- **1.KALSİNASYON -KARBONATLARIN AYRIŞMASI-**
- Özellikle **karbonat, şeklindeki metal bileşiklerinin ısıtma yoluyla metal oksit haline dönüşümünü belirleyen işlemlere kalsinasyon denir.**
- **Sülfat ve hidroksit şeklindeki metal bileşiklerinin de bu şekilde metal oksit haline dönüşümünü belirleyen işlemlere Kalsinasyon adı verilmektedir.**
- **Kalsinasyon işlemleri endotermik dönüşümleri kapsar.** Karbonatlı bir bileşiğin parçalanması
- $MeCO_3 \rightarrow MeO + CO_2$ genel denklemiyle gösterilir.

- $MeCO_{3(k)} \rightarrow MeO_{(k)} + CO_{2(g)}$
- $Me(OH)_{2(k)} \rightarrow MeO_{(k)} + H_2O_{(g)}$
- $MeSO_{4(k)} \rightarrow MeO_{(k)} + SO_{3(g)}$

- Bu tip parçalanma reaksiyonlarının hızı, sıcaklık yükseldikçe artar.

- Kireç taşı ($CaCO_3$), manyezit ($MgCO_3$) ve dolomit ($xCaCO_3.yMgCO_3$) gibi toprak alkali karbonatlar özellikle üretim metalurjisinde **temel cüruf yapıcı ve refrakter hammaddesi** olarak yaygın kullanım alanı bulurlar.
- **Bu bileşikler prosese katılmadan önce işlem sırasında mutlaka bir kalsinasyona tabi tutulurlar.**

- Termodinamik açıdan sabit sıcaklıkta bir karbonatın parçalanması **CO_2 kısmi basıncının bir fonksiyonudur.**

- **$MeCO_{3(k)} = MeO_{(k)} + CO_2$**

- reaksiyonunun denge sabiti, **katı madde aktiviteleri bire eşit olduğundan CO_2 kısmi basıncına eşittir.**

Magnezit

$MgCO_3$ ----------> $MgO + CO_2$ 625° C

Kalker

$CaCO_3$ ----------> $CaO + CO_2$ 910 ° C

Dolomit

$Mg\ Ca\ (CO_3)_2$ ----------> $MgO + CaO + 2CO_2$ 730 ° C

Simitsonit

$ZnCO_3$ ----------> $ZnO + CO_2$

- **Kurutmanın tersine, kalsinasyon sadece suyun değil, karbon dioksitin ya da hidratlar, karbonatlar gibi kimyasal bağlı diğer gazların uzaklaştırılmasını da kapsar.**

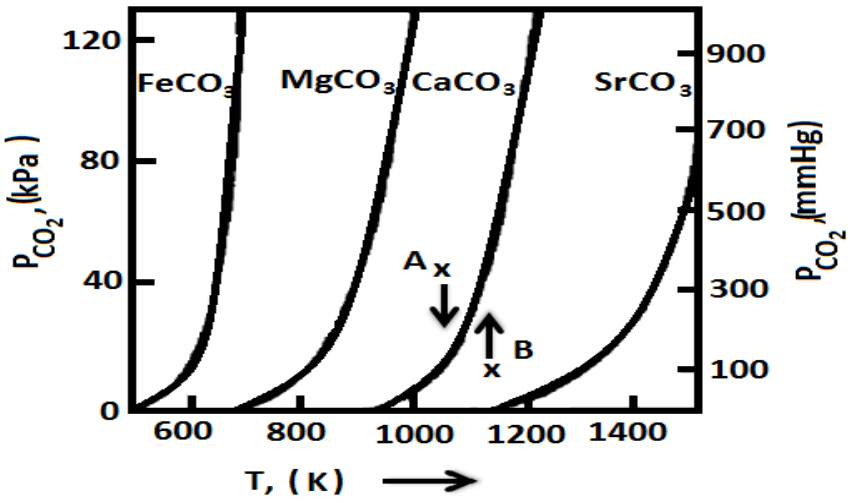
- ***Metalurjik öneme sahip karbonatlar,*** **Kireçtaşı, Dolomit ve Magnezittir**.

- Bunlar bazı prosesler için gang minerali olurken, bazıları için de hammaddedirler.

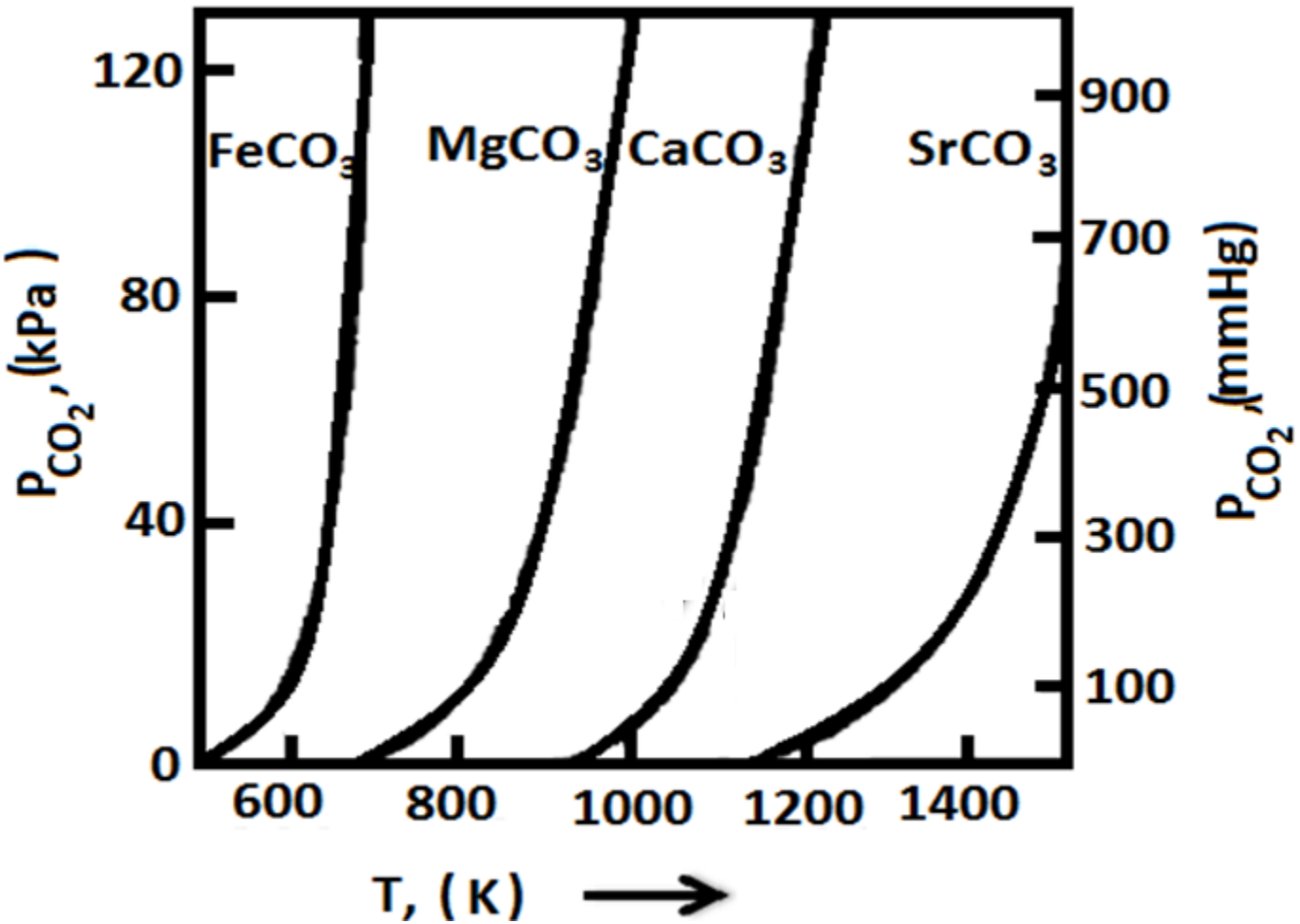
- **Kalsinasyon İşleminin Termodinamik Olarak İrdelenmesi**
- Bir karbonatın parçalanması
- **$MCO_{3\,(k)} \rightarrow MO_{(k)} + CO_{2\,(g)}$**

$$P_{CO_2} = f(T) = K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{R\,T}\right)$$

- Burada
- K denge sabiti,
- G^o ise yukarıdaki reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli **serbest enerji değişimidir.**



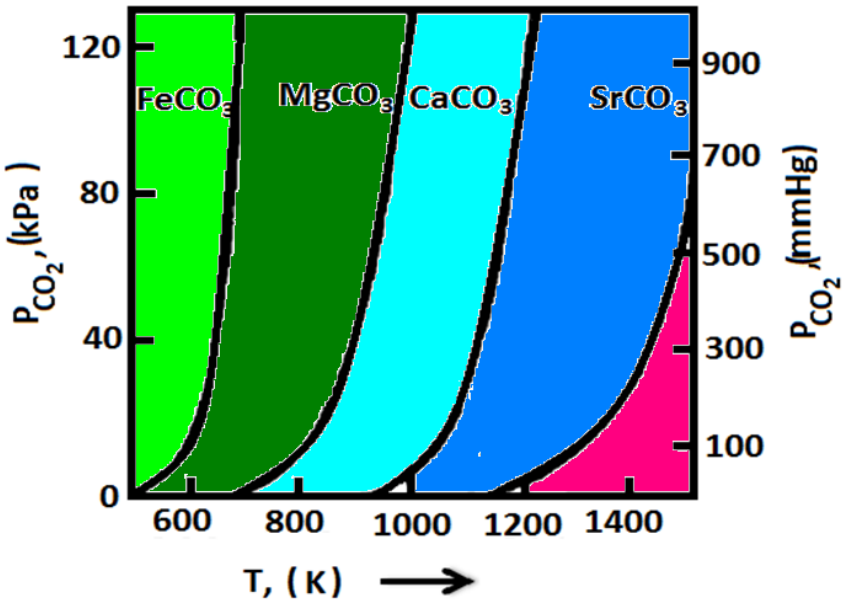
- Şekil de CO_2'nin denge basıncı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilmiştir
- **Sıcaklık arttıkça karbon dioksitin denge basıncının da hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir.**



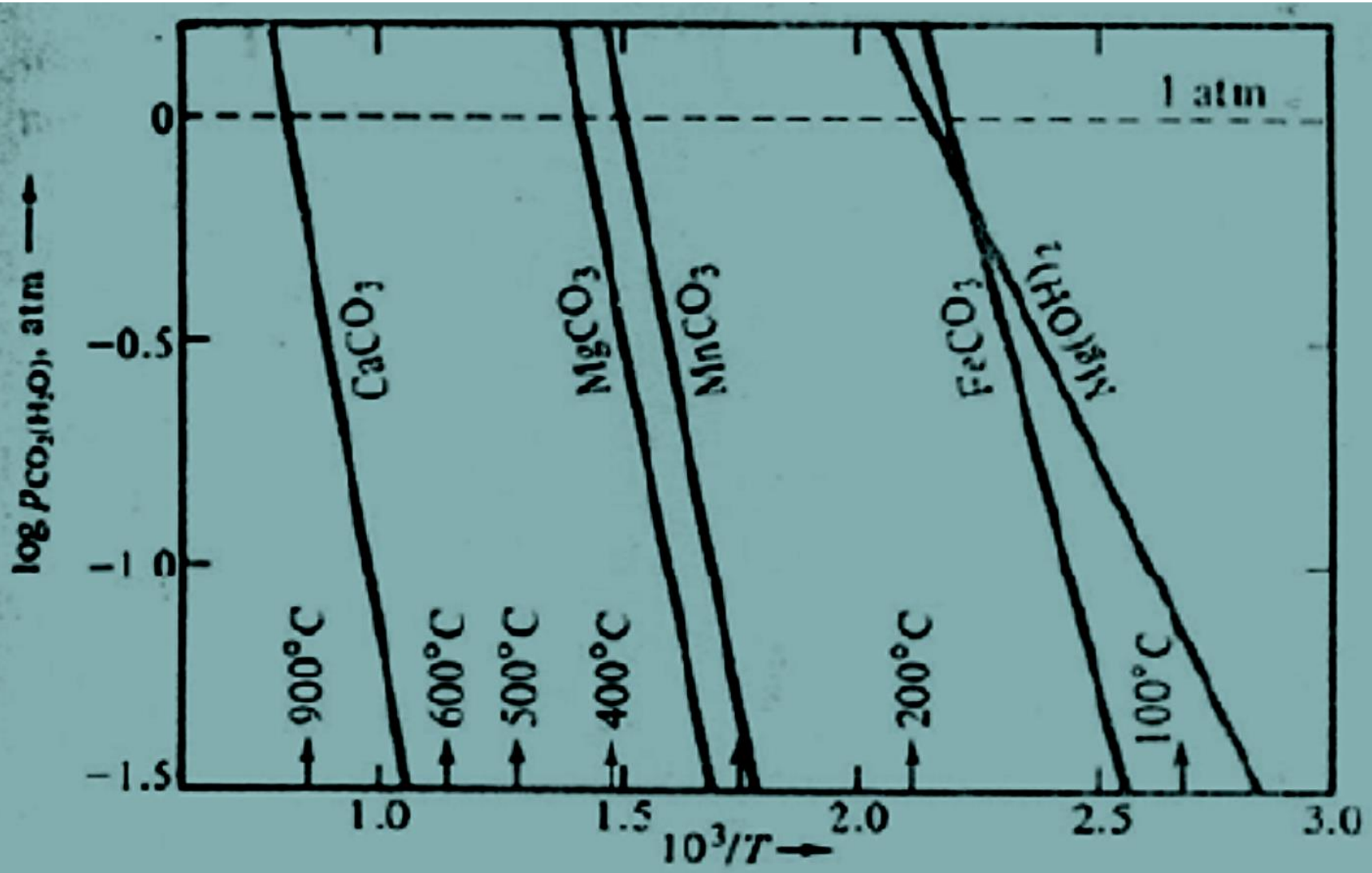
Karbonatların ayrışma basıncı üzerine sıcaklığın etkisi.

