

BAKIR MATLARINDA ÇÖZÜLEN OKSİJEN ÜZERİNE SON ÇALIŞMALAR

Fuat Yavuz BOR*;

Ö Z E T :

Bu yazıda, kısa bir literatür incelemesinden sonra, Clausthal Maden Akademisi —TH— Maden izabe ve Elektrometalürji Enstitüsünde yapılan sentetik bakır matlarında çözülen oksijen hakkındaki en son iki ilmi araştırmanın neticeleri bildirilmektedir.

Katı manyetit ve atmosfer basıncına eşit SO_2 — gaz basıncı mevcudiyeti halinde matlar mühim miktarda oksijen çözebilmekte ve bu çözülen miktar mattaki Fe— miktarının artması (veya mattaki Cu miktarının azalması) ile ve temperaturün yükselmesi ile büyümektedir.

Buna karşılık, matlarda çözülen oksijen, $(FeO-Fe_2O_3-SK)_2$ sistemi dahilindeki SiO_2 — doyurulmuş demir oksit cürufları ve 1 Atm. SO_2 — gaz basıncı altında temperaturün bir fonksiyonu değildir.

Her iki çalışmada da oksijenin bu matlardaki bileşim şekli Fe_3O_4 ve FeO olarak tesbit edilmiş olup, bu oksit bileşimlerinin miktarları mat bileşiminin ve temperaturün bir fonksiyonu olarak incelenmiştir.

Bu son incelemeler sonucu olarak laboratuvar çapında yapılan ilmi araştırmaların nasıl faydalı bir şekilde endüstriyel şartlara tatbik edilebileceği ve bu sorular kompleksinin incelenmesi için daha ne gibi imkânlar bulunduğu gösterilmiştir.

ZUSAMMENFASSUNG :

in diesem Bericht werden, nach einer kurzen Literaturübersicht, die Ergebnisse von zwei der jüngsten Forschungsarbeiten aus dem Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie der Bergakademie Clausthal —TH— über die Löslichkeit von Sauerstoff in synthetischen Kupfersteinen mitgeteilt.

Bei Anwesenheit von festem Magnetit und SO_2 — Gas vom Atmosphärendruck lösen die Steine erhebliche Mengen Sauerstoff auf, dessen Löslichkeit mit zunehmendem Fe—Gehalt (bzw. abnehmendem Cu—Gehalt) im Stein und steigender Temperatur ansteigt.

Dagegen ist die Sauerstofflöslichkeit in Steinen unter SiO_2 — gesättigten Eisenoxit — Schlacken (des Systems $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$) und SO_2 — Gas von 1 Atm. praktisch unabhängig von der Temperatur.

Auch die Bindungsform des Sauerstoffs in diesen Steinen wurde in beiden Arbeiten übereinstimmend als Fe_3O_4 und FeO festgestellt und die Anteile dieser Oxidverbindungen wurden in Abhängigkeit von der Steinzusammensetzung und der Temperatur bestimmt.

An Hand der letzten Untersuchungen wird gezeigt, wie man diese Ergebnisse der im Laboratoriumsmaßstab durchgeführten Forschungsarbeiten nutzbringend an die industriellen Verhältnisse anwenden kann und welche weiteren Möglichkeiten zur Erforschung dieses Fragenkomplexes noch bestehen.

Metalik bakır, sülfürlü bakır cevherlerinden genellikle pirometalürjik yollarla elde edilir. Teorik olarak her çeşit bakır cevherinden doğrudan doğruya bakır metali kazan-

mak mümkün ise de teknik ve ekonomik mülahazalar bu çeşit bir çalışmayı çoğu zaman menederler. Bunun için sülfürlü bir cevherden bakır metaline giden yol -bazı pek az rastlanan zengin cevherler nazar-ı itibare alınmazsa- flotasyon veya benzeri gibi bir cevher zenginleştirme ameliyesinden sonra aşağıdaki sırayı takip eder.

*) Dr. Müh; Maden İzabe Yük. Müh.

Erzmetall Dergisi Yöneticilerine ve Dr. Riederer Yayınevine orijinal şekillerin kullanılması hususundaki müsaadeleri için teşekkür ederiz.

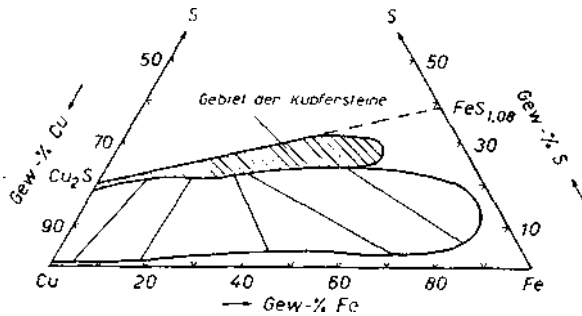
1. Uygun bir metalurjik hazırlamadan sonra (kavurma veya zinterleme gibi) cevherdeki bakır bileşiklerinin "bakır matı" denilen bir ara produkt şeklinde konsantrasyonu
2. Matın konverterlerde işlenmesiyle bilister bakır haline getirilmesi
3. Bilister bakırın rafinesi

Bakır matı bakır cevheri veya konsantrandaki bakırın demir ve bakır sülfürleri ihtiva eden ergimiş bir produkt içerisinde toplanmasıyla elde edilir. Bu ergitme ameliyesi reverber, şaft elektrik v.b. gibi bir fırında olduğu gibi konvertör tipi bir fırında da yapılabilir ve cevherdeki gangmineralleri bir silikat cürufu teşkil edilmek suretiyle mat ve cürufun özgül ağırlıkları arasındaki fark dolayısıyla mattan ayrılırlar.

Fırına verilen karışımdaki - yaklaşık olarak - bütün bakır ve ayarlanan kükürt miktarına göre de istenilen miktarda demir mat içerisinde toplanırlar. Böylelikle bakır matı ergimiş halde birbirleriyle tamamıyla karışabilen bakır- ve demir sülfürleri ile cevherin bileşimine göre diğer küçük miktardaki Pb, Zn, Ni, v.s. metal sülfürlerin karışımı olarak telakki edilebilir. Bakır matının tam bileşiminin ve yapısının bilinmesi bakır metalurjisindeki ana problemlerden birinin çözülebilmemesi bakımından ve bunun yanısıra ayrıca da endüstride çalışan bir mühendis için kaçınılmaz bir gerçektir. Zira yapılacak bütün teorik hesaplamaların ve ısı ve malzeme bilanlarının doğruluk derecesi buna bağlıdır.

Giriş :

Bakır matlarının bileşimi 1927 senesinde Reuleaux [1] tarafından Cu - Fe - S üçlü denge diyagramının ilk defa incelenmesinden sonra bu sistem içerisinde gösterilmekte idi. Hat-



Şekil 1: Schlegel ve Schüller'e (2) göre Cu>Fe-S denge diyagramı ve bakır matlarının bileşim sahası

*) Bütün şekillerdeki yüzdelere ağırlık yüzdesidir.

**) Köşeli parantez içindeki rakamlar yazının sonunda verilen literatürü göstermektedir.

ta Schlegel ve Schüller [2] dahi 1952 senesinde yeni baştan inceledikleri bu sistemde şekil 1 de taramalı olarak gösterilen bir sahayı bakır matlarına ayırmışlardır. Bu saha $Cu_2S-FeS_{1,08}$ kuazbinier kesiti ile karışım kesintisi arası olarak belirtilmiştir.

