

KİMYA

YIL : 9

CİLT : 4

SAYI : 43

EKİM 1970

MÜHENDİSLİĞİ

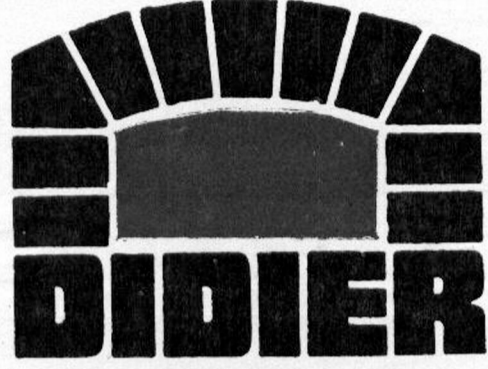


TÜRKİYE

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

III. TEKNİK KONGRESİ

II. KİMYA SANAYİ SERGİSİ



DIDIER-WERKE &

ATEŞ ve ASİTE MUKAVİM HER TÜRLÜ TUĞLA FABRİKALARI

TÜRKİYE MÜMESSİLİ

ŞÜKRÜ TOPSAKAL

YÜKSEK MÜHENDİS

EMİRLERİNİZİ BEKLER

Istanbul Cad No : 100. Ankara
Posta Kutusu : 318 - Ankara
Telgraf TOPSAKAL - Ankara

Büro : 10 55 82 - 10 54 91
Tel : Ev : 17 37 43

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUASI

ENDÜSTRİYEL — EKONOMİK — TEKNİK
T.M.M.O.B. KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI YAYIN ORGANI

TURKISH CHEMICAL ENGINEERING REVIEW
INDUSTRIAL, ECONOMICAL AND TECHNICAL TOPICS

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUASI

T.M.M.O.B.

KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI adına
İmtiyaz Sahibi ve Sorumlu Müdür

Heri YALCINSOY

★

Kımya Mühendisliği Mecmuası
Yayın Kurulu

Prof. Dr. Temel ÇAKALOZ
Azmi MÜEZZİNOĞLU
Kâmuran AĞANER
Utku SADIK
Y. Nadi YÜCESOY

★

İdare Merkezi :
Ziya Gökalp Cad. No. 22/9
Yenişehir - Ankara
Tel. : 12 79 28

★

Dizilip Basıldığı Yer :
T. Odalar Birliği Matbaası

★

Kişiler :
Kılıççılık K.

★

Abone Bedeli :

Sayısı 5 TL.
Yıllık (6 sayı hesabile) 30 TL.

★

İlan Tarifesi :

Dış kapak tam sahife (Renkli) 1000
Dış kapak yarım sahife (Renkli) 600
İç kapaklar tam sahife tek renk 700
İç kapaklar yarım sahife tek renk 400
İç kapak 1/4 sahife tek renk 200
Metin sahifeleri tek sütun cm² 20
Devamlı İlanlardan %20 indirme yapılır.

★

- ★ Yayınlanan bütün yazılara telif ve tercüme bedeli ödenir.
- ★ Gönderilen yazılar negredilsin veya edilmesin iade edilmez.
- ★ İki ayda bir çıkar.
- ★ Yazılardaki düşünce ve kanaatler ve bunlardan doğacak sorumluluk yazarlarına aittir.
- ★ Dergimizdeki yazılar izinsiz ve kaynak gösterilmeden aktarılamaz.
- ★ KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUASIZ'da çıkan ilanlardan yazı işleri ve sorumlu müdür mesul değildir.