1 kPa = 0,0099 atm

- Denge basıncı 1 atmosfere ulaştığındaki sıcaklık, maddeden maddeye farklılıklar gösterir
- Ancak uygulamada bu sıcaklıkların tümüne kolaylıkla ulaşılabilir.
- Birkaç örnek vermek gerekirse,
- **($FeCO_3$)** parçalanması **200 °C**,
- **($MgCO_3$)** parçalanması **400 °C,**
- **($CaCO_3$)** parçalanması **900 °C ,**
- **($SrCO_3$)** ve burada gösterilmeyen **($BaCO_3$) (Na_2CO_3)** gibi karbonatları parçalanması daha yüksek sıcaklıklar gerektirmektedir.

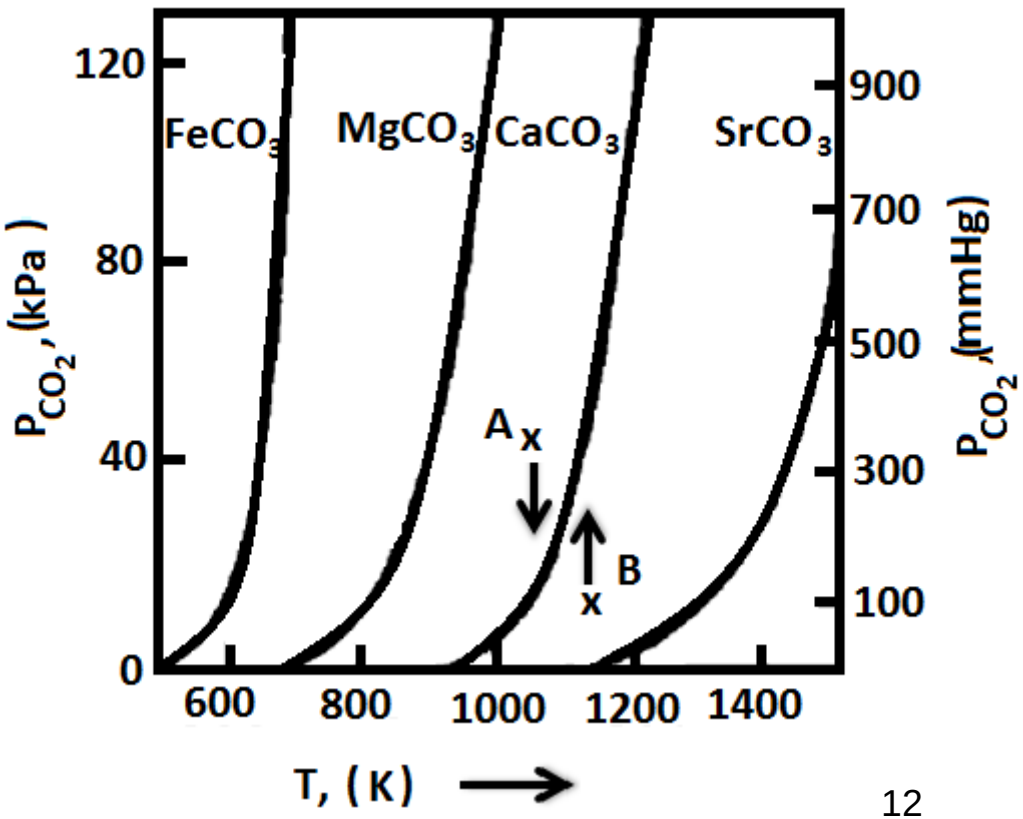


Karbonatların ayrışma basıncı üzerine sıcaklığın etkisi.

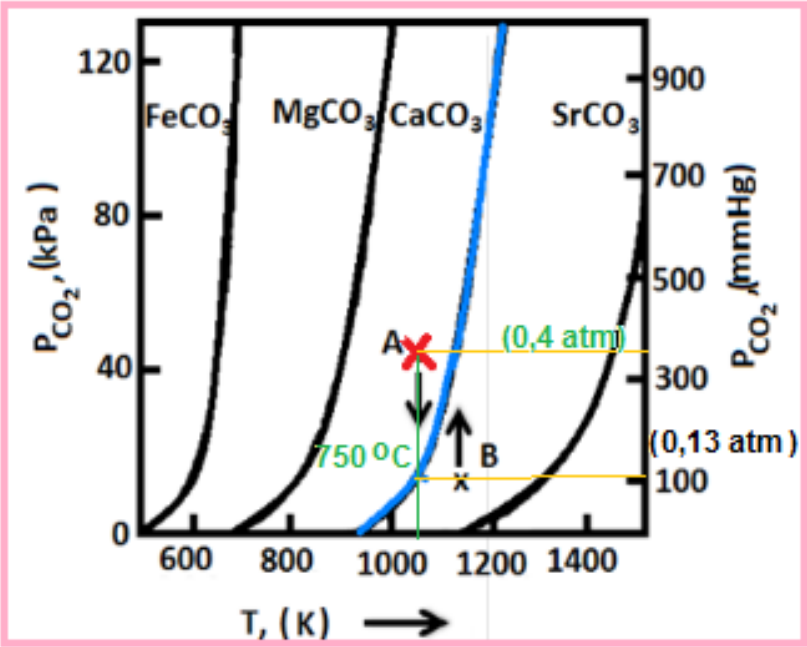

log $p_{CO_2(H_2O)}$, atm
0
−0.5
−1.0
−1.5
1 atm
$CaCO_3$
$MgCO_3$
$MnCO_3$
$FeCO_3$
$Mg(OH)_2$
900°C
600°C
500°C
400°C
200°C
100°C
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
$10^3/T$

- Karbonatların güçlü bir şekilde parçalanması sıcaklıkla oluşur.
- Bu sıcaklıkta parçalanma basıncı atmosferik basıncı aşar. Böylece karbonatların parçalanma noktası **$P_{CO_2} = 1$ atm** olduğu sıcaklıkta temsil edilir.
- • **$CaCO_{3(k)} \rightarrow CaO_{(k)} + CO_{2(g)}$ $\Delta H_{298} = 177{,}8$ kJ**
- reaksiyonu için **$K_p = P_{CO_2}$'tir** ve sistemin üzerindeki dış basınç **($P`_{CO_2}$)** reaksiyonun yönünü tayin eder:
- **$P_{CO_2} > P`_{CO_2}$ parçalanma,**
- **$P_{CO_2} = P`_{CO_2}$ denge,**
- **$P_{CO_2} < P`_{CO_2}$ karbonat oluşumu** durumlarını göstermektedir

- Şekildeki A ve B noktalarını aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi oluşan kireçtaşının parçalanma reaksiyonun alt kısmında ve üst kısmında bir nokta olarak göz önüne alalım.
- **$CaCO_3$ = CaO + CO_2**

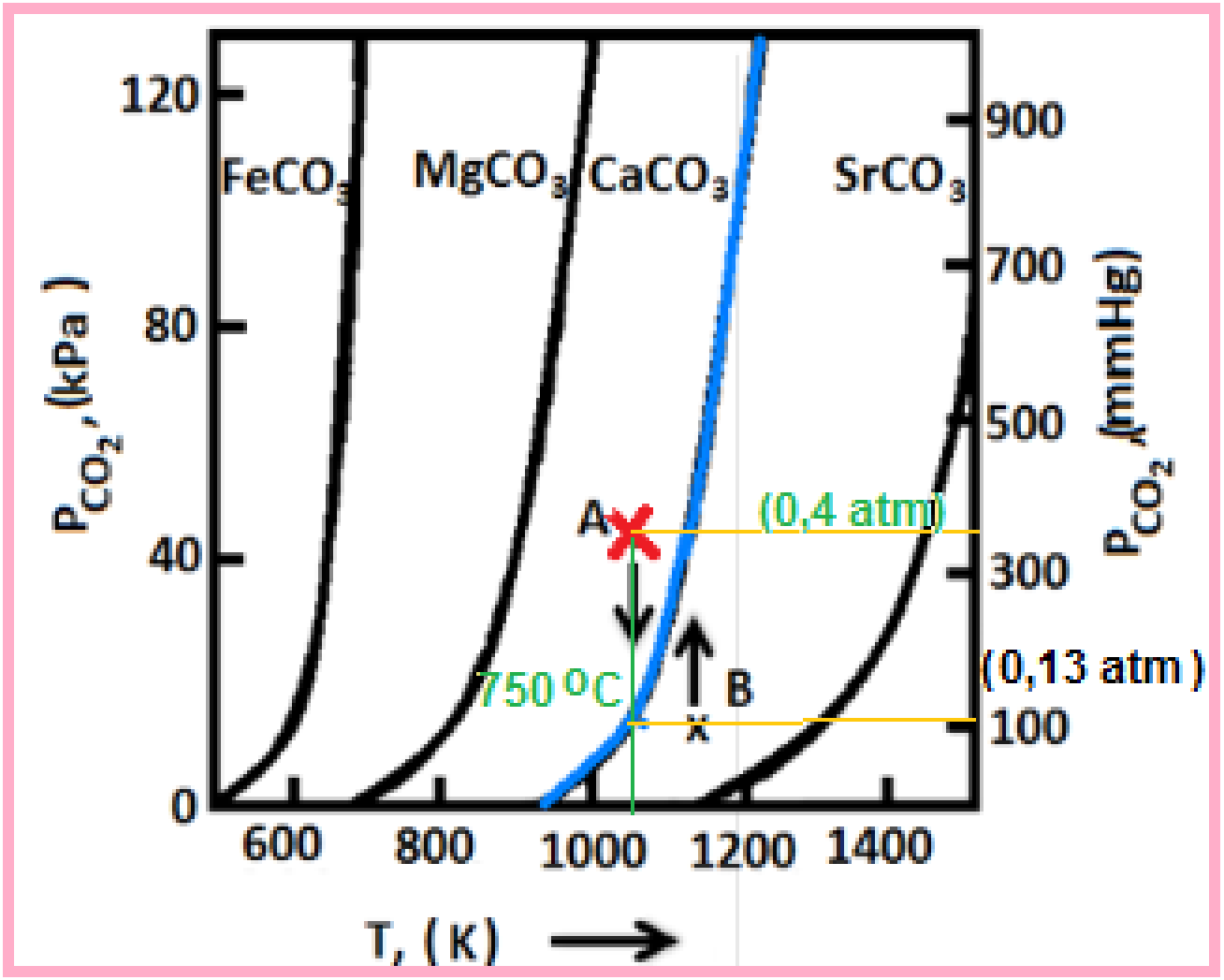


- Kalsinasyon fırınındaki şartlar sıcaklık ve karbon dioksit basıncı yönünden A noktasına tekabül ederse veya kalsiyum karbonat çizgisinin üzerinde herhangi bir noktaya tekabül ederse $P_{CO2(A)} > P_{CO2(eq)}$ durumundan dolayı **parçalanma olmaz**. Çünkü



- $$\Delta G = RT(\ln P_{CO2(A)} - \ln P_{CO2(eq)})$$

pozitiftir.



$P_{CO2(A)} > P_{CO2(eq)}$

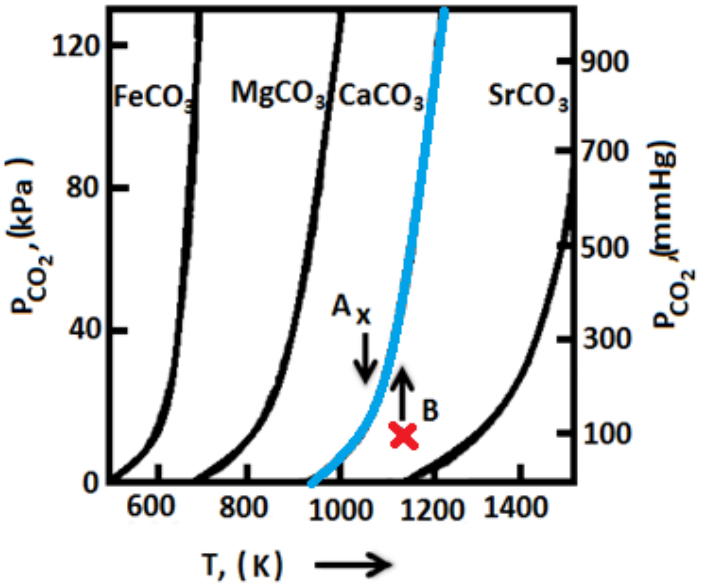
$$\Delta G = RT(\ln P_{CO2(A)} - \ln P_{CO2(eq)})$$

- Şartlar B noktasına ya da kalsiyum karbonat oluşum çizgisinin alt tarafında herhangi bir noktasında ise bu durumda, $P_{CO2(B)} < P_{CO2(eq)}$ olduğundan ve,