Endüstriyel matlarda tayin edilen S miktarının mattaki bütün bakır ve demiri Cu_2S ve $FeSpog$ olarak bağlamaya kâfi gelmediği eskiden beri bilinen bir hakikat olmasına rağmen Schlegel ve Schüller bu kükürt noksanlığının matta çözülmüş olan metalik demir dolayısıyla olduğunu iddia etmişlerdir. Fakat bu kükürt noksanlığının asıl ve doğru sebebinin bakır matlarında çözülen maddenin metalik unsurlar olmayıp oksijen olduğu son çalışmalarla artık isbat edilmiş bir hakikattir.

Bakır Matları ve Oksijen :

Bakır matlarında mühim miktarda oksijen çözüldüğü ilk defa 1895 tarihinde Keller [3] tarafından gösterilmiştir. Keller bu oksijenin manyetit halinde demire bağli bulunduğunu belirtmiştir. Le Chatelier ve Ziegler [4] manyetitin demir sülfür içerisinde hakikaten eksistent olabileceğini 1903 senesindeki incelemeleriyle ispatlamışlardır. Bütün bakır matlarının oksijen ihtiva ettiği gerçeği 1925 senesinde Muskowitsch [5] tarafından söylenmiş ve fakat bu oksijenin $FeO-Fe_3O_4$ biner diyagramı dahilinde bir demiroksidulferrit şeklinde demire bağli olduğu iddia edilmiştir. Gordon'un [6] 1926 senesindeki çalışması elde edilen manyetit miktarının azlığı sebebiyle bu meseleyi çözmeye yolunda atılmış bir ilk adım olmaktan öteye gidememiştir. Nihayet 1931 senesinde endüstri matlarında çözülen oksijen miktarı Hawley [7] tarafından ilk defa kimyevî bir metotla incelenmiş ve bulunan oksijenin manyetit olduğu gösterilmiştir. Hawley'in metodu bazı düzeltmelerle Durummond [8] tarafından 1940 senesinde kullanılmış ve bakır matlarındaki oksijenin hem Fe_3O_4 hem de FeO olarak bulunabileceğini ortaya çıkarmıştır. Bu incelemede reverber matlarının oksijeni çoğunlukla Fe_3O_4 olarak ihtiva ettiği halde şaft fırınlarında elde edilen matlardaki FeO miktarının çokluğuna işaret edilmiştir. Anlaşılan bu sebeptendir ki Yazawa ve Kameda [9] son zamanlarda yaptıkları incelemelerde buldukları oksijen miktarını reverber matlarında Fe_3O_4 buna mukabil şaft fırınlarında ergitilen matlarda tamamen FeO olarak hesaplanmışlardır. Mossmann'ın [10] 1956 senesindeki manyetit diyagramı ise bakır matlarında çözülen oksijen

jenin tamamen Fe_3O_4 olması gerektiği fikrine dayanmaktadır.

Bu literatür incelemesinden de görülebileceği gibi, son zamanlara kadar dahi, bakır matlarının oksijen ihtiva ettiği gerçeği ispatlanmış bir duruma gelmiş olmasına rağmen bu oksijenin kat'i miktarı ve oksijenin mattaki hangi elemana, ne şekil ve miktarda bağlı olduğu mat bileşiminin (mattaki Cu miktarının veya Fe/Cu oranının) ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ilmi bir açıklıkla belirtilmemiştir.

Böyle bir problemin çözümüne iki yoldan gidilebilir. Birincisi-ki ilmi değerinin pek büyük sayılmaması lazım gelir-büyük çaptaki endüstriyel veya yarı endüstriyel incelemeler ve ölçmelerdir. Ne var ki endüstriyel çalışmalar polisistemler içerisinde yapıldığı ve kontrolü zor olduğundan bir problemin ana hatlarının ve fonksiyonlarının belirtilebilmesi için lüzumlu vasıfların pek çoğuna malik değildirler. İkinci yol böyle geniş bir problemin küçük ana parçalara ayrılarak laboratuvar deneyleri şeklinde ele alınmasıdır. Laboratuvar çapındaki ilmi araştırmalar problemin bütünü göz önünde tutularak küçük ve birbirini tamamlayıcı parçalar halinde yapıldıkları zaman mozayik taşları gibi bir araya gelerek sonuca varma imkânına sahiptirler. Her ne kadar bu şekil çalışmalar fizikî kimya ve termodinamik kanunlar çerçevesinde kalınmak mecburiyetinden dolayı endüstriyel işletmelerdeki şartların hepsini birden kapsıyamazlarsa da bu şartların en mühimlerinden birini veya birkaçını diğerlerinden tecrit ederek detaylı olarak inceleyebilirler.

Cu-Fe-S-O sistemi içerisindeki araştırmalar:

Bu yoldaki önemli araştırmalardan biri Lander [11] tarafından Cu-Fe-S-O sisteminde 1148, 1247 ve 1346° C de yapılmıştır. Çeşitli oranlardaki $Cu_2S - FeS$ karışımları SO_2-CO gaz karışımları ile termodinamik denge halinde tutulmuş ve sülfür karışımındaki oksijen miktarı -ilk defa olarak- analitik bir yolla tayin edilmiştir. Buna göre mattaki oksijen miktarı % 68 Cu ihtiva eden bir matta % 0,2 den % 38 Cu ihtiva eden bir mat için % 2,8 e kadar mattaki % Cu miktarının azalmasıyla (veya % Fe miktarının artmasıyla) yükselmektedir.

Bakır matlarında çözülen oksijen miktarının endüstri ve ilim bakımından büyük önemi Yazawa ve Kameda tarafından da anlaşılmış ve bu kişiler bu konuda geniş çalışmalarda bulunmuştur. Bu mealde $Cu_2S - FeS - FeO$

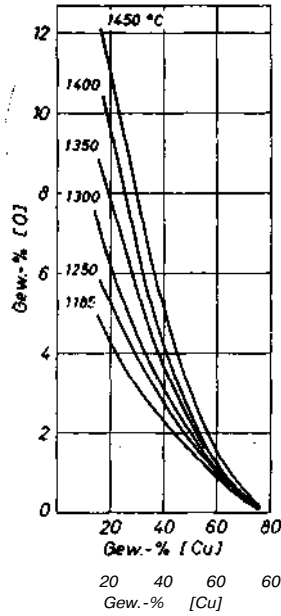
denge diyagramı [12] ve ayrıca muhtelif bileşimlerdeki matlar $Cu_2S - FeS$ karışımı olarak belli oranlardaki SO_2-CO_2-CO gaz karışımları ile 1150 ve 1200T de termodinamik denge halinde incelenmiş ve mattaki oksijen miktarı mat bileşiminin, sıcaklığın ve gaz bileşiminin (gazdaki oksijen buhar basıncı kastedilmektedir) bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. [13]. Yazawa ve Kameda bu incelemelerinde mattaki oksijen miktarını endirekt olarak (mattaki Cu, Fe ve S elemanlarının kimyevi analizleri sonucunda bütün kürt Cu_2S ve FeS ve artan Fe miktarını da FeO olarak) hesaplayın etmişler ve bunun dışında da ilmi bir dayanakları olmaksızın sadece Aksoy [14], VVartmann ve Oldright [15] tarafından gösterilen manyetit, redüksiyon reaksiyonu sebebiyle matlardaki oksijenin FeO bileşiminde olması gerektiği kanısına saptanmışlardır.