İÇİNDEKİLER

Kalsiyum Sülfattan Kükürt veya Sülfürik Asit Elde Etmek İçin Yapılan Son Araştırmalar	3
Aynur TAŞÇI	
Seçimli Sülfatlama Kavurması	9
Gülây TIRYAKIOĞLU	
Otomatik Bilgi İşlemi ve Endüstri	17
Kemâl SÜMER	
Biokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOD)	19
Güngör DURLU	
ODADAN HABERLER	23
DIŞ HABERLER	25

YIL : 9

CİLT : 4

SAYI : 43

EKİM 1970

KİMYEVİ MADDELERDE HİZMETİNİZDEYİZ

- ASİTLER
- SINÂÎ TUZLAR
- „ BAZLAR
- „ GAZLAR
- DETERJAN HAM MADDELERİ
- MİNERAL TOZLARI
- SOLVENTLER

Teknik Ticaret

"KİMYEVİ MADDELER"

Merkez Büro : Unkapanı, Gümüşpala Caddesi No. 2 İSTANBUL
Telefon : 22 43 35 (4 hat). Telgraf : NURTEKNİK - İSTANBUL

KALSİYUM SÜLFATTAN KÜKÜRT VEYA SÜLFÜRİK ASİT ELDE ETMEK İÇİN YAPILAN SON ARAŞTIRMALAR

Tercüme eden :
Aynur TAŞÇI
Kimya Y. Müh.

SUMMARY :

Some of the recent investigations by U.S. Bureau of Mines has been concerned with reduction processes for the production of sulphur from gypsum. In development work conducted by Dorr-Oliver on the Fluo Solids roaster system, a number of new processes have been evolved for the production of elemental sulphur and sulphuric acid from various raw materials including calcium sulphate.

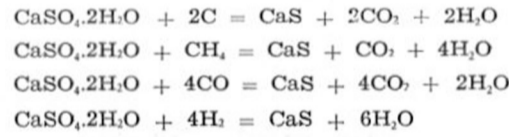
Alçı taşından kükürt veya sülfürik asit elde etmek için yapılan son araştırmalardan ikisi aşağıda özetlenmiştir :

1. Amerikan Madencilik Bürosu (U. S. Bureau of Mines) tarafından yapılan araştırmalar :

U.S. Bureau of Mines tarafından yapılan son araştırmaların bir kısmı da alçı taşından kükürt elde etmek için kullanılan redüksiyon prosesleri ile ilgilidir. Araştırılmakta olan proses, alçı taşının kavrulmasıyla kalsiyum sülfüre indirgenmesi ve bundan da sırayla hidrojen sülfür ve elementel kükürt elde edilmesidir. Sodyum klorürün kullanıldığı bir iyon değiştirme operasyonunun ilavesiyle sodyum karbonat ve kalsiyum klorür elde edilebilir. Prosesin teorik verimi, 1 ton alçı taşı için 0.816 ton kükürt, 0.615 ton sodyum karbonat ve 0.645 ton kalsiyum klorürdür.

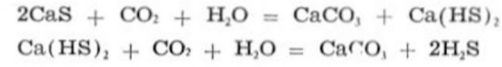
Kavrulmasıyla indirgenme prosesi :

Alçı taşı 900—950°C da kömür, tabii gaz, karbon monoksit veya hidrojen ile kavrulmasıyla kalsiyum sülfüre indirgenir. Bu indirgeyici maddelerle aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir :



Şimdilik yalnız linyit kullanılarak döner fırında yapılan çalışmalar tamamlanmış ve bu metoduyla % 94—98 konversiyon elde edilmiştir.

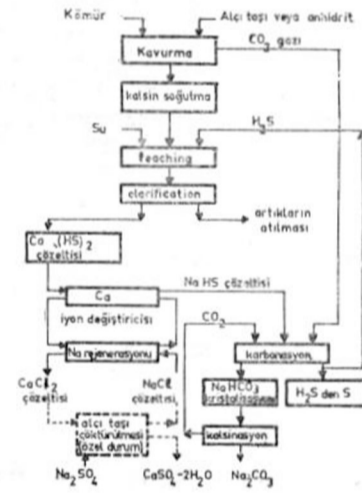
Hidrojen sülfür, kalsiyum sülfürün sudaki % 20—40 lik çözeltisinin karbon dioksitli gazlarla muamelesinden elde edilir. Bu gazlar kavurucudan çıkan gazlarla da zenginleştirilebilir. Hidrojen sülfür, kalsiyum karbonatın aşağıdaki denkleme göre çökmesiyle açığa çıkar :



Teorik olarak gerekli karbon dioksitin % 50 fazlası kullanılarak yapılan küçük ölçüdeki ters akım karbonasyon deneylerinde kalsiyum sülfürün % 86 sının hidrojen sülfüre dönüştüğü görülmüştür. Ekipman ve operasyon tekniğindeki gerekli değişikliklerle stokiyometrik miktarda karbon dioksit kullanılarak % 95 konversiyon elde edilebileceği tahmin edilmektedir.