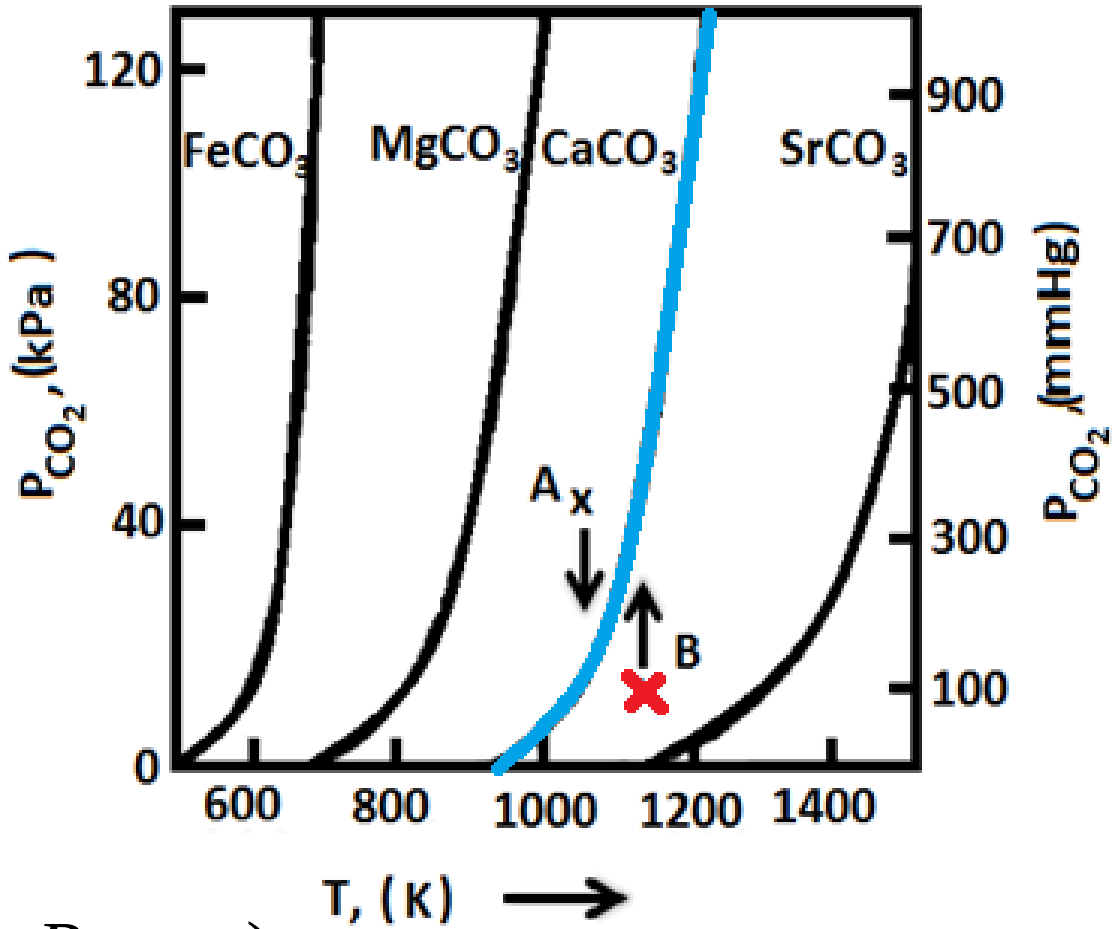
$$\Delta G = RT(\ln P_{CO2(B)} - \ln P_{CO2(eq)})$$

- negatif **olduğundan parçalanma meydana gelir.**

- Diğer bütün karbonatların parçalanma davranışları benzer şekilde açıklanabilir.



$P_{CO2(B)} < P_{CO2(eq)}$



$$\Delta G = RT(\ln P_{CO2(B)} - \ln P_{CO2(eq)})$$

- **Empüriteler, parçalanma noktalarında değişikliğe neden olabilir.**
- **Kireçtaşında özellikle silikanın etkisi çok fazladır.**
- **Kireçtaşı bünyesindeki silika empüritesi kireçtaşının parçalanma noktasını düşürür.**
- Asidik anhidrit silika cüruflar aşağıdaki reaksiyona göre bazik kalsiyum oksitle birleşirler.
- **$CaCO_3 + SiO_2 = CaO{\cdot}SiO_2 + CO_2$**
- Bu reaksiyonda denge sabiti ise,
- $$K = P_{CO2}.a_{CaO}$$
- Burada K değeri sabit sıcaklıkta belirlenir, a_{CaO} değeri ise birden daha küçüktür.

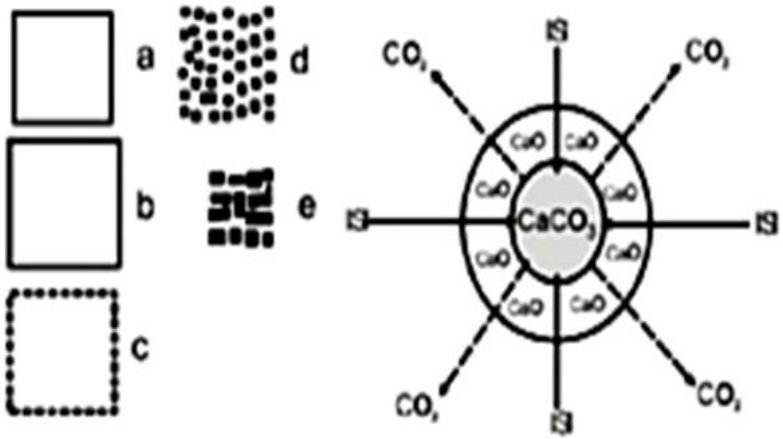
- Verilen bir sıcaklıkta $CaCO_3$ ‘ın parçalanma reaksiyonu için parçalanma basıncı değeri silika varlığında daha büyük olur.
- Yani silika oluşumu kalsiyum karbonatın parçalanmasını çok daha kolay hale getirir.
- Refrakter hammaddesi ya da magnezyum üretiminde kullanılacak karbonatlı hammaddeler en yüksek saflıkta seçilir. (örneğin dolomitten magnezyum üretiminde ya da refrakter malzeme hazırlamada).
- Kalsine kireçtaşı çelik üretiminde önemli bir flaks (katkı maddesi) tır.
- Kalsine dolomitle birlikte bunlar pirometalurjide yaygın bir öneme sahiptirler, çünkü baca gazlarındaki SO_2’i absorblayarak hava kirliliğini önlemede kullanılırlar.

- ***Kireçtaşı:*** Kireçtaşı büyük oranda $CaCO_3$ içeren ve metalurjik işlemlerde en fazla kullanılan karbonatlı bileşiktir. Kireçtaşının kalsinasyon reaksiyonu:
- $\mathbf{CaCO_{3(k)} \rightarrow CaO_{(k)} + CO_{2(g)}}$
- Kireçtaşının kalsinasyon sıcaklığı üretilen CaO'in reaktivitesi üzerinde belirleyici bir faktördür.
- Düşük sıcaklıkta (750-850°C) kalsine edilen kireçtaşı <u>hafif yanmış kireç</u> olarak bilinir ve yüksek sıcaklıkta (1200-1300°C) kalsine edilen kireçtaşından daha reaktiftir.
- Ayrıca daha gözeneklidir ve geniş bir yüzey alanıyla karakterize edilir. Bunun sebebi yüksek sıcaklıklarda partiküllerin sinterlenmesidir.

a) Kireçtaşı oda sıcaklığında

b) CO_2 çıkışı öncesi taş genleşmesi

c)Yüzeysel gaz çıkışı başlangıcı; mikro CaO kristalleri henüz kalsinasyona uğramamış çekirdek dış yüzeyine yapışmakta, taş hacmi pek değişmemekte ancak CaO'de gözenek sayısı artmaktadır.



Kalsinasyon sırasında kireçtaşında meydana gelen değişimler

d) Kalsinasyon sona ermekte, CaO kristalleri büyümekte, gözenek hacmi maksimuma ulaşmakta ve taş hacmi ise yine eski büyüklüğünde kalmaktadır.

e) Büyümeye devam eden CaO kristalleri aglomera olmakta, taş ve gözenek hacmi ise küçülmektedir.

- Isının kalsinasyon sıcaklığını geçmesi halinde aglomerasyon başlamakta, gözenekler ve gaz yolları kapanmakta, taş küçülmekte ve ağırlaşmaktadır.
- Kireçteki karbonat kısmın çok azalması ve böylece serbest CaO oranının çok yükselmiş olmasına rağmen gözenekler kapandığından kirecin reaktivitesi düşmektedir. Böyle pişmiş kirece aşırı pişmiş sert kireç denmektedir

Pişme şartlarının kireç kalitesi üzerine etkisi (a- Az pişmiş kireç, b-Sert pişmiş kireç, c- Yumuşak pişmiş kireç)

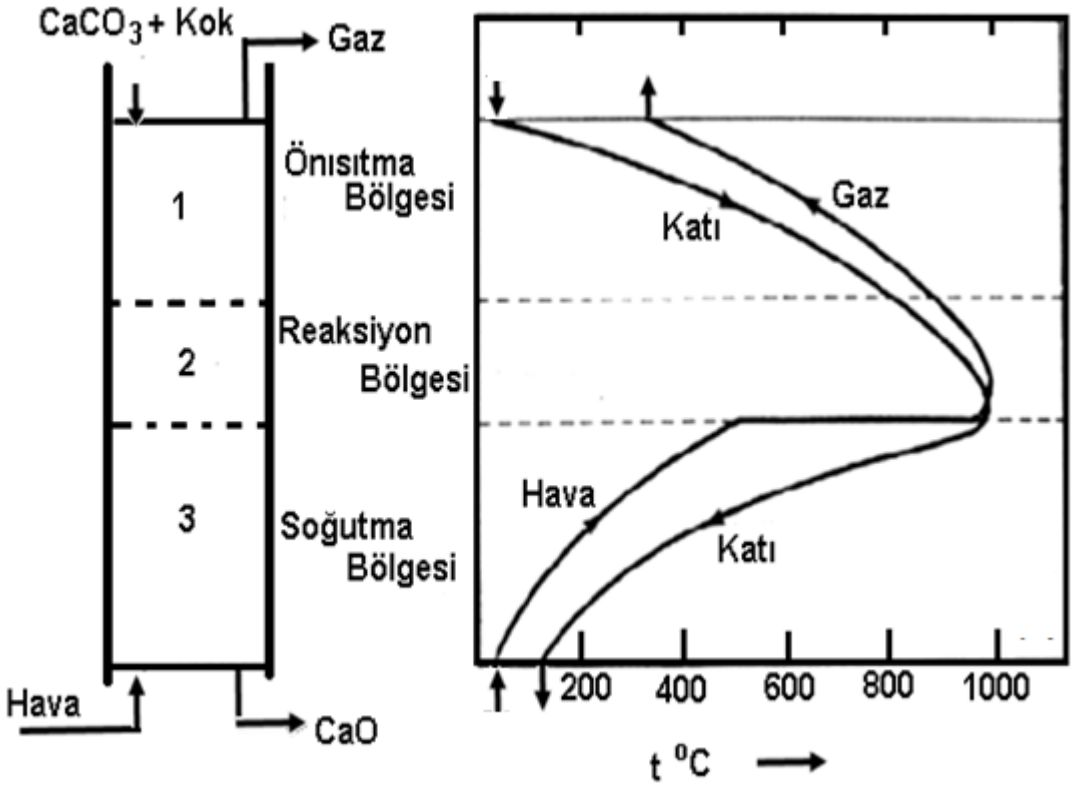
- Dolomit CO_2'ini iki kademede kaybeder;

- **ilk kademede (750°C'de) $MgCO_3$ bozunur,**
- **$CaCO_3.MgCO_3 \rightarrow CaCO_3.MgO + CO_2$**
- **ikinci kademede (850°C'de) $CaCO_3$ bozunur:**
- **$CaCO_3.MgO \rightarrow CaO.MgO + CO_2$**

- Pişirilme işlemi için toplam reaksiyon aşağıdaki şekilde olmaktadır.
- **$x\ CaCO_3 + y\ MgCO_3 \rightarrow x\ CaO + y\ MgO + (x + y)\ CO_2$**
- Bu reaksiyon sonunda meydana gelen **x CaO + y MgO** söndürülmemiş dolomit kirecidir.
- CaO + MgO, parçalar haline getirilmiş dolomit kireç taşının özel fırınlarda 900-1000 °C sıcaklıkta kızdırılması suretiyle elde edilen ve su ile muamele edilmesi sonucu ısı açığa çıkararak söndürülmüş dolomit kireci (kalsiyum hidroksit+magnezyum hidroksit, $Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2$) haline gelebilen bağlayıcı bir malzemedir.

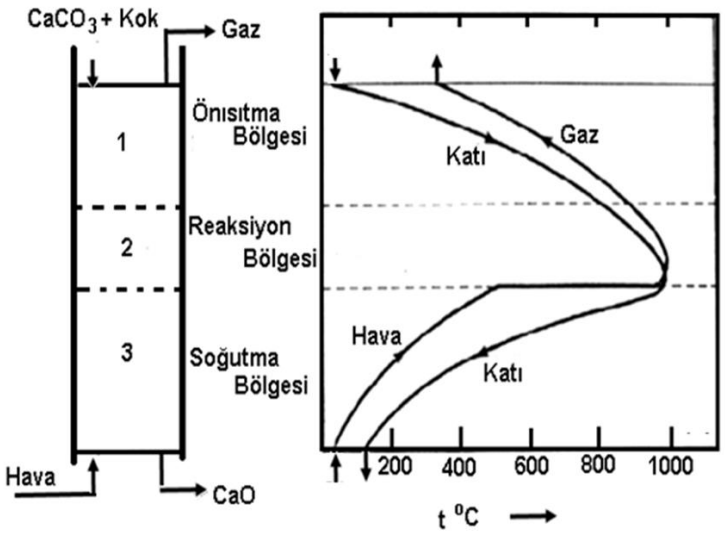
- Kireçtaşı pişirilirken sıcaklık 1000 °C yi geçmezse elde edilen kirece *çalı kireci* adı verilir.
- Su ile işlem görünce kolay ve iyi söner, çünkü bu tip kireçler gevşek ve gözeneklidir.
- Eğer kireçtaşı uzun zaman 1400 °C civarında pişirilirse *kömür kireci* elde edilir.
- Bu nedenle, halk arasında, çalı kireci kömür kirecine nazaran tercih edilir.
- Kömür kireçleri geç söndüğü ve dağılmadığı için ulaşım yolu uzun olan işyerleri için elverişlidir.

- ***Şaft Fırınında Kalsinasyon ve Isı Dengesi***
- Kireçtaşının kok ile bir şaft fırınında kalsinasyonu sırasında sıcaklığa ve reaksiyonlara göre oluşan bölgelerle ısı dağılımı Şekilde gösterilmektedir.