Rosenqvist ve Hartvig [16] yaptıkları termodinamik hesaplardan sonra doğru bir yol seçerek sentetik bakır matlarını SO_2-S_2 gaz karışımları ve katı haldeki Fe_3O_4 ile denge haline getirmiş ve matlarda çözülen oksijen miktarının (analitik Cu, Fe ve S toplamını 100 e tamamlayan hesabî miktar) sıcaklıkla ve mattaki Fe miktarıyla orantılı olarak yükseldiğini tesbit etmişlerdir. Rosenqvist ve Hartvig tarafından kullanılan katı manyetitin ergimiş sülfür fazına mekanik olarak karışmış olması ihtimali bu çalışmaların neticelerinin çok dağınık olmasının sebebi olarak gösterilebilir ve diğer taraftan SO_2-S_2 gaz karışımındaki S_2 miktarının daimi olarak konstant tutulmasındaki büyük güçlük ve dolayısıyla deneyler esnasında gaz bileşimindeki mümkün değişiklikler tekrarlanan deneylerin bir öncekilerden farklı neticeler vermesinin izahı olarak kabul edilebilir.

Bir reverber fırınında fırın tabanında teşekkül eden ve zamanla kalınlaşan bir manyetit tabakası mevcuttur. Ergimiş mat bu katı manyetitle, cüruf ise bir taraftan mat ile diğer taraftan yakılan yakıt ve kimyevi reaksiyonlar dolayısıyla husule gelen SO_2-S_2 ihtiva eden gazlarla temas halinde bulunmaktadır. Katı manyetit, ergimiş mat, ergimiş cüruf ve SO_2 ihtiva eden gazların sıcaklığının ve mat bileşiminin bir fonksiyonu olarak incelenbilmesi Gibbs'in fazlar kanunu dolayısıyla termodinamik bir imkansızlık durumu arz eder. Bu sebeptendir ki ilk olarak sadece katı manyetit, ergimiş mat ve SO_2 gazını belirten Cu-Fe-S-O sisteminin incelenmesi bu problemin laboratuvar çapında çözümü yolunda atılabilecek bir ilk adım olarak telakki edilebilir.

Her ne kadar Cu-Fe-S-O denge sistemine S, buhar basıncı tabiatıyla dahil ise de bu basınç gayet küçüktür, dolayısıyla meselenin ana hatlarıyla çözülebilmesi, tatbiki kolaylık ve kafi neticelere varabilmek için -küçük bir hata yapmak pahasına- incelemelerde S₂ buhar basıncından sarf-ı nazar edilebilir ve eğer bakır matlarla denge halinde tutulması gereken katı haldeki manyetit de ergimiş sülfürlerle mekanik olarak karışmayacak bir nitelikte elde edilmesi mümkün olursa bu probleme çözülmüş nazarıyla bakılabilir.

Johannsen ve Knahl [17] zinter Al₂O₃ potaları içerisinde Fe₂O₃ p.A. eritmek ve teşekül eden manyetiti çabucak soğutmak suretiyle katılaştırarak mekanik özellikleri de bu incelemelere gayet yeterli bir halde kazanmaya muvaffak olmuşlardır. Bu potalar içerisinde akabinde 1185 ile 1450°C arasında yapılan deneylerle bakır matlarında çözülen oksijen miktarı mat bileşiminin ve temperaturün bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Şekil 2 de matlardaki oksijen miktarı (ağırlık olarak %) mattaki bakır miktarının ve temperaturün bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Matlardaki oksijen H₂-reduksiyon metoduyla tayin edilmiştir.



Şekil 2: Johannsen ve Knahl'a [17] göre katı manyetit ve pSO₂=1 Atm. şartları altında sentetik bakır matlarında çözülen oksijen miktarı

T= 1185 - 1450-C

Buradan görülebileceği gibi bakır matlarında mühim miktarda oksijen çözülebilmek-

te ve bu oksijen miktarı mattaki % Fe miktarının artması (veya % Cu miktarının azalması) ve temperaturün çıkması ile yükselmektedir. % 60 Cu ihtiva eden bir mat % 10 civarında oksijen çözülebilmekte ve bu miktar temperaturün çıkması veya mat bileşimindeki Fe miktarının artması ile süratle büyük değerlere ulaşmaktadır. Zengin bakır matlarında (% 70 Cu ve daha zengin) çözülen oksijen miktarı ise mattaki bakır miktarının artması ile gittikçe daha küçük ve % 0,1 civarındaki değerlere balığ olmaktadır. Endüstride ergitilen matların çoğu % 40-45 Cu ihtiva ettiklerine ve endüstriyel fırınlardaki ergimiş maddelerin temperaturünün 1200 - 1300°C arasında olduğu kabul edilebileceğine göre endüstriyel matların % 2 ila % 3 civarında oksijen ihtiva etmeleri gerekmektedir.

Cu - Fe - S - Si - O sistemi içerisindeki araştırmalar :

Endüstride çalışan teknik personelin bilmek istediği asıl mühim mesele cüruf bileşiminin matlarda çözülen oksijen miktarı üzerine ne gibi bir tesiri olduğu ve endüstriyel şartlara yakın şartlar altında mattaki oksijen miktarının fırın temperaturüne ve mat bileşimine göre ne kadar olduğudur.

Endüstriyel bakır izabe cüruflarının bileşimi yaklaşık olarak % 40 - 45 Demir oksitleri, % 35 civarında SiO₂, 9r 6 - 8 kadar CaO, aşağı yukarı aynı miktarda Al₂O₃ olarak belirtilebilir. Curuflardaki demiroksitlerin büyük kısmı FeO şeklindedir. Diğer demiroksidi olan Fe₂O₃ ve curuflardaki miktarı muhtelif çalışma şekillerine göre değişmekte olmasına rağmen bütün bakır izabe cüruflarının genel bileşiminin FeO - Fe₂O₃ - SiO₂ üçlü denge diyagramına uyduğu büyük bir hataya düşmeden savunulabilir. Her ne kadar son zamanlara kadar dahi bu cüruflar CaO - FeO - SiO₂ denge diyagramına uyar fikri mevcut idi ve kısmen halen ise de bunun yegane sebebinin cürufların içindeki üç değerli demirin analitik olarak tayin edilmesindeki güçlük ve imkansızlık olması gerektiği açık bir hakikattir.

Cüruf ve matlarla laboratuvar çapında yapılacak bir inceleme hem mata hem de cürufa yeteri kadar dayanıklı bir pota bulunabilmesinin imkansızlığı yüzünden zorlaştırılmış ve gecikmiştir. Endüstriyel cüruflar SiO₂ doyurulmuş değildir, buna rağmen kuvars potalarda FeO - Fe₂O₃ - SiO₂ sistemi içerisinde yapılacak bir incelemede husule gelecek olan cürufların bileşimin yukarıda gösterilen genel

bileşime çok yakın oluşu bu tip potalarla çalışabilmesini mümkün kılmıştır.