Yan ürünlerin ıslahı için değişiklikler :

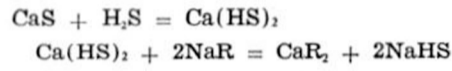
Bu metoduyla hazırlanan hidrojen sülfürden elementel kükürt bilinen Claus metoduyla elde edilebilir, fakat yan ürün kalsiyum karbonat kolayca satılamaz ve genellikle atılır. Sodyum klorürlü bir iyon değiştirme operasyonunun proses ilavesiyle yan ürün olarak kalsiyum karbonat



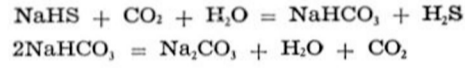
Şekil 1: Alçı taşından kükürt elde edilmesi için U.S. Bureau of Mines tarafından önerilen prosesin akım şeması

yerine kalsiyum klorür ve sodyum karbonat elde edilir.

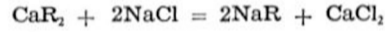
Akım şeması Şekil 1'de gösterilen bu prosede, kalsiyum sülfür sirküle edilen hidrojen sülfürle beraber suda çözülür ve kalsiyum bisülfür, $\text{Ca}(\text{HS})_2$ elde edilir. Daha sonra ters akımla asidik katyon değiştirici rezinle temas ettirilir ve çözeltide sodyum bisülfür meydana gelir :



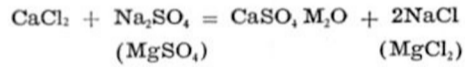
Meydana gelen çözeltideki kalsiyum ihtiva etmeyen sodyum bisülfür redüksiyon fırınından çıkan karbon dioksitçe zengin gazlarla muamele edilerek hidrojen sülfür ve sodyum bikarbonat elde edilir. Sodyum karbonat ise sodyum bikarbonatın kalsine edilmesiyle meydana gelir :



Kalsiyumlu rezin sodyum klorürle rejenere edilir :



Rejenerasyondan elde edilen kalsiyum klorür çözeltisinden evaporasyonla kuru ürün elde edilir. Bu değişiklikte kükürde ilâveten sodyum karbonat ve kalsiyum klorür de elde edilir. Bir başka alternatif olarak kalsiyum klorür, elde bulunan diğer sülfatlardan, kalsiyum sülfat (proses hammaddesi) elde edilmesinde de kullanılabilir. Bu kükürt elde edilmeşi prosesi birçok sülfatlara da tatbik edilebilir :



Eğer sodyum sülfat kullanılırsa bu reaksiyondan iyon değiştirici rezinin rejenerasyonu için lüzumlu sodyum klorür elde edilir ve böylece ideal bir reaksiyon halkası meydana gelir. Teorik olarak prosesin hammaddeleri sodyum sülfat ve karbonlu bir indirgeyici madde, ürünler de kükürt ve sodyum karbonattır.

Ürünlerin maliyeti :

Kükürdün satılabilen tek ürün olduğu prosede, tonu \$ 6 olan kömür ve bir ton kükürt için \$ 11'lık yakacak kullanıldığı; 330 ton/gün kapasiteli bir tesiste kükürdün maliyetinin \$ 35 ton olacağı hesaplanmıştır. Kapasitesi 660 ve 1000 ton/gün olan tesislerde bir ton kükürdün fiyatının sırasıyla \$ 30 ve \$ 27 olması mümkündür.