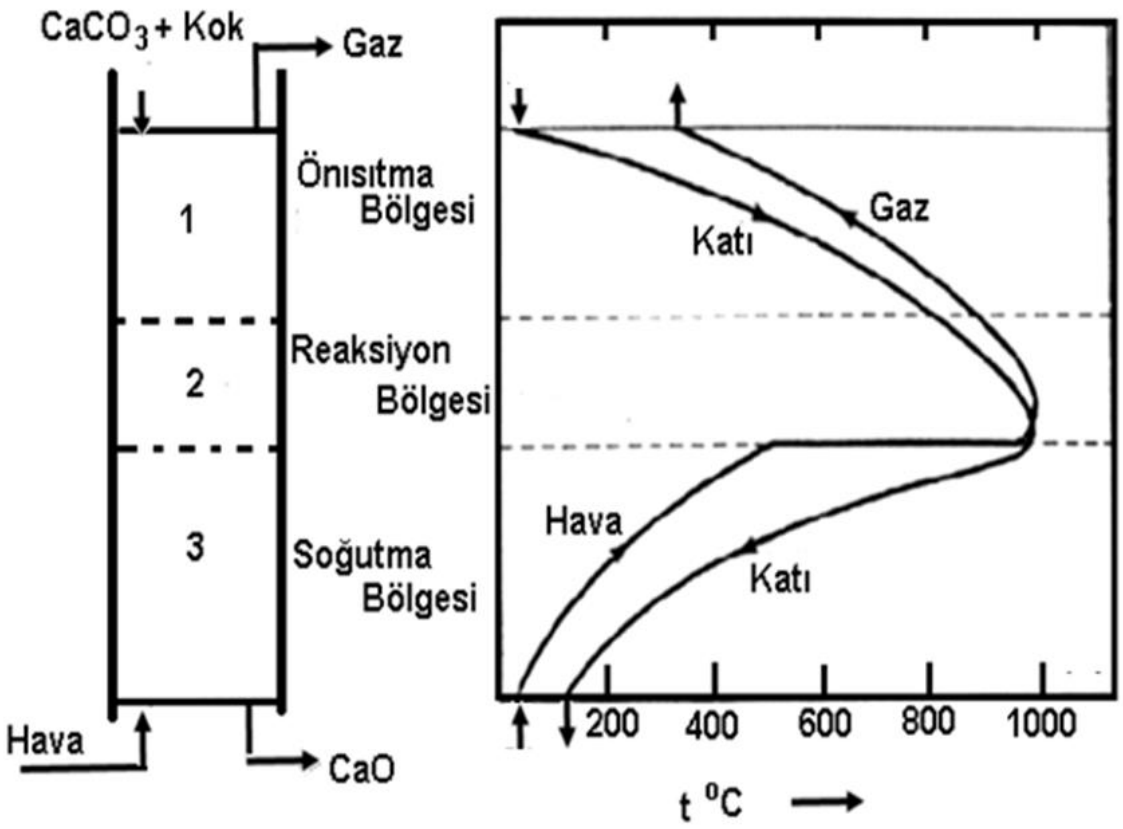
- Fırın, kireçtaşı ve kok karışımıyla yüklenmektedir.
- Hava, fırının altından gönderilir, aynı zamanda buradan yanmış kireç alınır.

- Fırın 3 bölgeye ayrılabilir:
- • *Ön Isıtma Bölgesi:* Bu bölgede katı şarj sıcak fırın gazlarının ters akışı içinde **800°C'ye ön ısıtılır**, fakat kalsinasyon meydana gelmez ve kokta herhangi bir yanma olmaz.
- • *Reaksiyon Bölgesi:* Bu bölgede kokun yanması ve kireçtaşının parçalanması meydana gelir ve yanmış kireç ortalama 1000°C'lik sıcaklığa ısıtılır.



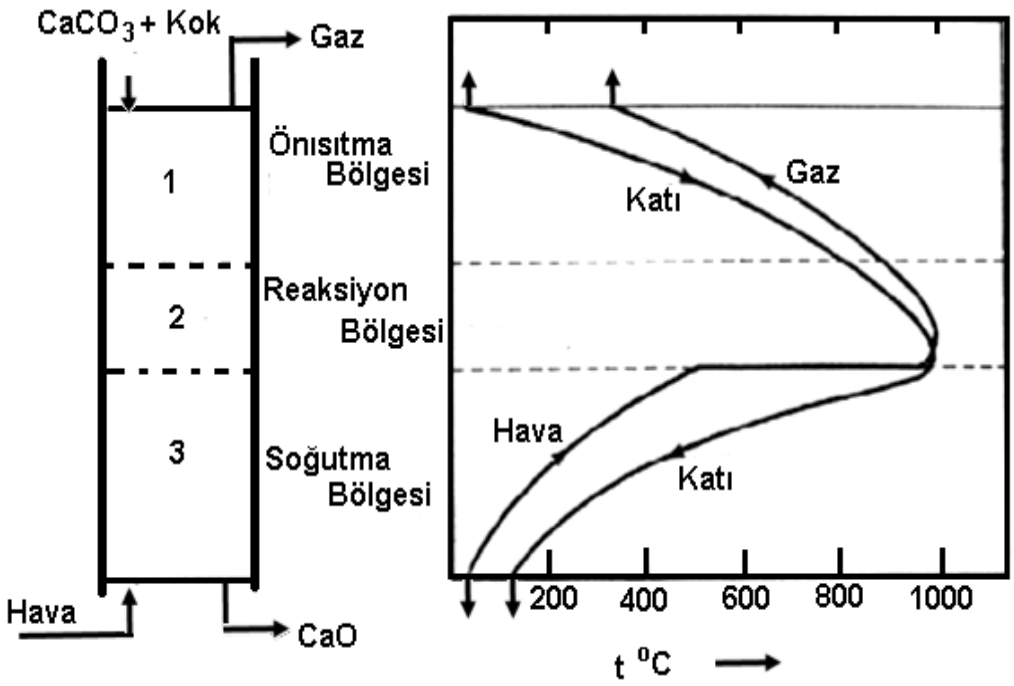
- Bunun yanında, hesaplamalarda reaksiyon bölgesinden çıkan gazların 900°C'de olduğu kabul edilmektedir.

- *Soğutma Bölgesi:* Bu bölgede yanmış kireç ters akımlı nispeten soğuk hava ile soğutulur.



- **Isı dengesi hesabı için yanmış kirecin genellikle 100°C'ye soğutulduğu kabul edilir.**

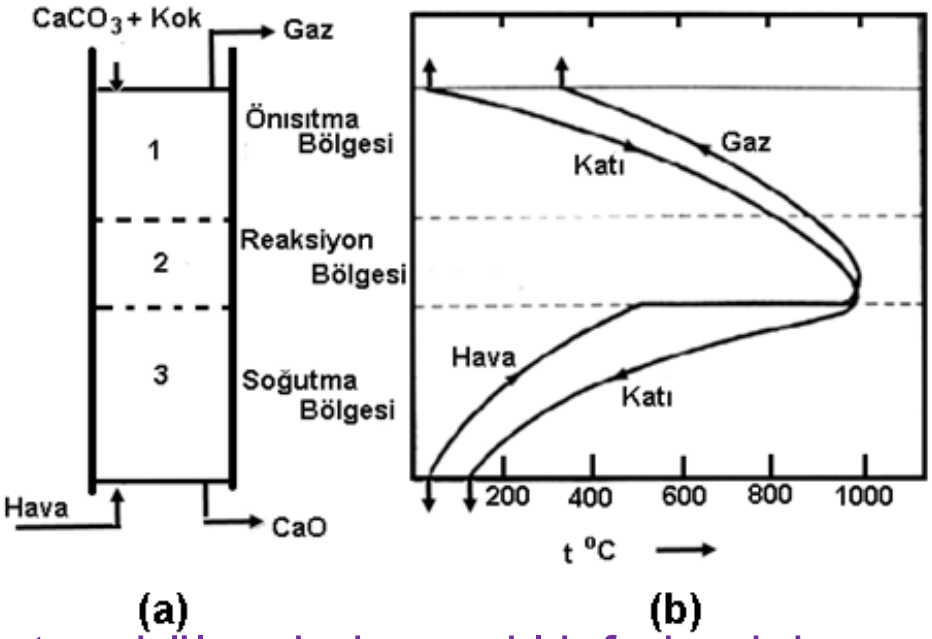
- Kokun tam yanmasını sağlamak için %25 fazla havaya ihtiyaç olduğu,
- Ayrıca, işlemleri basitleştirmek için kireçtaşının %100 $CaCO_3$ ve kokun %100 C bileşiminde olduğu kabul edilir.
- Aynı zamanda fırın duvarlarındaki ısı kayıpları da ihmal edilir.



- 1kg. kireçtaşının kalsinasyonu için ne kadar karbon (kok) gerektiği sorusu şu şekilde ele alınabilir:
- (1) Reaksiyon bölgesinde 1mol $CaCO_3$'ın kalsinasyonu için gereken ısı ve
- (2) 1 mol karbonun yanmasıyla çıkan kullanılabilir ısı hesaplanır.

- Şekil (b)'de fırının sıcaklık profili çizilmiştir. Buradan anlaşılmaktadır ki, **ön ısıtma bölgesindeki gaz sıcaklığı daima katınınkinden yüksektir**.
- Soğutma bölgesinde ise tam tersi durum söz konusudur.

.



- Ön ısıtma bölgesinde sıcaklık farkı, daha yüksek ısı kapasitesine sahip gaz akışıyla uyumlu olarak fırının tepesine doğru artar.
- Benzer şekilde soğutma bölgesinde 1000°C'deki yanmış kireç havayı sadece 500°C'ye kadar ön ısıtabilir.

- **Hidroksitlerin Ayrışması-Dehidratasyon**
- Hidroksitlerin ayrışması termik ayrışma sınıfına girer. Burada oluşan gaz su buharıdır.
- Serbest enerji değerlerinin incelenmesiyle en kararlı olan hidroksitlerin **alkali ve toprak alkali metallerin hidroksitleri** olduğu görülür.
- Hidroksitlerin parçalanması, örneğin **üç değerlikli bir metal** için:
- $2Me(OH)_{3(k)} \rightarrow Me_2O_{3(k)} + 3H_2O$
- genel reaksiyonuna göredir.

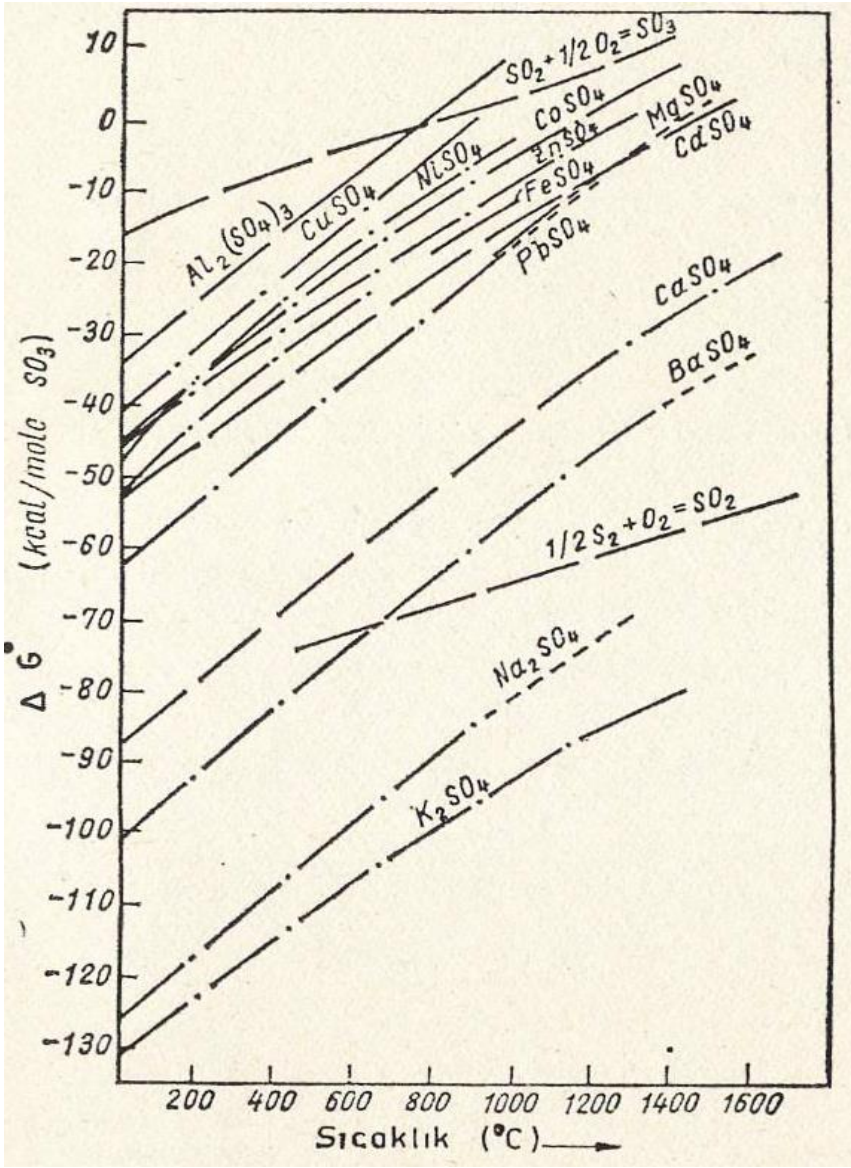
- **Dehidratasyonun bir anlamı da kristal suyu içeren diğer metal bileşiklerinin suyunun giderilmesi işlemidir.**
- Örneğin bir metal sülfat için
- $2MeSO_4 \cdot xH_2O_{(k)} \rightarrow MeSO_{4(k)} + x\ H_2O$
- reaksiyonu ile gösterilebilir.
- Hidroksitlerin parçalanması ve dehidratasyon temelde aynı cins reaksiyonlardır.
- Metalurjik uygulamalarda hidroksitlerin parçalanmasına en geniş örneklere hafif metaller olan **Alüminyum ve magnezyum metalürjisinde** rastlanır.