Rosenqvist'in [18] kuvars potalarla 1245°C de yaptığı ve fakat (tahminen S_2 - buhar basıncını ayarlamadaki güçlük ve deneylerin yapı- lış tarzı dolayısıyla neticelerin pek karışık ve dağınık olması ve tekrarladığında başka netice vermesi demek olan "dengesizlik" durumunda bulunması yüzünden) neşretmediği çalışması bu yolda atılan ilk ciddi adım olmuştur. Korakaş [19] tarafından Al_2O_3 potalarında mat ve cüruf içerisine hava üfleme suretiyle yapılan Gu - Fe - S - Si - O - (Al) sistem çalışması bir dengesizlik durumunun incelenmiş olması dolayısıyla mühim sayılmaz.

Bunun dışında Yazawa'nın [20] demir oksit olarak sadece FeO ihtiva eden silikat cürufları ile yaptığı inceleme bu deneylerdeki oksijen buhar basıncının değişik olması dolayısıyla büyük bir mânâ ifade edmekten uzaktır. Yazawa ve Kameda'nın [21] Fe - ve SiO_2 - potaları içerisinde diğer bir çalışmaları FeS-FeO- SiO_2 sistemi dahilinde yapıldığından ancak bir kenar bilgi olarak ilginçtir.

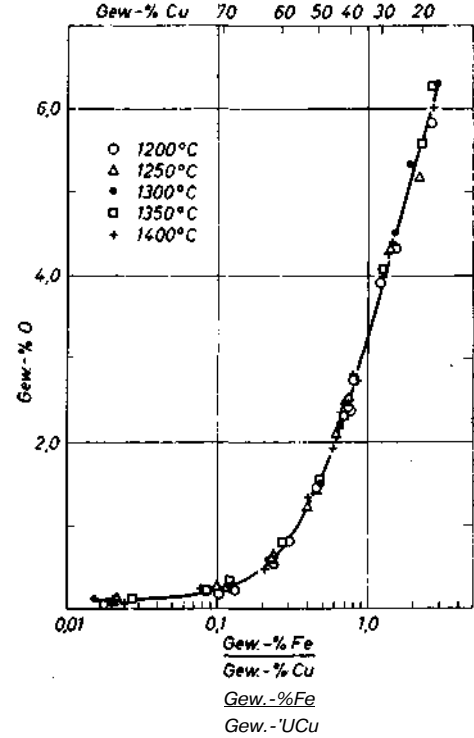
Johannsen ve Knahl'in [17] çalışmasını reverber fırınındaki diğer unsurlar olan ergi- miş mat, SiO_2 vasıtasıyla eritilmiş manyetit ihtiva eden cüruf ve gaz fazını belirten Cu-Fe-S-Si-O sistemi içerisindeki incelemeler takip etmiştir. Kuxmann ve Bor [22] tarafından bakır matlarında çözülen oksijen SiO_2 - doyu- rulmuş demiroksit cürufları ve SO_2 - gazı altında mat bileşiminin ve temperaturün bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bu çalışmalar sentetik matlar ve önceden hazırlanmış demiroksit-silikat cüruflarıyla Körber ve Oelsen'in [23] tariflerine göre yapılan kum potalarda 1200 ile 1400°C arasında olmuştur.

Belli bir mat bileşiminde ve belli bir temperatürde SO_2 gazı ile temas halinde bulunan Cu-Fe-S-Si-O sistemindeki bütün elemanlar ($P_{S_2} > P_{SO_2}^2 \cdot F^{3/4} \cdot FeO$ gibi) denge durumunda belli karakteristiklere sahiptirler.

Sistemdeki en ufak bir değişiklik bu karakteristikleri ve matlar içerisinde çözülen oksijene en etkin faktör olan demiroksit aktivitesini değiştirir. Bu da mat bileşiminin ve temperaturün bir fonksiyonu olarak matlardaki oksijen miktarının incelenmesini mümkün kılar.

SiO_2 doyrulmuş demiroksit cürufları ve $P_{S_2} = 1$ Atm. altında sentetik bakır matlarında çözülen oksijen miktarını mat bileşimi-

nin bir fonksiyonu olarak Şekil 3 göstermektedir. Matlardaki oksijen miktarı H_2 - reduksiyon metoduyla tayin edilmiştir.



Şekil 3: Kuxmann ve Bor'a [22] göre SiO_2 doyrulmuş demiroksit cürufları ve $P_{SO_2} = 1$ Atm. altında sentetik bakır matlarında çözülen oksijen miktarı. $T = 1200 - 1400^\circ C$

Bu şekilden görülebileceği gibi 1200° ile 1400° arasında incelenmiş olan beş temperatürde aynı Fe/Cu oranını haiz olan matlar içerisinde çözülen oksijen miktarı aynıdır. Bu demektir ki bu cins cüruflar ve SO_2 gazı altındaki matlarda çözülen oksijen miktarı sadece mat bileşiminin (mattaki % Cu veya Fe/Cu - oranının) bir fonksiyonu olup 1200 - 1400°C sınırları içerisinde temperaturün bu matlarda çözülen oksijenin absolut miktarı üzerine ölçülebilen hiçbir tesiri yoktur.

Ağırlık olarak % 20 Cu ihtiva eden bir mat ağırlık olarak % 5.6 oksijen çözülebilmekte ve matta çözülen oksijen miktarı mat bileşimindeki bakır miktarının artması (veya Fe miktarının azalması) ile süratle azalarak mattaki Cu % 70 civarına geldiğinde % 0.1 oksijen değerine kadar düşmekte ve daha zengin matlarda bu değeri muhafaza etmektedir. Endüstride genellikle eritilmekte olan % 40 tenörlü bakır matlarında çözülen oksijen miktarı ağırlık olarak % 2.7 kadardır.

Bu son çalışmalarla [17 ve 22] artık kafi olarak isbat edilmiştir ki bakır matları mühim miktarda oksijen çözebilmektedir ve malardaki oksijen miktarı endüstriyel şartlar altında matın ihtiva ettiği Fe miktarına göre saf FeS için %10 oksijen [18 ve 22] ile % 70 Cu ve daha zengin tenörlü matlar için % 0.1 civarında, mat bileşiminin bir fonksiyonu olarak değişmektedir.

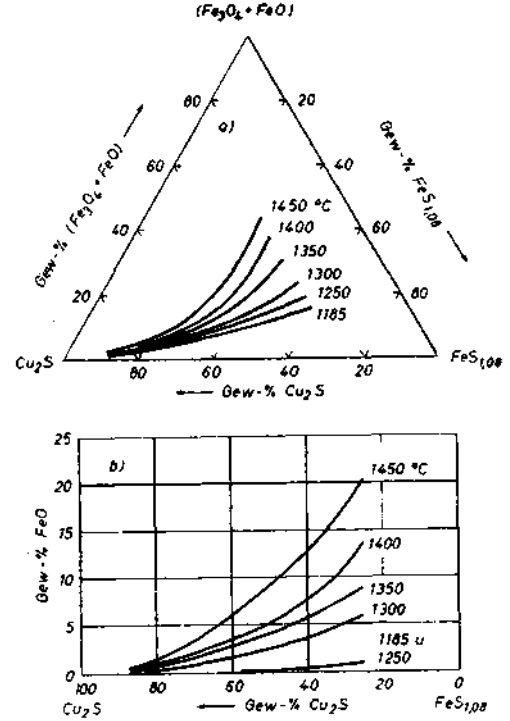
Bu sebeptendir ki başlangıçta da söylendiği gibi bakır matlarının bileşimlerinin Cu-Fe-S üçlü denge diyagramında gösterilmesi tamamen yanlıştır. Bunun yerine Cu-Fe-S-O dördümlü denge diyagramının alınması bu son incelemelerden sonra şart olmuştur.