İyon değiştirici ilâvesiyle ve % 90 verim alınarak tesis yatırımının 20.25 milyon Dolar ve işletme masraflarının da \$ 11/ton alçı taşı olacağı tahmin edilmiştir. (Yan ürünleri hesaba

katmadan bir ton kükürt için \$ 73.7) Bu, tonu \$ 6 olan 0.275 ton kömür ve tonu \$ 6 olan 0.275 ton kömür ve tonu \$ 3 olan 0.7—1.0 ton sodyum klorür masraflarını da içine alır. Her ton kükürde ilâveten tonu \$ 20a 3.7 ton sodyum karbonat elde edilir ki bu bir ton kükürt için \$ 74 lık bir kredi temin eder, yani kükürdün maliyeti sıfır olur. Bu tahmini hesaplarda bir ton kükürt için elde edilen 3.9 ton kalsiyum klorürün değeri alınmamış ve alçı taşının fiyatı sıfır kabul edilmiştir.

II. Dorr-Oliver tarafından yapılan araştırmalar :

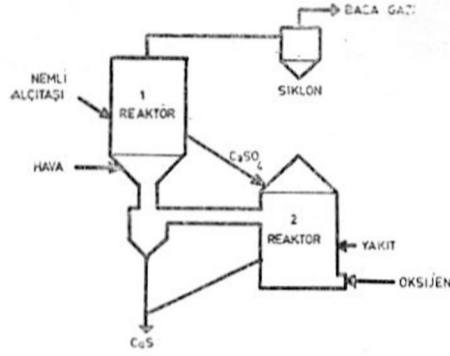
Yirmi yıldan beri pirit ve pirotit kavrulmasında kullanılan Fluo Solid kavurma sistemi üzerinde Dorr-Oliver firması tarafından yapılan çalışmalarla kalsiyum sülfattan elementel kükürt ve kükürt ve kalsiyum sülfat dahil çeşitli ham maddelerden ve fluidized-bed kavurucuların kullandığı pirit ve pirotitten sülfürik asit elde edilmesi için birçok yeni prosesler ortaya çıkmıştır. Öne sürülen prosesler teknik bakımdan mümkün olduğu halde henüz tatbik edilmemiştir, fakat Dorr-Oliver'e göre ham maddenin bulunışundaki özel şartlarla bu proseslerin bazıları ekonomik bakımdan da ilgi çekici olabilir.

Sülfürik asit imalatı için ham maddelerin mukayesesi :

Fluidized-bed metoduyla piritten sülfürik asit elde edilmesi çok yaygın bir operasyon olduğu halde, kükürt ve kalsiyum sülfat genellikle fluidized-bed sisteminde kullanılmamaktadır. Kalsiyum sülfatın kullanılması yan ürün alçı taşından faydalı bir madde yapacak proseslerin gelişmesine karşı bu günkü geniş ilgi bakımından bilhassa enteresandır. Özellikle fosforik asit imalatı yan ürünü olan alçı taşından sülfürik asit elde ederek yaş metoda göre fosforik asit imalatında reaksiyon halkasını tamamlamak esas gayedir.

Sülfürik asit uzun zamandanberi tabii alçı taşı ve anhidritten Müller-Külne prosesine göre elde edildiği halde yan ürün alçı taşından başarılı ve ekonomik bir metoduyla sülfürik asit imalatı henüz ulaşılmamış bir hedef olmakta devam etmektedir. Çimento/asit prosesinin birçok tatbikatları fosforik asit imalinden elde edilen kalsiyum sülfat için uygun olduğunu göstermiştir, fakat bu metodların en geliştirilmişinde bile prosesin ekonomisi için gerekli olan çimentonun kalitesi şüphelidir. Bundan dolayı yan ürün alçı taşından faydalı ürünler elde etmek için çeşitli metodlar üzerinde çalışılmaktadır.