- ***Kristal su,*** kimi kimyasal maddelerin sulu çözeltiden katı evreye geçerken oluşan ve kristal yapılarına katılan su. Kristalleşme sırasında çözücü moleküller kristal oluşumunu yavaşlatır.
- Bileşiklerin kristal suyu **$CaSO_4 \cdot 2H_2O$** şeklinde noktadan sonra mol sayısı verilerek gösterilir.

- Kristal suyu içeren metal tuzlarının kristal sularının giderilmesine en güzel örnek göztaşı denilen $CuSO_4 \cdot 5H_2O$' nun dehidrate edilmesidir.
- $CuSO_4$ şeklinde renksiz olan bu tuz bünyesine kristal suyu girmesiyle mavimsi bir renge dönüşür ve göztaşı seviyesinde koyu mavidir.
- Bu tip tuzların dehidratasyonu genelde sabit sıcaklıkta yapılırsa kademeli olarak bir su gidermenin söz konusu olduğu görülür.
- $\mathbf{CuSO_4 \cdot 5H_2O_{(k)} \rightarrow CuSO_4.3H_2O_{(k)} + 2H_2O_{(g)}}$
- $\mathbf{CuSO_4 \cdot 3H_2O_{(k)} \rightarrow CuSO_4 \cdot 1H_2O_{(k)} + 2H_2O_{(g)}}$
- $\mathbf{CuSO_4 \cdot 1H_2O_{(k)} \rightarrow CuSO_{4\,(k)} + H_2O_{(g)}}$
- eşitliğine göre olur.

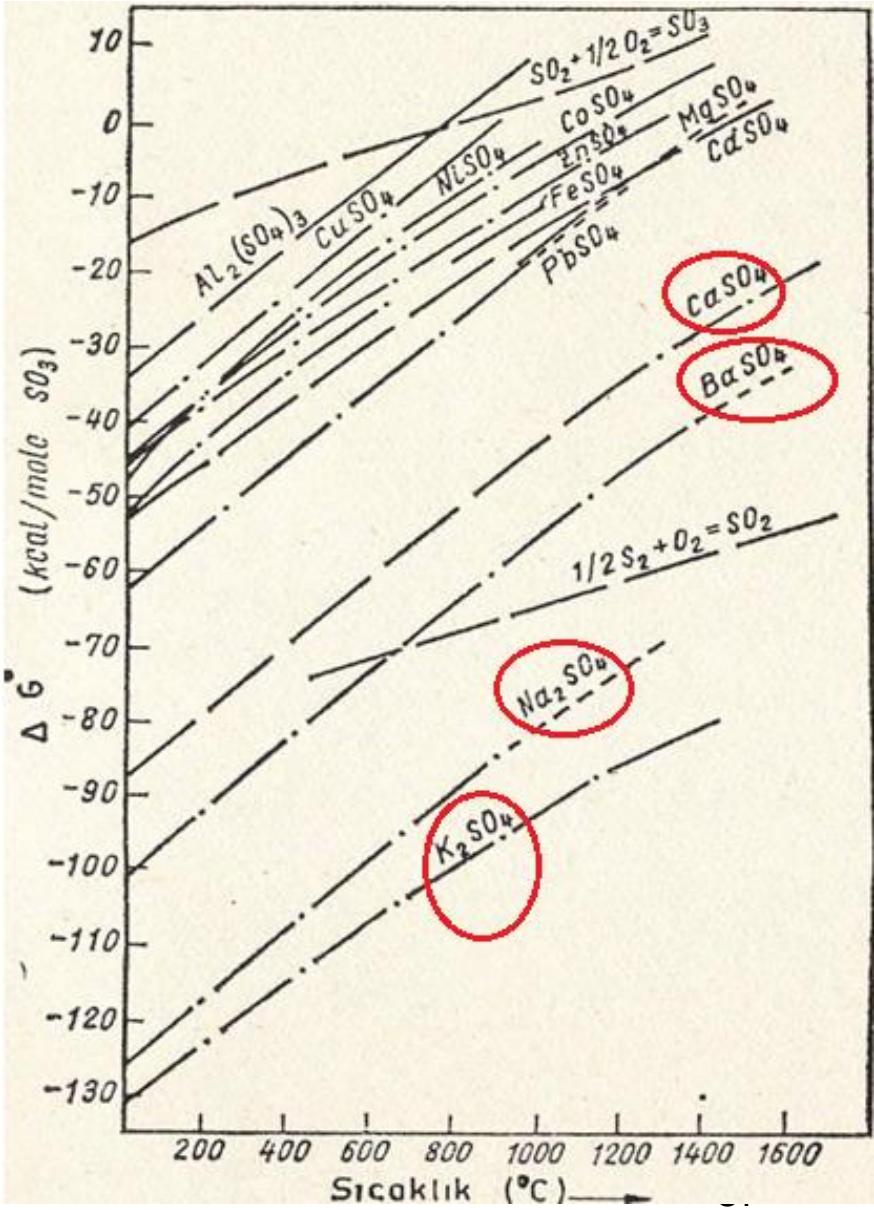
- **Sülfatların Ayrışması**
- Metal sülfatların oluşumu ve parçalanması metalürjide önemli bir konudur.
- Sülfürlü cevherlerin hidrometalurjik yöntemlerle kazanılabilir hale getirilmesi amacıyla özel olarak ve bilinçli bir şeklide yapılan sülfatlayıcı kavurma bir **oksidasyon ve bunu takip eden teşekkül reaksiyonun toplamı** olarak düşünülebilir.
- Bu arada çözümlenmesi arzu edilmeyen elemanlarda sülfatlanmaktadır ki bilinçli çalışma uygulanan şartlarda bu sülfatların ($Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ vb) parçalanmasını hedef alır.

- Oksitleyici kavurma esnasında da sülfat oluşumu için uygun şartlar mevcuttur, bazı durumlarda bu oluşum kısmen arzulanır (kurşun cevherlerinin sinterleyici ön kavurması).
- Çoğunlukla teşekkül etse dahi sülfatların parçalanmaları yönünde çalışılır.

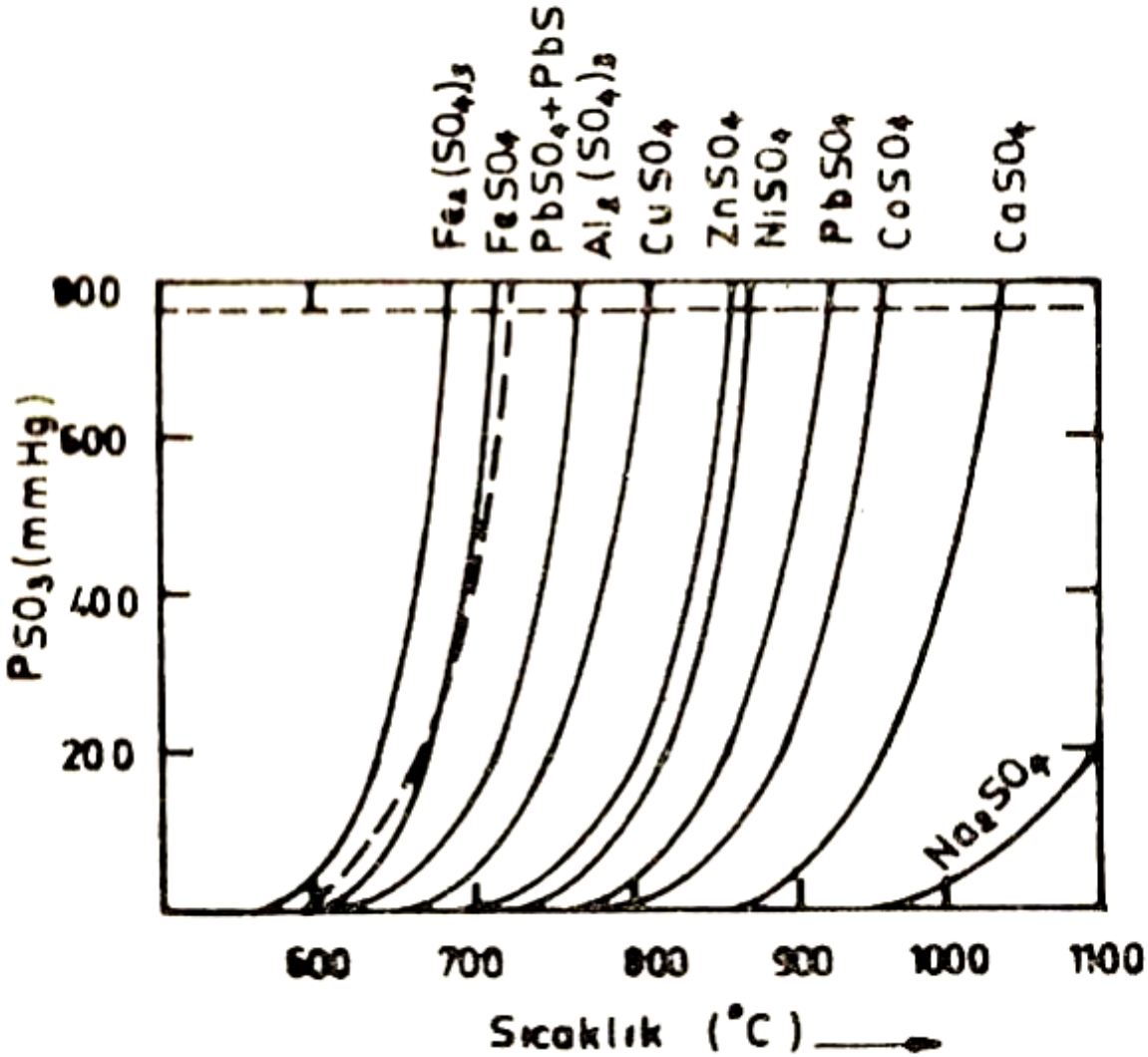


Bazı önemli metal sülfatların oluşumuna ait teşekkül serbest enerji –sıcaklık ilişkileri diyagramı

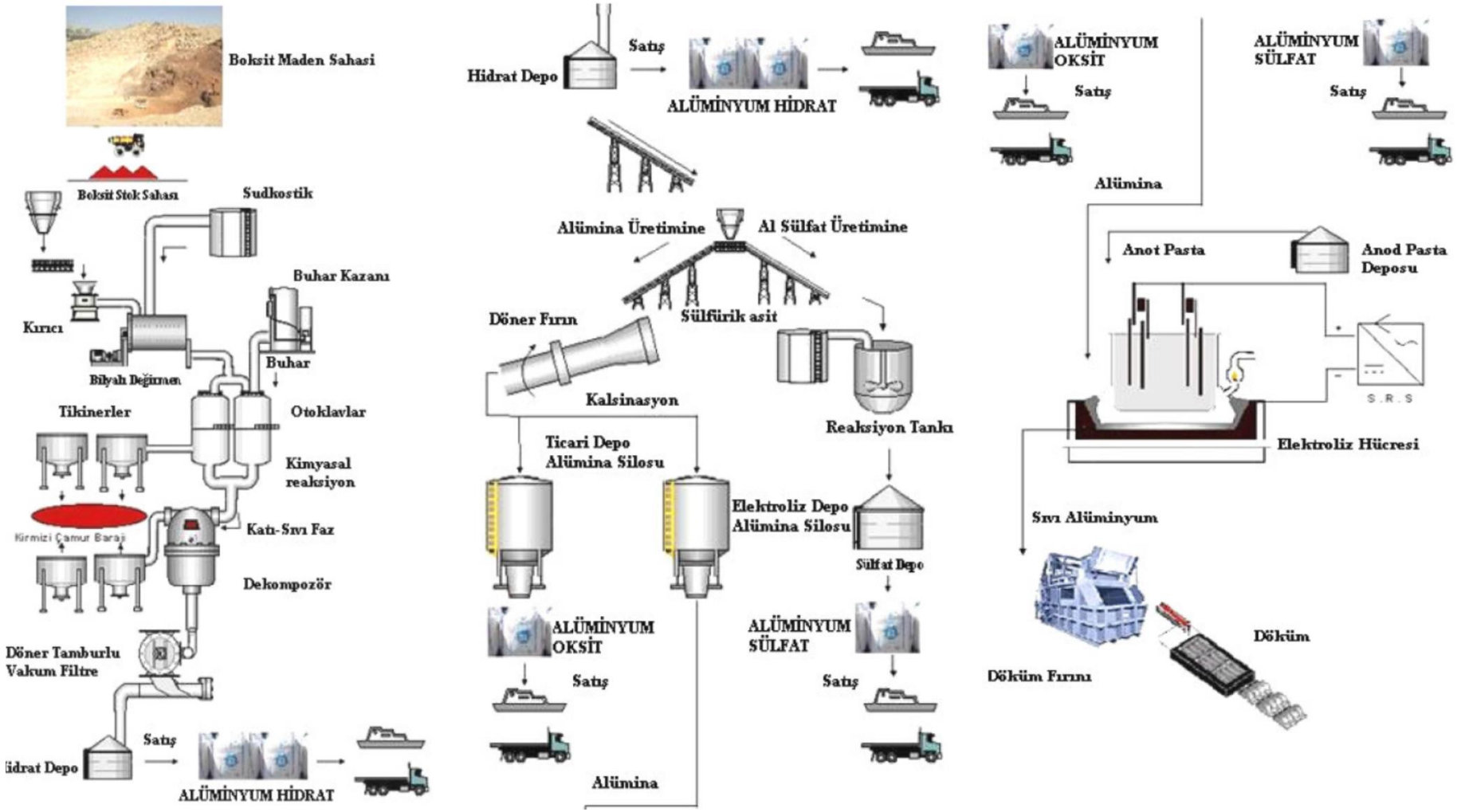
- Şekilden de görüldüğü gibi alkali ve toprak alkali metallerin sülfatları stabil bileşiklerdir ve kolay parçalanmazlar.
- Demir dışı metallerin sülfatları ise uygulanan sıcaklığa göre az ya da daha zor parçalanabilmektedirler.
- **$MeSO_{4(k)} \rightarrow MeO_{(k)} + SO_{3(g)}$**
- **$Me_2(SO)_{4(k)} \rightarrow Me_2O_{3(k)} + 3SO_{3(g)}$**
- denge durumları yardımıyla bu parçalanma şartlarını hesaplamak mümkündür.