Bakır matlarında çözülen oksijenin bileşim şekli :

Bu arada mühim olan diğer bir husus bakır matlarında çözülen oksijenin bileşim şeklidir. Şimdiye kadar bahsedilenlerden de anlaşıldığı gibi bu oksijenin demire bağlı olduğu bilinmekte, fakat kafi bir şey söylenemekteydi. Bu soru birbirini tamamlayan iki usül ile araştırılmıştır. Johannsen ve Knahl [17] deneylerindeki matları X-Ray usulüyle incelemeye tabi tutmuşlar ve görmüşlerdir ki bu matlarda oksidik olarak her iki demir oksidi Fe_3O_4 ve FeO ve her ikisi de yanyana bulunmaktadır. Aynı yönde çalışan Kuxmann ve Bor [22] kendi deneylerindeki matların sadece bir kısmını bu şekilde inceleyerek aynı sonuca varınca, her iki araştırma [17 ve 22] için de bu oksijenin demir oksitlerine bağlı olan miktarları kimyevi bir metodla tayin edilmiştir. Bu metod matlardaki sülfür bileşiklerinin bir Brom-Methylalkol karışımında çözülmesiyle bu karışımda çözülmeden geriye kalan demir oksitlerin birbirinden ayrılabilmesi imkânına dayanmaktadır. Brom-Mathylalkol vasıtasıyla çözüldükten ayrıldıktan sonra Fe^{++} ve FC^{+++} klasik metodlarla tayin edilmişlerdir. (Bu metodun doğruluk derecesi teferrutlu ve çok zaman alan denemelerle yeterli bulunduğundan bakır matları için tavsiye edilebilir).

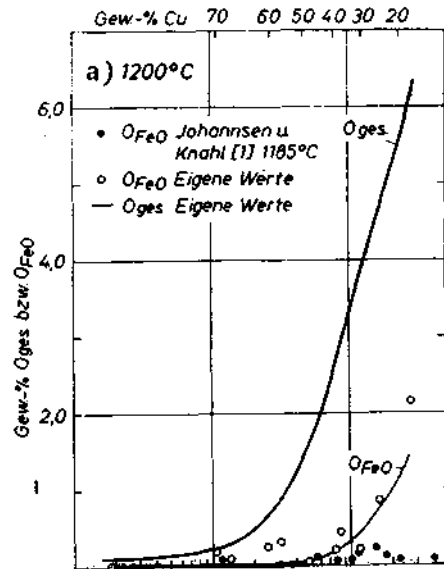
Elde edilen neticeler Johansen ve Knahl [17] tarafından Şekil 4 a ve b'deki gibi $Cu_2S-FeS_{1,08}-(Fe_3O_4+FeO)$ denge diyagramı içerisinde gösterilmiştir. Tenörü bilinen bir matın tam bileşimini bulabilmek için b diyagramından faydalanılacaktır.

Kuxmann ve Bor [22] ise neticelerini Şekil 5 a ve b'de iki temperatur için şeklen gösterildiği gibi incelendikleri 5 sıcaklıkta da matdaki Fe/Cu miktarının bir fonksiyonu şeklinde belirtmişlerdir. Tenörü bilinen bir mat içindeki FeO miktarı O_{FeO} olarak belirtilen

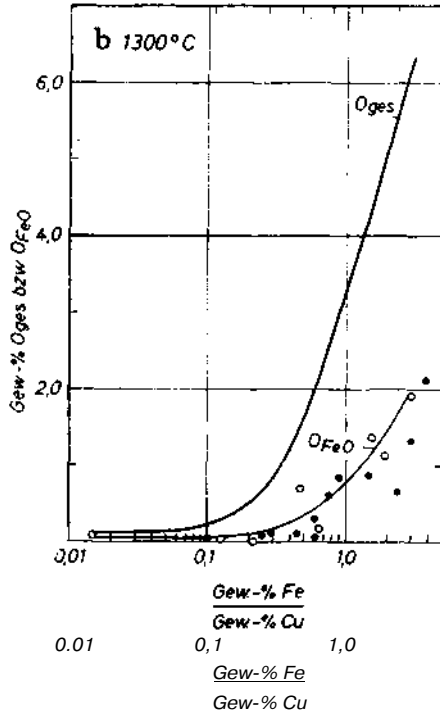


Şekil 4: Johannsen ve Knahl'a [17] göre
a) Sentetik bakır matlarının $Cu_2S-FeS_{1,08}-(Fe_3O_4+FeO)$ konsentration üçgeninde bileşimleri
b) Matlardaki FeO miktarı
 $T = 1185 - 1450^\circ C$

eyriden hesaplanacaktır. O_{total} ile O_{FeO} arasındaki farkın Fe_3O_4 olarak hesaplanması matın bileşiminin bulunmasını mümkün kılar.



Şekil 5



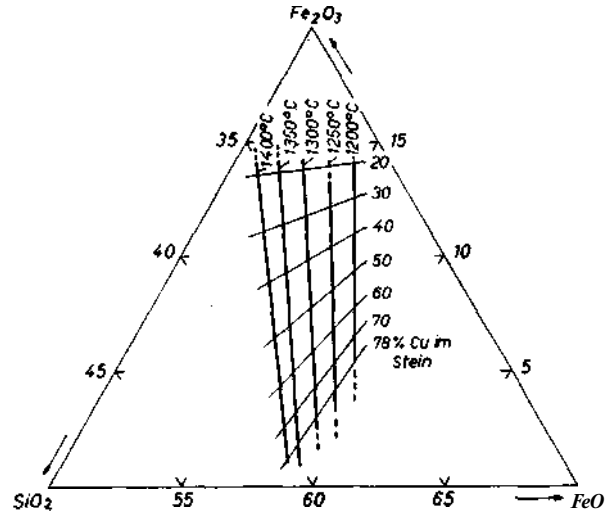
Şekil 5: Kuvmann ve Bor'a [22] göre SiO_2 doyrurulmuş demiroksit cürufları altında sentetik bakır matlarında çözülen bütün oksijen miktarı (Total) ve bu oksijenin 1200 ve 1300 C için FeO olarak bağlı olduğu miktar (O_{FeO}) a) 1200°C, b) 1300°C için

Matlardaki oksijenin bileşim şeklini etkileyen faktörler:

Gerek şekil 2 ve 3 gerekse 4-5 in incelenmesinden görülmektedir ki bakır matlarında çözülen oksijen miktarı ve oksijenin tabii olduğu fonksiyonlar ve buna bağlı olarak bu oksijenin muhtelif şartlar altında FeO ve/veya Fe_3O_4 olarak bağlı bulunması katı manyetit ve SO_2 gazı ile termodinamik denge halinde, bu manyetitin SiO_2 vasıtasıyla ergitilmesinden husule gelen demir oksit silikat cürufları ve SO_2 gazı altında ki termodinamik denge halindeki çok farklıdır. Katı manyetit ile olan denge halinde matlarda çözülen oksijen miktarı aynı zamanda temperaturün bir fonksiyonu iken silis doyrurulmuş cüruflar altında oksijen miktarı konstant kalmaktadır.

