daha yüksek buhar basıncına sahip olunması tercih edilir.
- Bu yüzden kurutma ya atmosferik basınçta ya da düşük basınç altında yapılır.
- Atmosferik basınçta kurutulacak madde suyun normal kaynama noktasının üzerine ısıtılır, düşük basınç altında kurutmada ise atmosfer basıncı belli bir sıcaklıkta, suyun buhar basıncının altına çekilir.

- **Dalton kanunu** :
- **Bir gaz karışımının toplam basıncı karışımdaki her bir gazın tek başına ortaya koyduğu basınçların toplamına eşittir.**
- **Nemli bir havanın toplam basıncı = $P_T = P_{H2O} + P_{KH}$**
- **Toplam hacmi ise = $V_T = V_{H2O} + V_{KH}$**

$$pV = n\,R\,T \qquad n = \frac{pV}{RT}$$

$$p_1V = n_1R\,T \qquad n_1 = \frac{p_1V}{RT}$$

$$P_2V = n_2R\,T \qquad n_2 = \frac{p_2V}{RT}$$

$$\frac{P_{KH}}{P_{H_2O}} = \frac{n_{KH}}{n_{H_2O}} = \frac{P_{KH}}{P_T - P_{KH}}$$

$$\frac{V_{KH}}{V_{H_2O}} = \frac{n_{KH}}{n_{H_2O}} = \frac{V_{KH}}{V_T - V_{KH}}$$

$$\frac{V_{KH}}{V_{H_2O}} = \frac{P_{KH}}{P_T - P_{KH}}$$

$$V_{H_2O} = \frac{V_{KH}(P_{H_2O})}{(P_T - P_{H_2O})}$$

$$V_{H_2O} = \frac{V_{KH}(P_T - P_{KH})}{P_{KH}}$$

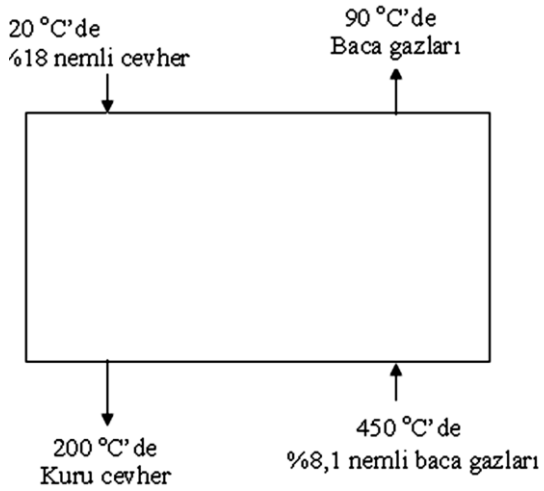
- *Soru 1.*
- Bir demir cevheri analiz edilmeden önce havada kurutulmaktadır. Bu kurutma sırasında numune %8 oranında ağırlık kaybına uğramaktadır. Havada kurutulmuş numune %4,5 nem, %85,5 Fe_2O_3, ve %10 SiO_2 bileşiminde olduğuna göre numunenin havada kurutulmadan önceki bileşimi nedir?

- *Soru 2.*
- İçinde aşağı doğru yavaşça cevher geçen bir fırında Fe cevheri yukarıya doğru çıkan sıcak baca gazlarıyla kurutulmaktadır. Giren gazların miktarı saatte 7200m^3 olup N.Ş. da analizi aşağıda verilmiştir. Cevher kuru olduğunda içinde %90 Fe_2O_3, %10 SiO_2 bulunmaktadır.

		%
CO_2	=	10,6
O_2	=	6,5
N_2	=	74,8
H_2O	=	8,1

$$P_{H_2O_{(90^oC)}} = 526 mmHg$$

- Yaş cevher %18 nemli olup, bunun tamamı kurutucuda çıkarılmaktadır. Cevher 20 ^oC'de girmekte, 200^oC'de çıkmaktadır. Gazlar 450 ^oC'de girmekte ve 90 ^oC'de çıkmakta olup çıkışta 1/4 su buharıyla doyurulmaktadır. Barometre basıncı 740 mmHg'dir. Buna göre 8 saatlik çalışmada kurutulan yaş cevher kaç tondur.



8 saatte giren gazlar	=	$7200 m^3/h \times 8\ h$	=	$57600 m^3$
8 saatte giren gazlardaki su (nem)	=	$57600 m^3 \times 0{,}081$	=	$4666\ m^3\ H_2O$
Giren kuru havanın hacmi	=	57600-4666	=	$52934\ m^3$
Çıkışta gazların içindeki suyun hacmi	=	$V_{H_2O} = \dfrac{V_{KH}(P_{H_2O})}{(P_T - P_{H_2O})}$		

Bu durumda 90°C'de çıkan gazlardaki suyun buhar basıncını bilmemiz gerekir

90°C'de çıkan gazlardaki suyun buhar basıncı (1/4 su buharına doymuş)	=	526 x (1/4)	=	131 mmHg

$$V_{H_2O} = \frac{52934x131}{(740-131)} = 11390 \text{ m}^3 \qquad =$$

Cevherden çıkan su = Gazlarla çıkan su – Gazlarla giren su = 11390 -4666 = 6724 m^3

1 mol gaz N.Ş'da 22,4 lt hacim kaplar

1 kmol gaz ise 22,4 m^3 hacim kaplar

1 kmol H_2O = 18 kg

6724 m^3 H_2O x $\frac{18kg}{22,4m^3} = 5403kg$ H_2O

Cevher %18 nemliydi

100 kg cevher 18 kg nem

x 5403 kg su

x=30016,7 kg = 30 ton cevher (yaş)

- **Soru 3**
- Ağırlıkça %18 nem içeren bir cevher, dakikada 10 m^3 debi ile gelen %6 nemli hava ile kurutulmaktadır. Gazlar fırını 90°C'de ve %30 su buharına doymuş olarak terk etmektedir. Barometrik basınç 720 mmHg olduğuna göre bir saatte kurutulabilecek cevher miktarını hesaplayınız. (90 ^{o}C'de $P_{H_2O_{(90^oC)}} = 526 mmHg$)