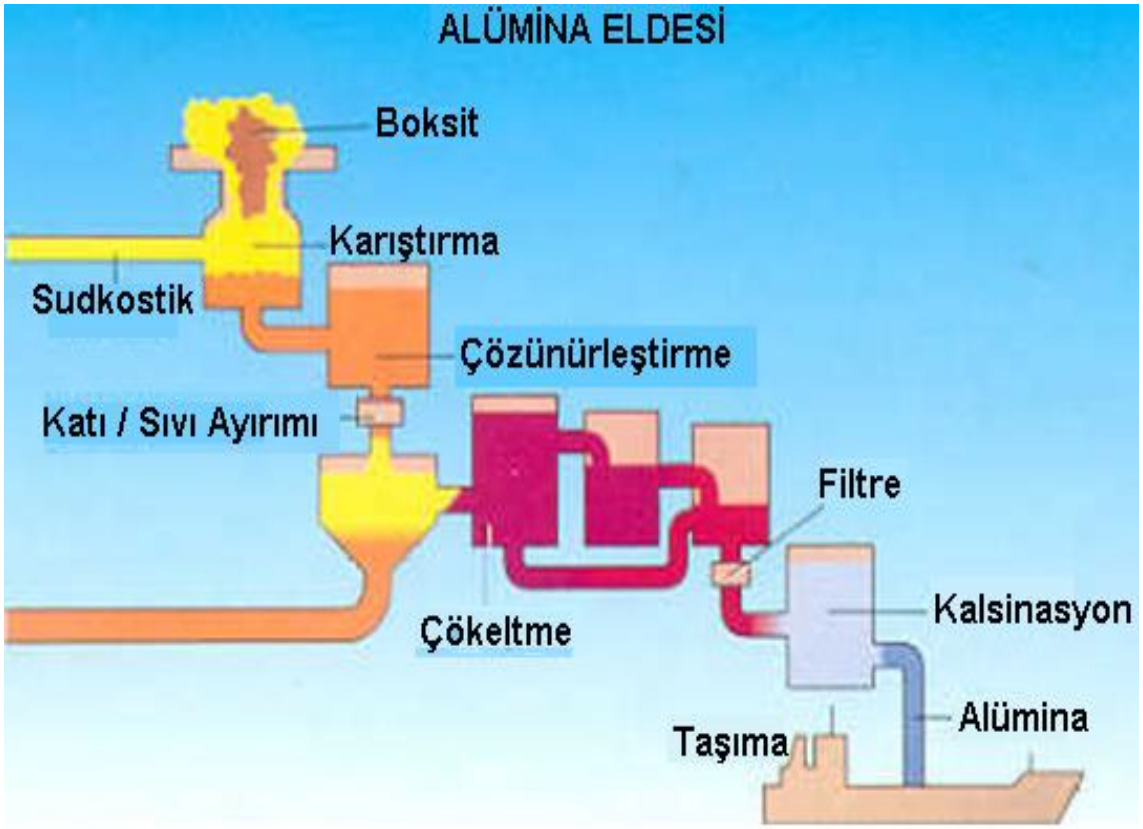
- Sülfatların parçalanması için,SO_3 buhar basınçları bazı önemli metaller için şekil de verilmiştir.
- Görüldüğü gibi $Fe_2(SO_4)_3$ düşük sıcaklıklarda parçalanarak kolaylıkla Fe_2O_3 haline gelebilmektedir.
- Aynı şekilde $Al_2(SO_4)_3$ 'de, kolay görülmektedir.



- **Alumina Kalsinasyonu**
- Alüminyum oksit metalik alüminyum üretiminin hammaddesidir.
- Bayer yöntemine göre boksitlerin çözündürülmesi sonucu çözeltiye geçen alüminyum, kristalizasyon sonucu $Al(OH)_3$ şeklinde katı bir ürün olarak elde edilir.
- Redüksiyon elektrolizine verilecek hammadde, Al_2O_3 'dür.
- Bu nedenle alüminyum hidroksitin termik bir ayrışma işlemine tabi tutulması gerekir.
- Boksitteki minerallerin cinsine göre 150-250°C de ve 10-30 atm basınç altında ve değişen NaOH konsantrasyonlarında (Na_2O cinsinden ifade edilir) otoklavlarda işlenir.

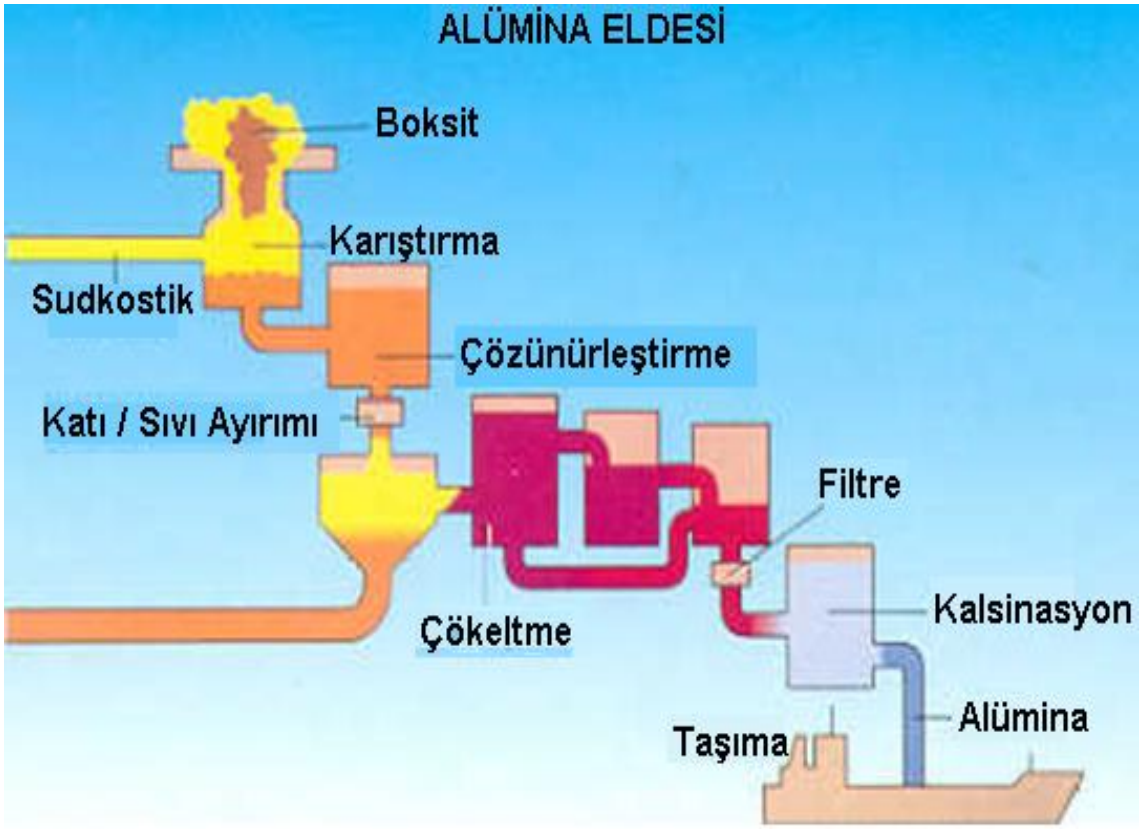

Boksit Maden Sahasi
Boksit Stok Sahası
Sudkostik
Kırıcı
Buhar Kazanı
Buhar
Bilyalı Değirmen
Tikinerler
Otoklavlar
Kimyasal reaksiyon
Kırmızı Çamur Barajı
Katı-Sıvı Faz
Dekompozör
Döner Tamburlu Vakum Filtre
Satış
idrat Depo
ALÜMİNYUM HİDRAT
Hidrat Depo
Satış
ALÜMİNYUM HİDRAT
Alümina Üretimine
Al Sülfat Üretimine
Döner Fırın
Sülfürik asit
Kalsinasyon
Reaksiyon Tankı
Ticari Depo Alümina Silosu
Elektroliz Depo Alümina Silosu
Sülfat Depo
ALÜMİNYUM OKSİT
Satış
ALÜMİNYUM SÜLFAT
Satış
Alümina
ALÜMİNYUM OKSİT
Satış
ALÜMİNYUM SÜLFAT
Satış
Alümina
Anot Pasta
Anod Pasta Deposu
S.R.S
Elektroliz Hücresi
Sıvı Alüminyum
Döküm
Döküm Fırını

- Cevherdeki alüminyum,
- $Al(OH)_{3(k)} + NaOH_{(su)} \rightarrow Na[Al(OH)_4]_{(su)}$
- $AlOOH_{(k)} + NaOH_{(su)} + H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4]_{(su)}$



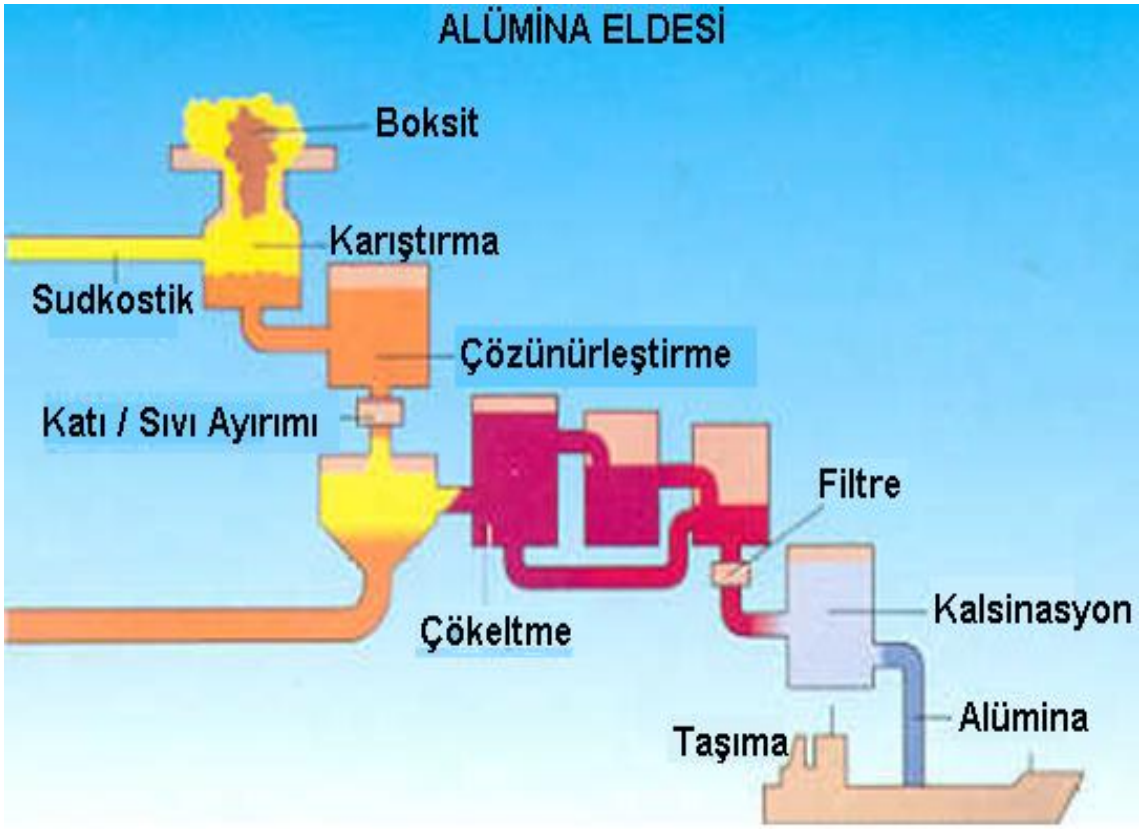
- reaksiyonlarına göre sodyum aluminat şeklinde çözeltiye alınır.

- Cevherdeki alüminyum,
- $Al(OH)_{3(k)} + NaOH_{(su)} \rightarrow Na[Al(OH)_4]_{(su)}$
- $AlOOH_{(k)} + NaOH_{(su)} + H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4]_{(su)}$



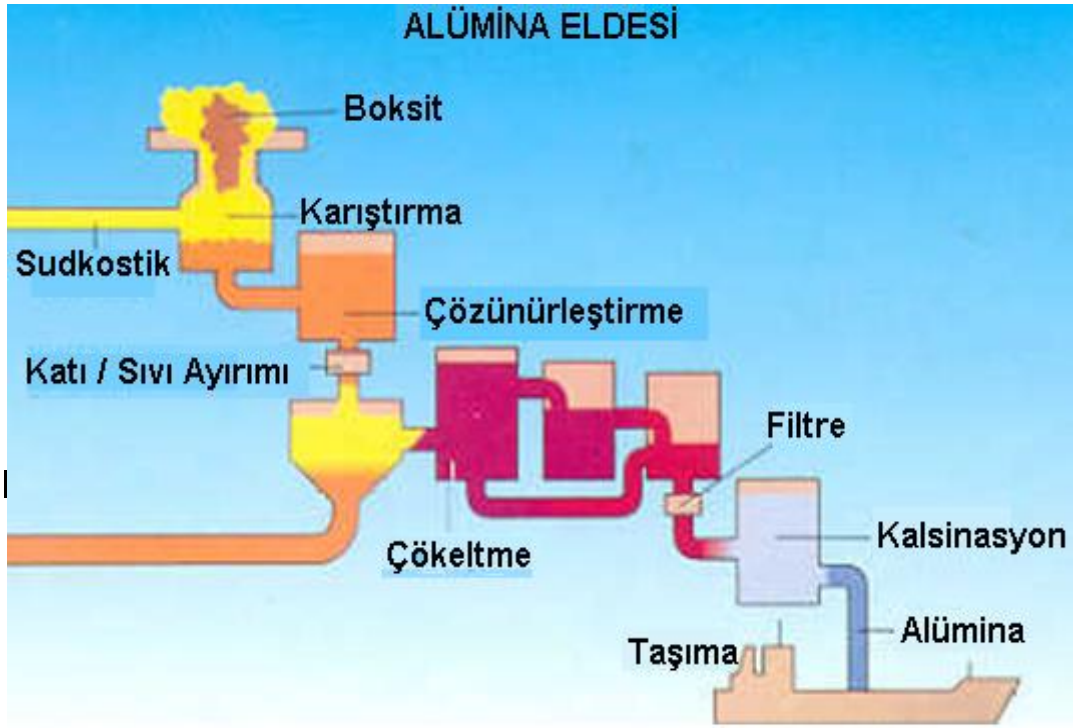
- Otoklavlar ve Kırmızı Çamur bölümünde öğütülmüş boksiti sudkostik (NaOH) çözeltisi ile kimyasal reaksiyona sokarak Al_2O_3 sıvı faza alınır.