Bu hakikat bilhassa endüstride çalışan teknik personel için büyük bir önemi haizdir. Katı manyetit ile denge halinde yapılan bir çalışmada manyetit aktivitesi devamlı olarak 1,0 kabul edilebilir. Matlarda bulunan FeO miktarı Wartman ve Oldright [15] tarafından gösterilen manyetit redüksiyon reaksiyonu ile açıklanabilir. Johannsen ve Knahl [17] 1250°C dereceye kadar matlardaki FeO miktarının

pek az olduğunu ve 1300°C'in üstünde bu miktarın birdenbire arttığını göstermişlerdir. Bu çalışmadaki SO_2 buhar basıncı takriben 1 Atm. olduğundan ve manyetit-redüksiyon reaksiyonundan meydana gelen SO_2 buharının basıncı da 1300°C civarında 1 Atm.'e eşit değerler aldığından bu sorunun tabii bir cevabı verilmiş olur. Silis doyrurulmuş demir oksit cürufları altında yapılan bir çalışmanın bambaşka şartları ihtiva ettiği Şekil 6'dan kolaylıkla ve seahatle görülebilir.



Şekil 6: Kuxmann ve Bor'a [22] göre FeO-Fe₂O₃-SiO₂ diyagramı içerisinde gösterilen bakır matı-SiO₂ doyrurulmuş cüruf arasındaki termodinamik denge durumları (%20, 30, 40, 50, 60, 70, 78 Cu mat içinde ağırlık yüzdesi olarak bakırı belirtmektedir.)

Şekil 6 da FeO-Fe₂O₃-SiO₂ diyagramı içerisinde mattaki % 20, 30, 40, 50, 60, 70 ve 78 Cu miktarını gösteren ince çizgiler ile 1200, 1250, 1300, 1350 ve 1400°C izoterm SiO_2 - doymuşluğunu belirten kalın çizgilerin kesişme noktalarındaki muhtelif cüruflarla denge halinde bulunan bakır matları gösterilmektedir.

Görülebileceği gibi aynı bileşimdeki (meselâ % 20 Cu ihtiva eden) bir mat ayrı ayrı sıcaklıklarda değişik bileşimlerdeki cüruflarla denge halindedir. (Bunun böyle olması Gibbs'in fazlar kanununun bir gereğidir) ve bu cüruflardaki Fe_3O_4 alçak sıcaklıklarda daha büyüktür ve manyetitin cüruf içerisindeki aktivitesi sıcaklığın yükselmesiyle küçülmektedir. Matın çözebileceği manyetit miktarı cüruftaki Fe_3O_4 değerine uygun olarak sıcaklık yükseldikçe azalmakta, buna mukabil FeO olarak çözülen oksijen miktarı

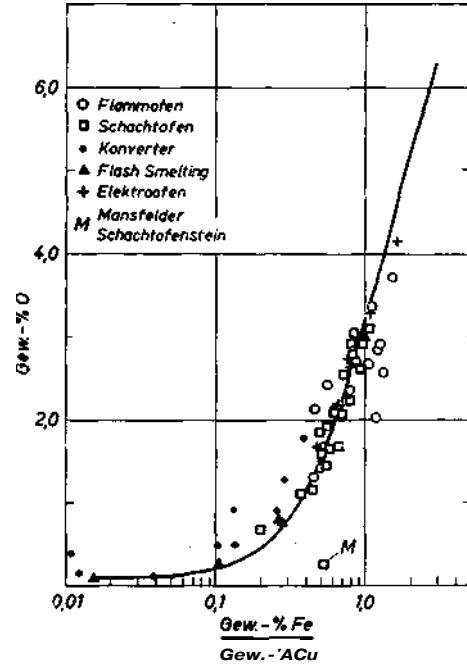
aynı anda arttığından belli bir mat bileşimi (Mattaki % Cu veya Fe/Cu oranı) için total oksijen miktarı takriben konstant kalmaktadır.

Bu izahattan da anlaşılacağı gibi hem matlarda çözülen oksijenin total miktarı ve hem de bileşim şekli tamamen içerisinde çalışılan ortam içindeki demiroksitlerin aktivitelerine tabi kalmaktadır. Endüstride çalışan metalurjistlerin bu sonuçlardan elde edebilecekleri faydalar fırınlarındaki çalışma şartlarını yakinen incelemelerine bağlıdır.

Endüstriyel matlarla mukayeseler ve bundan çıkarılacak faydalı sonuçlar :

Bu çeşit lâboratuvar denemelerinin ne dereceye kadar endüstriyel şartlarla mukayese edilebileceği enteresan bir sorudur. Bunu görebilmek maksadıyla dünyanın tanınmış bakır izabe fabrikalarının muhtelif bileşimdeki endüstriyel matlarından oksijen miktarları tayin edilmiş olan 56 tanesi [19, 17 ve 24 referanslardan derlenmiştir] Kuxman ve Bor [22] tarafından tesbit edilmiş olan oksijen eğrisine şekil 7'de gösterildiği gibi matlardaki Fe/Cu - oranının fonksiyonu olarak tatbik edilmiştir. Bu matlar ergitildikleri firma göre reverber, yüksek fırın, konverter, Flash-Smelting ve elektrik fırını matları olarak belirtilmiş olmalarına rağmen ihtiva ettikleri total oksijen miktarının Kuxmann ve Bor tarafından tesbit edilen eğrinin üzerinde veya çok yakınında oluşu ilginç bir hakikat olarak ortaya çıkmaktadır. (Sadece şekil 7 de M harfiyle belirtilen Mansfeld şaft fırını matı ihtiva ettiği çok küçük oksijen miktarıyla göze çarpmaktadır ki bu matla beraber ergitilen cüruf cinsinin sadece % 3 civarında FeO ihtiva etmesi dolayısıyla bir demiroksit silikat cürufu olarak kabul edilemeyeceği bunun açık bir sebebi olarak gösterilebilir.)

Bu demektir ki ne ergitilme dereceleri, ne ergitilme şekilleri, ne matların bileşimindeki küçük miktardaki Pb., Zn., Ni., Co. v.s. gibi elemanlar ve ne de bu matların muhtelif cins ve yapıda cüruflarla temas halinde bulunmuş olmaları bakır matlarında çözülen oksijenin total miktarını büyük derecede etkilememektedirler. Oksijen miktarı sadece ve direktan mattaki Fe/Cu - oranı (veya mat bileşimi) tarafından tesbit ve tayin olunmaktadır. Temperatur ve cüruf bileşimi (daha doğrusu cüruftaki demir oksitlerin aktiviteleri) sadece bu oksijenin FeO veya Fe₃O₄ şeklinde mat içerisindeki bileşim şekline tesir etmemektedirler.