- Cevherdeki alüminyum,
- $Al(OH)_{3(k)} + NaOH_{(su)} \rightarrow Na[Al(OH)_4]_{(su)}$
- $AlOOH_{(k)} + NaOH_{(su)} + H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4]_{(su)}$



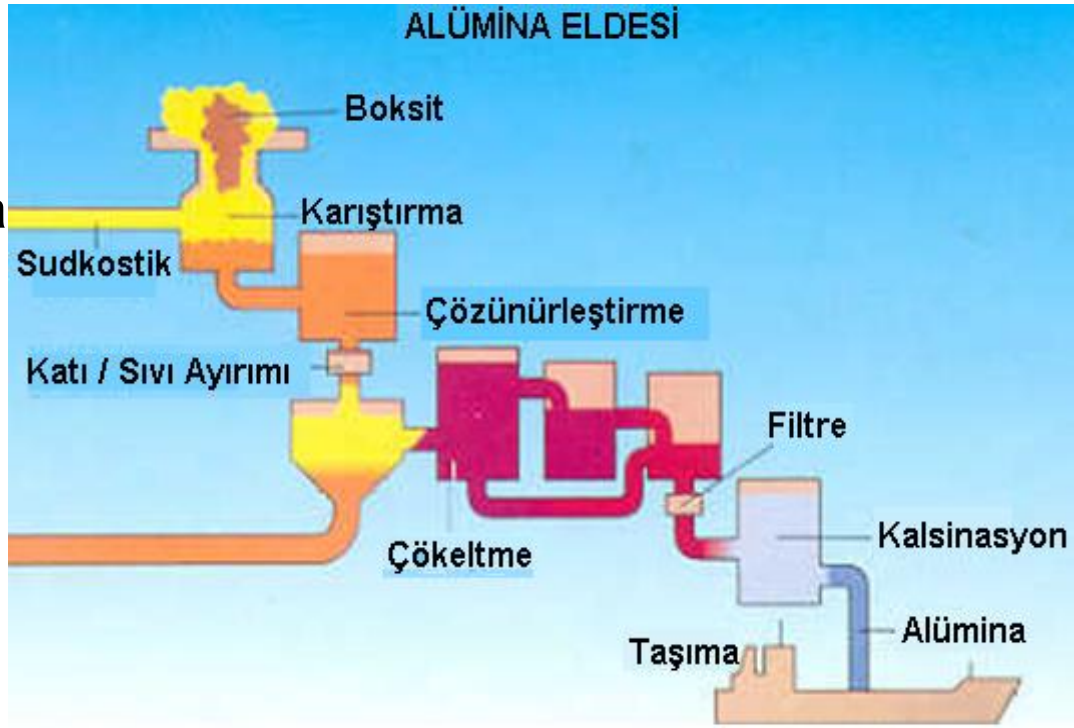
- Silis ($Na_2O.\ Al_2O_3.2SiO_2$) çökeleğini oluşturur ve **sudkostik sarfiyatını arttırır ve alumina kaybına yol açar**. Bu nedenle proseste silis modülünün (Al_2O_3 / SiO_2) **en az 7 olması gerekir.**

- Boksit otoklavlarda basınç altında çözündürüldükten sonra katı-sıvı ayrımı için filtrasyon kademesine geçilir.



- Bu kademede kırmızı çamur adı verilen atık madde ayrıştırılır, çözelti 60°C sıcaklığına kadar soğutulur ve çöktürme tanklarına gönderilir.
- Kırmızı Çamur kısmının görevi, **çözülmeyen komponentlerin (demir, silis gibi) çöktürerek temiz Sodyum Alüminat ($NaAlO_2$) çözeltisi elde etmek** ve 6 kademe yıkanan kırmızı çamuru çamur barajına basmaktır

- 3000 m^3 büyüklüğüne kadar yapılabilen çökeltme tanklarında çözelti devamlı karıştırılarak ve yeni çökmüş $Al(OH)_3$ ile aşılanarak $Al(OH)_3$ çöktürülür.
- Çöktürme işlemi ile elde edilen $Al(OH)_3$ termik ayrışma işlemine tabi tutularak yani kalsinasyonla alüminaya (Al_2O_3) dönüştürülür



- **$2Al(OH)_{3(k)} = Al_2O_{3(k)} + 3H_2O_{(g)}$**
- Bu işlemin teknolojik adı “kalsinasyon”dur. Kalsinasyon klasik olarak sıvı yakıt ya da doğal gaz ile ısıtılan döner fırınlarda 1200-1250^oC sıcaklıklarında gerçekleştirilir.
- Sıcaklık yüksek olduğundan kristal yapılı bir alümina elde edilir, bu da kararlı yapıda olup rutubet almaz.
- Modern fırınlarda günlük olarak 1m^3 fırın hacminde 0,7-1 ton Al_2O_3 üretilebilmektedir.
- Fırından alınan ürün 1200^oC sıcaklığında olup, soğutucularda değerlendirilerek yakıt havasının ısıtılmasında kullanılır.
- Kalsinasyon sonucu elde edilen ürünün adı “alümina”dır.

- **2.KAVURMA**
- **Kavurma daha çok sülfürlü cevherlere uygulanmakta** ve onları daha sonraki metallurjik işlemlere hazırlamaktadır.
- Kalsinasyondan daha kapsamlı bir işlem olan kavurma işlemi, ***bir cevherin bir gaz atmosferinde ergime olmaksızın yüksek sıcaklığa ısıtılması olayıdır.***
- Gazın cinsine bağlı olarak cevher içerisindeki mineraller arasında bir reaksiyon oluşmaktadır. Bu nedenle bu olay kimyasal bir değişimdir (katı-gaz reaksiyonları).
- Katı durumda gerçekleşen bu tip reaksiyonlara sinterleme de denir.

- Zenginleştirme sonrası atıklardan önemli ölçüde arındırılmış ve üretilmek istenen metalce daha konsantre haldeki cevherin okside dönüştürülmesi **ya kavurma ya da kalsinasyon işlemiyle gerçekleştirilir.**
- Klasik olarak bir sülfürün kavrulmasında meydana gelecek kimyasal reaksiyonlar:

$$\mathbf{MS_n + 1{,}5nO_2 \rightarrow MO_n + nSO_2}$$

- Örnek:

$$\mathbf{2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2}$$

$$\mathbf{2\ PbS + 3\ O_2 \rightarrow 2\ PbO\ + 2\ SO_2}$$

- Sülfürlerin kavrulması ile açığa çıkan (SO_2) büyük çoğunlukla sülfürik asit üretiminde değerlendirilmektedir.

KAVURMA	KALSİNASYON
Hava varlığında ısıtma	Hava gereksiz
Sülfür cevherleri kavrulur	Karbonatlı cevherler kalsine edilir.
Kükürtdioksit uzaklaştırılır	Karbondioksit uzaklaştırılır
Bir cevherin dehidratasyonu için kullanılmaz	Cevherin nemini uzaklaştırmak için de kullanılır.

- Sülfürlü bir cevherde ya da konsantrede aşağıdaki amaçlardan bir ya da daha fazlasına ulaşabilmek için kavurma yapılır.
- i.Kükürt içeriğinin kısmen giderilmesine yönelik, **kısmi oksidasyon**,
- ii. Sülfatların oksidasyonu (ki bu özellikle **sülfatlayıcı kavurma** olarak adlandırılır)
- iii. Kükürdün **tamamen giderilmesi**, yani oksitlere dönüştürme.
- Bu da **tam kavurma** olarak adlandırılmaktadır.

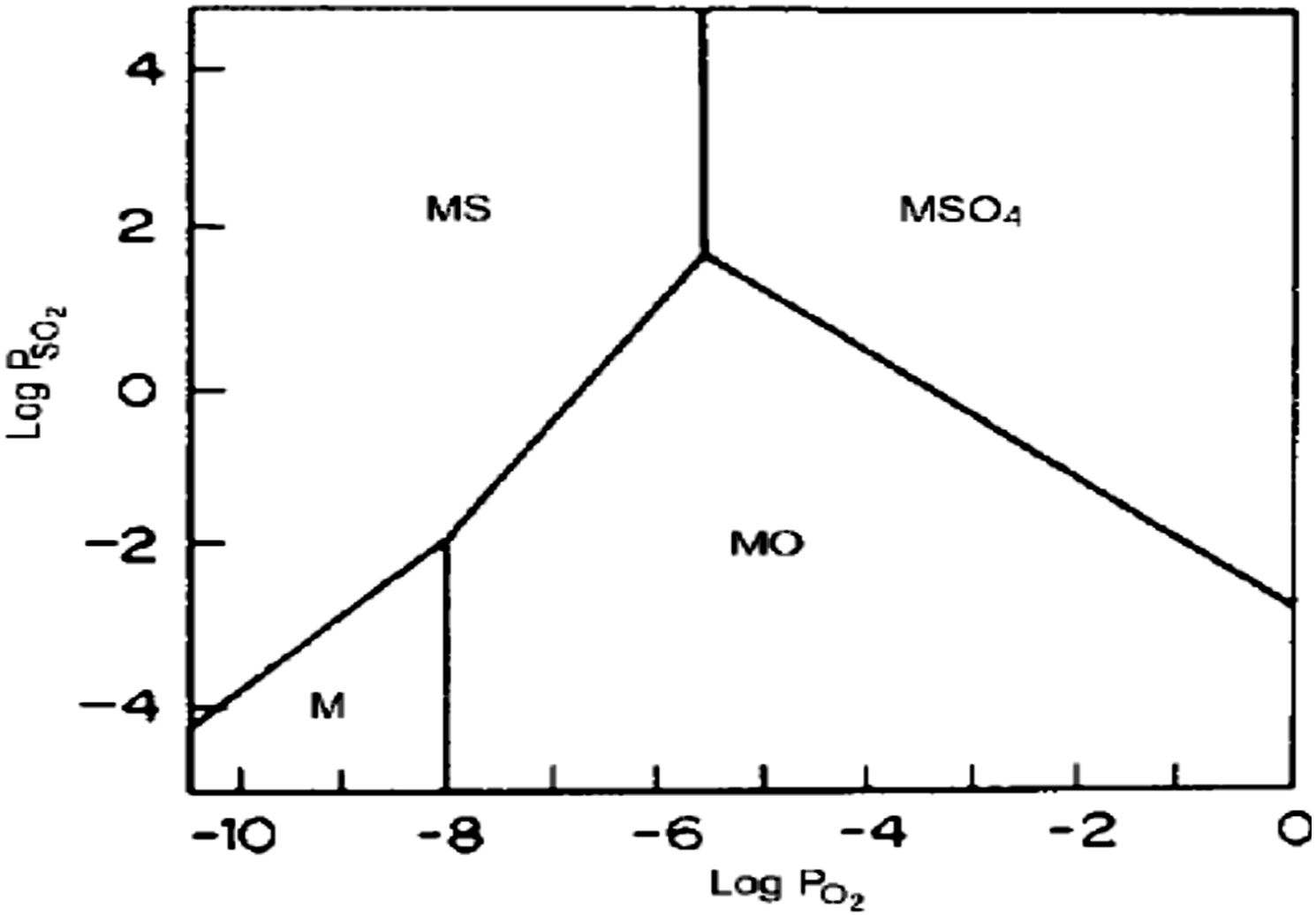
- Genel olarak kavurma işlemi (Roasting) 4 şekilde gerçekleştirilmektedir.
- *Oksit kavurması,*
- *Redükleyici kavurma,*
- *Klorürleştirici kavurma ve*
- *Sülfatlaştırıcı kavurmadır.*

- **2.1.Oksitleyici Kavurma**
- Minerallerin yeryüzünde genellikle sülfürlü halde bulunması oksitleyici kavurmayı diğer kavurma işlemlerine göre daha da önemli hale getirir.
- Metal sülfürlerin oksitleyici kavurmasında **katı-gaz tipi** ve aşağıdaki stokiometrik ana reaksiyonlara uygun değişimler gerçekleşmektedir.
- $MeS + 3/2O_2 \rightarrow MeO + SO_2$
- $2MeS + 7/2O_2 \rightarrow Me_2O_3 + 2SO_2$
- $Me_2S + 2O_2 \rightarrow 2MeO + SO_2$
- $MeS_3 + 7/2O_2 \rightarrow MeO_3 + 2SO_2$

- ***Oksitleyici kavurmada*** tüm kükürdün uzaklaştırılmasına **tam oksitleyici kavurma,**
- Kükürdün sadece belirli kısmının oksitlenmesini öngören çalışmaya ise **kısmi oksitleyici kavurma** denir.
- Bu amaçlara ulaşmak için kullanılan şartlar farklıdır ve uygun M-S-O sistemlerinin termodinamik özellikleri tarafından belirlenir.
- **Oksidasyon katı sülfür parçalarının yüzeyi ile havadaki oksijenin temas etmesi sonucu katı-gaz reaksiyonu ile gerçekleşmektedir.**
- Dolayısıyla parçacıklar **ne kadar ince taneli ise yüzey alanları da o kadar büyük olacak** ve reaksiyona girmeleri daha kolay olacaktır.