Şekil 7: Endüstriyel bakır matlarındaki oksijen miktarının Kuxmann ve Bor [22] tarafından tesbit edilen değerlerle mukayesesi:
 O Reverber D Şaft fırını • Konverter
 A Flash Smelting + Elektrik fırını

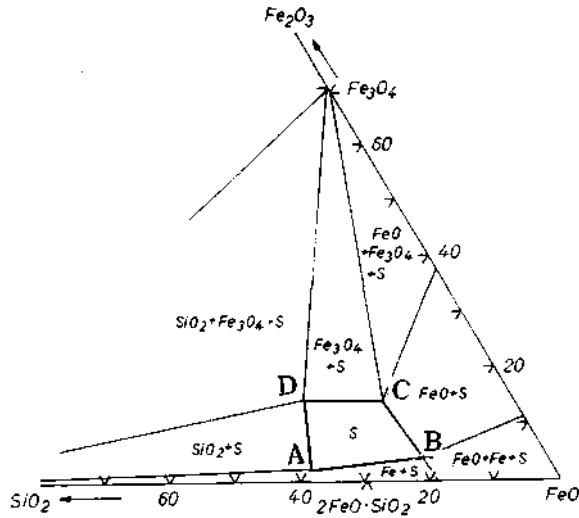
Bu araştırmaların pratik yönden sağladıkları faydalar meyamında matların moleküler yapısının ve tam bileşiminin bilinmesi olduğundan bahsedilmiştir. Diğer bir faydası da bilhassa reverber fırınlarının tabanında toplanıp zamanla gittikçe büyüyen katı manyetit tabakalarının yok edilmesi veya kısmen eritilmesidir. Elektrik fırınlarında bu iş Barth [25] tarafından da bahsedildiği gibi elektrotların ergimiş mat içerisinde dibe doğru indirilmesi ve böylece matın temperaturünün artırılması suretiyle mattaki FeS tarafından manyetit redüksiyonun kolaylaştırılmasıyla yapılmaktadır. Halbuki bir reverber fırınında temperaturün fırındaki ateşe dayanıklı tuğlalara (ve bilhassa tavan tuğlalarına) zarar vermeden büyük miktarda yükseltilmesi mümkün değildir ve bu temperatur yükselmesinin cüruf yoluyla mata ve altındaki katı manyetit tabakasına kadar sirayeti mühimsenmeyecek derecede az olacaktır. Buna rağmen reverber fırınlarının tabanlarında gittikçe büyüyen fırındaki çalışmaların durdurulması ve boş, soğuk fırında büyük güçlüklerle kırılıp atılması zorunluluğunu doğuran bu manyetit tabakalarının yok edilmesi mümkündür.

Kuxmann ve Bor'un incelenmelerine göre çizilen Şekil 5 a ve b, ve Şekil 6'nın yakinen tetkiki gösterir ki, fırında alçak tenörlü mat ergitmek ve cüruftaki SiO_2 miktarını çoğaltmak suretiyle ve fırın derecesini de mümkün olduğu kadar yükselterek manyetit mat yoluyla FeO olarak cürufa geçirilmesi sağlanabilir.

Şimdiye kadar yapılmış araştırmaların dikkatle tetkiki ve endüstrideki çalışma ve burada hâkim olan şartların detaylı olarak etüdü ile bu gibi küçük çaptaki laboratuvar denemelerinden ne şekilde istifade ve termodinamik denge durumlarının incelenmesinden endüstriyel alanda ne gibi faydalar elde edileceği serahatla ortaya çıkmış olur.

Yeni araştırmalar için bazı düşünceler ve teklifler:

Kuxmann ve Bor'un [22] çalışmalarından sonra mat ve cüruflarla yapılabilecek araştırmaların sona ermediği, bilakis bunun peşisıra ayrı yönde bir takım incelemelerin yapılması gerektiği muhakkaktır. Yukarıda da belirtildiği gibi bakır izabe cüruflarının genel bileşimi Şekil 8 de Schuhmann, Powell ve Michal [26] tarafından detaylı olarak incelenen ve şekilde 1250°C için kısmî bir izoterm kesiti gösterilen FeO-Fe₂O₃-SiO₂ sistemi dahilindedir.



Şekil 8: Schuhmann, Powell ve Michal'a [26] göre FeO-Fe₂O₃-SiO₂ sisteminin 1250°C için izoterm kısmî kesiti

Kuxmann ve Bor'un [22] deneylerinde elde ettikleri cürufların bileşimleri Şekil 8 de

(1250 C için) A - D ile belirtilen SiO₂ doyurulmuşluğunu gösteren izotermeler üzerindedir.

Şekil 8 in dikkatle tetkiki, muhtelif cins potalarla Fe₃O₄, Fe ve FeO doyurulmuşluğunu belirten diğer izotermelerle de çalışılabilmesinin gayet ilginç olacağı gerçeğini açıklarsa da laboratuvar çapındaki deneylerin hususiyeti dolayısıyla bu cins incelemelerin ne büyük teorik ve deneysel zorluklar doğuracağı aşîkardır.

Bakır metallurjisiyle meşgul olanların en ilginç bulacakları taraf, şüphesiz ki bileşimleri FeO doyurulmuşluğunu belirten B-C izotermi üzerinde bulunan cüruflarla yapılacak bir araştırma olacaktır. Ne var ki stökiyometrik FeO ne eriyik ne de katı halde mevcuttur. Fe - O veya bunun bir kısmı olan FeO-Fe₂O₃ sistemlerinin incelenmesinden anlaşılacağı gibi FeO-komponenti içinde daima mühim miktarda Fe₂O₃ mevcuttur. Saf FeO bu sisteme göre sadece belli bir oksijen buhar basıncı altında ve bakır cüruflarının normal ısılarına tekabül eden temperaturlerin çok üzerinde bir derecede elde edilebilir ki, bu da burada bahsi geçen araştırmaların imkânsızlık durumunu belirtmeğe yeter.

Diğer bir fikir saf Fe potaları içinde A-B izotermi üzerinde çalışmak şekli olabilirse de, Fe- doyurulmuş cürufların endüstride hiçbir zaman kullanılmadığı gerekçesiyle önemini kaybeder. Ayrıca da bu araştırmalarda kullanılacak matların demir potalarla 1200°C üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyona girmesi yüzünden metalik bakır meydana gelmesi ve potaların delinmesi gibi arzu edilmeyen sonuçlar ortaya çıkacaktır ve böylece bu tip bir çalışma olumsuz olacaktır.

İmkân dahilinde görülen yegâne çalışma şekli Fe₃O₄ potaları içinde C-D izotermi üzerinde yapılacak bir araştırma olabilir. Çok zengin ve çok saf bir manyetit cevherinden hareketle ve oksijen buhar basıncını ayarlamak suretiyle kimyasal ve fiziksel özellikleri bu incelemeler için yeterli potalar yapılabileceği akla gelen cazip bir fikirdir. Bu fikir gerçekleştiği takdirde bakır matlarında çözülen oksijen mat bileşiminin, temperaturün ve cüruftaki SiO₂ miktarının - ³Fe₃O₄= 1.0 olduğu şartlarda - incelenmesini mümkün kılar ve böylece bu konudaki bilgilerimiz biraz daha artmış olur.

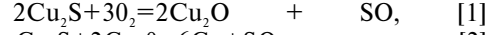
Buraya kadar anlatılanların hepsi pirometalurjik bakır izabesinin bakır konvertörünün birinci fazı olan demirin cürufa geçirilmesi

ameliyesini de içine alan kısmını ilgilendirir. Demirin cürufa geçirilmesinden sonra konvertörde sadece aşağı yukarı % 72 Cu ihtiva eden Cu-S-0 Sistemine dahil ergimiş bir sülfür fazı geriye kalır. Bu arada bilhassa üzerinde durulması gereken bir noktaya büyük bir titizlikle işaret etmek gerekmektedir:

Gerek Johannsen ve Knahl [17] tarafından Şekil 2 de gösterilen eğriler, gerekse Kuxmann ve Bor [22] tarafından Şekil 3 de belirtilen oksijen eğrisi büyük bir hata yapılarak yüksek Cu tenörlü karışımlar yönünde, yani saf Cu_2S istikametinde ekstrapalasyona vurulmakta ve saf Cu_2S için bu eğriler üzerindeki oksijen değerinin sıfıra baliğ olması gerektiği gibi yanlış bir netice çıkarılmaktadır.

Burada bilhassa belirtmek gerekir ki, gerek şekil 2 gerekse şekil 3 ün gösterdiği neticeler - bakır matlarında bu sistemler dahilinde çözülen oksijen demire bağlı bir oksit şeklinde olduğundan- sadece ve sadece Cu-Fe-S-0 veya Cu-Fe-Si-S-O sistemleri dahilinde kaldığı müddetçe ve ancak bu şartlar altında ekstrapalasyona müsaade ederler. Halbuki Cu_2S stökiyometrik bileşimine kadar giden bir ekstrapolasyon Cu-S-0 sistemi dahiline girer ve yukardaki neticeler bu sisteme kat'iyen tatbik edilemezler. Zira Cu-S-0 sistemi içerisinde yapılacak olan bir mütalaadan görülebilir ki saf Cu_2S içerisinde de mühim miktarda oksijen çözülmesi gerekmektedir; ancak bu oksijenin bileşim şeklinin bu sefer bakıra bağlı bir oksit olması kuvvetle ihtimal dahilindedir.

Demirin cürufa geçirilmesinden sonra konvertörde geriye kalan Cu_2S bileşimine yakın ergimiş fazdan metalik bakıra giden yol:



reaksiyonlarıyla gösterilen oksidasyondur. Bu yolun nasıl olduğuna dair henüz کافی bir bilginiz yoksa da, Oelsen [27] tarafından ekstrapalasyon vasıtasıyla elde edilen bir modelden bazı aydınlatıcı malûmat edinilebilir. Buna göre 1200°C civarında ve sistemdeki SO_2 buhar basıncı bir civarında ve birden küçük ($pSO_2 < 1$ at.) olduğu müddetçe Cu_2S ve Cu_2O ergimiş olarak yanyana ekistent olabilirler. Bu denge halinde eriyikteki Cu_2O Mol -Konsantrasyonu % 20 gibi büyük değerlere varmaktadır. [2] nolu reaksiyon ancak sistemdeki SO_2 buhar basıncı 1 at. değerini aştığı (ve/veya eriyikteki Cu_2O Mol konsantrasyonu % 20 değerini aştığı) zaman soldan sağa doğru metalik bakır teşekkül edecek şekilde dengesizlik durumuna erişir. Fakat bu zamana kadar, yani eriyikteki Cu_2O Mol konsantrasyonu % 20 nin altında ve $pSO_2 < 1$ at. olduğu müddetçe [2] nolu reaksiyon sağa doğru yönelemeyecektir. O halde bakır konvertörünün bilister bakıra giden ikinci fazı Cu-S-0 sistemi dahilinde yapılacak bir inceleme sonucu şimdikiinden daha büyük bir serahata kavuşabilecektir. Konvertörün ikinci fazı için bir ısı bilanının yapılmasının ne kadar zor olduğu ve bu bilanların hakikate yaklaşma oranlarının ne kadar az olduğu düşünülürse Cu-S-0 sistemi içerisinde deneysel bakımdan kolaylıkla yapılabilecek böyle bir çalışmanın büyük önemi kendiliğinden ortaya çıkmış olur.

LİTERATÜR

- 1) Reuleaux, O.; Metali u. Erz 24 (1927) S. 99
- 2) Schlegel, H. ve A Schüller; Freib. Forsch. —H. Reihe B. Heft 2, Akademie Verlag Berlin, 1952
- 3) Keller, E.; Engng. Min J. (1895) Nr. 16, S. 465
- 4) Le Chatelier ve M. Ziegler; The Metallgraphist (1903)
- 5) Muskovitsch, W.; Ref. Metali, u. Erz. 24 (1927) S. 264
- 6) Gordon, D. M.; Bachelor Thesis MIT No. 628 (1926)
- 7) Hawley, F. G.; Engng. Min. J. 121 (1931) S. 319
- 8) Drummond, P. R.; Trans. Canad. Inst. Min. Met. 34 (1940) S. 627
- 9) Yazavva, A. ve M. Kameda; G. R. St. Pierre: Physicst Chemistry of Process Metallurgy, Part 2. Interscience Publishers New York - London 1961 S. 963
- 10) Mossmann, H. V.; Trans AIME 206 (1956) S. 1182
- 11) Lander, H. N.; S. D. Thesis MIT. 1954
- 12) Yazawa, A. ve M. Kameda; Tech. Rep. Tohoku Univ. 19 (1955) S. 239
- 13) Yazavva, A. ve M. Kameda; J. Min. Met. Inst. Japan 78 (1962) No. 888 S. 467
- 14) Aksoy, A. M.; S. D. Thesis MIT (1943)
- 15) Wartmann, F. S. ve G.L. Oldright; Rep. Invest. U.S. Bur. Min. Nr. 2901 (1928)
- 16) Rosenqvist, T. ve T. Hartvig; Meddelelse Nr. 12 fra Metallurgisk Komite, Trondheim. 1958
- 17) Johannsen, F. ve H. Knahl; Erzmetall 16 (1963) S. 611
- 18) Rosenqvist, T.; Neşredilmemiş rapor (1960)
- 19) Korakas, N.; Trans. Inst. Min Met 72 Part 1 (1962/63) S. 35
- 20) Yazavva, A.; Tech. Rep. Tohoku Univ. 21 (1956) S. 31
- 21) Yazavva, A. ve M. Kameda; (Bak 20) 18 (1953) S. 40
- 22) Kuxmann, U. ve F. Y. Bor; Erzmetall 18 (1965) S. 441
- 23) Körber, F. ve W. Oelsen; Mitt. KW.I. Eisenlorch. 15 (1933) S. 27
- 24) Barht O.; Freib. Forsch H. B. 67 (1962) S. 42
- 25) Barth, O.; Erzmetall 1 (1948) S. 244
- 26) Schuhmann, R. jr., R. G. Powell ve E. J. Michal; Trans AIME 197 (1953) S. 1097
- 27) Oelsen, W.; Z. Giesserei, Tech. - wiss. Beihefte (1952) S. 383.