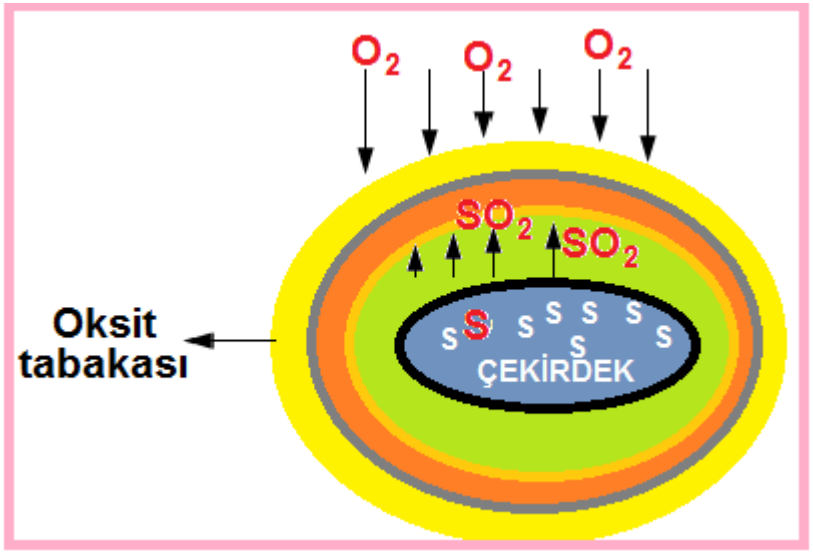
- Oksitleyici Kısmi Kavurma
- Özellikle bakır konsantrelerinin **mat-curuf** ergitmesine hazırlanması maksadıyla yapılan bu ön çalışma, S/Cu-oranının ergitmede istenen mat tenörüne varılabilmesi için ayarlanmasını sağlar.
- İstenilen S/Cu- oranının üzerindeki kükürt katı-gaz reaksiyonu ile yüksek sıcaklıklarda hava vasıtasıyla elimine edilmektedir.
- Kavurma esnasında gerçekleşen reaksiyonlar çok kompleks olmalarına ve ayrıntılarıyla bilinememelerine rağmen, **cevher veya konsantrelerin anabileşkenleri ile gerçekleşen reaksiyonlar, *metalsülfürlerin piritik kükürtlerinin parçalanma ve elementer kükürdün oksidasyonu ile metalsülfürlerin oksidasyonu olarak basitleştirilebilirler.***
- .

- Teşekkül eden oksitler Fe_2O_3 ,Cu_2O ve kısmen CuO şeklindedir.
- Kavurma esnasında teşekkül eden sülfatlar 800°C'ye kadar varan kavurma sıcaklıklarında parçalanmaktadır.
- **Kalsinede bakırın büyük kısmı sülfür ve birazı oksit,**
- **Demirinde bir kısmı sülfür diğer kısmı Fe_2O_3 ve birazı da Fe_3O_4 şeklinde bulunmaktadır**.



Sabit bir sıcaklıkta Metal (M)- Sülfür (S)-Oksijen(O) sistemi için denge diyagramı

- Yüzeysel reaksiyon sonucu parçaların yüzeyinde oluşan oksit kabuğu zamanla reaksiyonu engellemeye başlar, oksijenin bu tabakadan geçerek sülfür çekirdeğine varması ve oluşan kükürt dioksitin yine bu tabakadan geçerek dışarı geçmesi zorlaşır.
- **Parça ne kadar büyük, oluşan oksit tabakasının özgül kütlesi ne kadar yüksekse reaksiyonun gerçekleşmesi o kadar zorlaşır.**



- Bir çok metalde, **oluşan oksitlerinin kütleleri sülfürlerinin kütlelerinden büyük olduğundan** oluşan oksit zarı çatlamakta ve poroziteler oluşmaktadır.
- Reaksiyonun gerçekleşmesine faydalı olan bu durum özellikle demir sülfür-demir oksit için geçerlidir.

- Oksitleyici kavurma ekzotermik bir işlemdir.
- 1 kg. kükürdün yanmasıyla yaklaşık 2200 kcal ısı açığa çıkar.
- Sülfürlerin ateş alma sıcaklıkları katı maddenin parça boyutuna bağlıdır.
- Oksitli kavurmada oksitleyici bileşen olarak havanın oksijeni kullanılır.
- Kavurmayı etkileyen en önemli faktörler **zaman ve sıcaklıktır** .

Tablo: 1 — Metalsülfürlerin Kavrulmasında 1mm boyutlarda «ateş alma sıcaklıkları» ve reaksiyon ısıları

Metal Sülfür	1mm Boyutlu Parçanın «Ateş Alma Sıçaklığı» °C	Teşekkül Eden Oksit	Reaksiyon Isısı kcal/kg S
FeS_2	325	Fe_2O_3	3100
FeS	430	Fe_2O_3	4580
$CuFeS_2$	350	Fe_2O_3, CuO	3520
CuS	430	CuO	3000
PbS	550	PbO	3150
NiS	—	NiO	3320
ZnS	650	ZnO	3310
MoS_2	470	MoO_3	3490

- **KAVURMA-PROBLEMLER**
- **Örnek problem :** 1000 kg kalkopiriti (**$CuFeS_2$**) 1 nolu reaksiyona göre kavuralım. Elde edeceğimiz Cu_2O, Fe_2O_3 ve SO_2'in ağırlıklarıyla bu reaksiyon için gerekli oksijenin ağırlığını hesaplayınız.
- **$2\ CuFeS_2 + 6\ O_2$----------> $Cu_2O + Fe_2O_3 + 4\ SO_2$ (1)**

Yaklaşık atom ağırlıklarından hareketle hesap edilen mol ağırlıkları şu şekildedir.

$CuFeS_2$ = 184 gr/mol

Fe_2O_3 = 160 gr/mol

Cu_2O = 144 gr/mol

SO_2 = 64 gr/mol

O_2 = 32gr/mol

Çözüm

1000 kg $CuFeS_2$ = 1000/184 = 5,43 mol

2 mol $CuFeS_2$'den 1 mol Cu_2O elde edildiğine göre

1/2x 5,43 = 2,71 mol Cu_2O

1 mol Cu_2O ; 144 kg geldiğine göre

2,71 x144 = 391 kg Cu_2O

1/2x 5,43 x 160 = 435 kg Fe_2O_3

4/2 x 5,43 x 64 = 696 kg SO_2

6/2 x 5,43 x 32 = 522 kg O_2

Solda 1000 Kg Kalkopirit ($CuFeS_2$)

522 kg Oksijen (O_2)

Toplam = 1522 Kg bulunur.

Eşitliğin sağ tarafında

391 kg Cu_2O

435 kg Fe_2O_3

696 kg SO_2

Toplam = 1522 Kg bulunur.

- **2.2 Sülfatlayıcı Kavurma**
- Oksitleyici kavurma esnasında oluşur.
- Reaksiyonda kavurma gazlarındaki O_2 ve SO_2 miktarlarını belirli oranlarda tutarak maksimum oranda metal sülfatların oluşumuna katkıda bulunulur.
- **Bu sırada sıcaklığında dikkatli bir şekilde kontrolü gerekir. Çünkü yüksek sıcaklık sülfat oluşumunu engelleyebilir.**

- Doğada bulunan cevherler kazanılması istenen metalin sülfürü yanında diğer metal sülfürlerini de içerirler.
- *Örneğin* sülfürlü bakır cevherinde bakır taşıyan ana mineral kalkopirittir ($CuFeS_2$), bu mineral içinde bakır ve demir sülfür olarak iç içedir.
- Bakır minerallerine ilâveten cevherlerin tümü bol miktarda da pirit (FeS_2) içerirler.

- Cevherdeki **kazanılması istenen metalin** (bakır) **sülfat**, **yan metalin** (demir) **oksit şeklinde üretilebilmesi** bakır cevherlerinden sülfatlayıcı kavurma sonunda hidrometalurjik bir çözümlendirme (Liç işlemi) yöntemiyle bakır kazanılmasını sağlar.

- Su veya seyreltik bir asit çözeltisiyle (örneğin % 5 H_2SO_4) ile yapılacak bir çözümlendirme işlemi sonunda kalsinedeki bakır tümüyle çözeltiye geçerken demir çözünmez ve artıkta kalır. Böylece bakır ve demirin ayrılması sağlanır.

- Sülfatlayıcı kavurma işlemi **günümüzde daha çok Cu-Co gibi birden fazla metal içeren cevherlere** uygulanır.
- *Sülfatlayıcı Kavurma Reaksiyonları:*
- $SO_2 + 1/2O_2 = SO_3$
- $MO + SO_3 = MSO_4$

2.3.Klorlayıcı Kavurma

- Metalürjide pirit küllerinin değerlendirilmesine yönelik ilginç ve kompleks bir çalışmanın temelini oluşturan klorlayıcı kavurma, günümüzde halen çözüm arayan pek çok problemde akla gelen seçeneklerden birisidir.

- İşlenecek hammaddelerde **belli bir miktar kükürt bulunması ve hava kullanılarak oksidasyon uygulanması** bu işlemin temel karakteristiğidir.

- Sülfürik asit üretimi için kullanılan tabii piritlerde veya flotasyon yoluyla elde edilen pirit konsantrelerinde mevcut kıymetli bileşenler piritin tam oksitleyici kavrulmasından sonra arta kalan katı artık «Pirit külü» içinde konsantre olurlar.
- Klorlayıcı kavurma pirit külüne % 8-12 NaCl katılarak 400-580°C sıcaklıklarında yapılır. Yakıt tüketimi şarjın %1-3'ü kadardır.
- $2Cu_2S+8NaCl_{(k)}+4FeSO_{4(k)}+5O_{2(g)} \rightarrow 4CuCl_{2(k)}+4Na_2SO_{4(k)}+Fe_2O_{3(k)}+2SO_{2(g)}$

- Aslında pek çok ara ve yan reaksiyonları nedeniyle klorlanmış ürün olan Kalsinede örneğin bakır $CuCl_2$, CuCl, CuO, $CuCl_2 \cdot 3CuO$ şeklindeyken, demir genelde Fe_2O_3 halinde bulunur. Fırın içinde oluşan gazların tamamı kulelerde yıkama yoluyla çözümlendirilerek klorürlü, sülfatlı bir karışım asit elde edilir.
- **$SO_2+Cl_2+H_2O=HCl+2H_2SO_4$**

reaksiyonu ile 2 normal derişiklikte asit oluşur. Kule asiti denilen bu asit kalsinenin süzülme tipi bir çözümlendirme işleminde çözücü olarak kullanılır.

- **2.4.Redüksiyon Kavurması**
- Cevher veya konsantrenin redükleyici bir madde (H_2,C,MeS) ile erime noktasının altında ısıtılmalarıyla metal bileşimlerinin metal hale redüklenmesi şeklinde yapılır. Bu tip kavurmaya örnek olarak:
- **$PbSO_4 + PbS \rightarrow 2Pb + 2SO_2$**
- **$2PbO + PbS \rightarrow 3Pb + SO_2$** verilebilir.
- Bu örneğin geçerliliği (yani kurşuna uygulanması) zengin konsantreleri gerektirir.
- Ayrıca kavurma sonucu elde olunacak ürünlerdeki kayıplar ve masraf yönünden işlem kullanışlı olmayıp tek uygulama sahası **nikel** üretimindedir.

- SORU.Bir bakır cevherinin kavurma öncesi kuru analizi aşağıdaki gibidir. Yaş cevherde nem ise %10'dur. Kavurma sonrasında kükürt miktarı kuru analizde %6,8'e düşmektedir. Bakırın %5'i CuO haline, geri kalan kısmı okside olmamış Cu_2S şeklinde kabul edilmektedir. Aynı şekilde demirin bir kısmının Fe_2O_3 haline geldiğini, bir kısmının da FeS halinde kaldığı farz edilmektedir. Kavurma gazlarının kuru analizi ise şu şekildedir.

Bileşen	%
SO_2	2,61
SO_3	0,27
CO_2	0,12
O_2	17,2
N_2	79,8

- Buna göre 1000 kg. ham cevherin kavrulması sonucu Kavrulmuş ürünün analizini bulunuz.
- ÖDEV

Bileşen	%
Cu	8,8
Fe	29,7
SiO_2	19,0
Al_2O_3	5,6
CaO	0,3
S	36,6

- Espiye bölgesi bakır cevheri analizi verilmiştir. Bu cevherin pirometalurjik işlemi ekonomik olmamaktadır. Bu nedenle cevher kavrularak tüm sülfür ayrıştırılmakta ve liç işlemine tabi tutulmaktadır. Kavrulma işleminin gaz analizi %0,4 SO_3, %2,5 SO_2 şeklinde olup, geriye kalan azot ve oksijendir. Bakır ve demir CuO ve Fe_2O_3'e oksitlenerek dönüşmektedir. ZnS, ZnO'ya dönüşüyor. Buna göre;

Bileşen	%
Cu	6
Fe	25
S	33,6
Zn	4
SiO_2	20
CaO,Al_2O_3	11,4

- a) 1 ton cevherden elde edilecek kalsine sonucunu, ağırlığını ve yaklaşık analizini bulunuz.
- b) 1 ton cevher için çıkan gazın hacmini hesaplayınız.
- c) kavrulma işlemi için gerekli hava hacmini ve çıkan gazın bileşimini bulunuz.