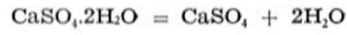
Dorr-Oliver tarafından ileri sürülen proses kalsiyum sülfattan önce kalsiyum sülfür elde etmeyi ve sonra onu hidrojen sülfüre indirgemeyi, ki bu sonra kükürt veya sülfürik asit elde



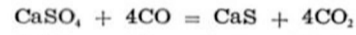
Şekil 2. Alçı tasından sülfürik asit elde edilmesi için Dorr-Oliver tarafından önerilen prosesin akım şeması

etmek için kullanılır, kapsayan klâsik reaksiyon şemasını ihtiva eder. Proses esas olarak Şekil 2 de gösterildiği gibi iki tane fluidized bed reaktörün kullanılmasını icap ettirir. Birinci reaktörde, kalsiyum sülfat ikinci reaktörden gelen yanma gazları ile susuz anhidrite çevrilir. Reaksiyon için gerekli ısı bu gazlardaki hidrokarbonların yanması ile temin edilir. İkinci reaktör kısmen yanmış yakıtla zenginleştirilen redüksiyon maddeleri ile susuz kalsiyum sülfatın kalsiyum sülfüre indirgenmesine yarar. Fluidized-bed reaktörlerde aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir :

Birinci reaktör :



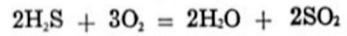
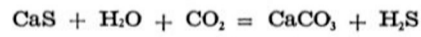
İkinci reaktör :



Yakıtın gerektiğinden az oksijen içinde kısmi yanmasıyla ikinci reaktörde ısı 850°C'a kadar çıkar. Yakıt olarak gaz veya diğer yakıtlar kullanılabilir. Oksijen saf gaz olarak veya hava şeklinde verilir. Buradaki ekonomik analizde tabii gaz ve oksijen kullanıldığı kabul edilmiştir.

İkinci reaktörden alınan kalsiyum sülfürün sudaki çözeltisi karbon dioksit gazıyla muamele edilerek hidrojen sülfür elde edilir. Bu daha sonra tamamen yakılarak sülfürik asit imalatı için kükürt dioksit elde edilir veya Claus prosesine göre kısmen oksitlenerek elementel kükürt elde edilir.

Sülfürik asit aşağıdaki reaksiyonlara göre meydana gelir :



Maliyet mukayesesi :

Bu metolla sülfürik asit imalatının ekonomik yönden değerlendirilmesi, tahmini maliye

tin pirit veya kükürtten fluidized-bed prosesiyle elde edilen sülfürik asidin maliyeti ile karşılaştırılarak yapılabilir. Mukayese için, maliyet toplam yatırımını battery-limit fiyatının % 125'i olan standard 400,000 ton/yıl kapasiteli tesisler esas alınarak hesaplanmıştır. Buna göre, toplam yatırım kükürt kullanılan tesislerde \$ 4 milyon, pirit kullanılan tesislerde \$ 11,300,000 ve kalsiyum sülfat kullanılan tesislerde \$ 13,800,000'dir. Her hesapta sabit giderler yıllık yatırım giderlerinin % 16.6'sı olarak maliyete dahil edilmiştir. Bu değer nasıl bulunduğu aşağıda gösterilmiştir :

İndirek giderler	Yatırımın % sđ olarak
Tesisin amortismanı (% 6 faizden 16 yıl)	% 10.3
İdari giderler, işçi, telefon, telgraf v.s.	% 3.0
Vergiler ve sigorta	% 3.0
İşletme sermayesinin faizi (Toplam yatırımın % 5'i ve % 6 faizli)	% 0.3
	% 16.6

Direk giderler :

Alçak basınçlı buhar	\$ 1.10/ton
Oksijen	\$ 8.00/ton
Enerji	\$ 0.01/kws
Yakıt	\$ 0.16/milyon Kcal
Tabii gaz	\$ 0.16/milyon Kcal
Kazan besleme suyu	\$ 0.053/m ³
Soğutma suyu	\$ 0.013/m ³

Bakım, işçilik ve yedek parçalar :

Fluo Solid tesis (kazanlar olmadan) — Yıllık battery — limit giderlerin % 2'si

Fluo Solid tesis (kazanlar ile) — Yıllık battery — limit giderlerin % 3'ü

Asit tesisi — Yıllık battery — limit giderlerin % 4.5'i

İşçilik : \$ 3.75/saat

Hammaddeler :

Kükürt	\$ 35.0/ton
Pirit (% 5 OS)	\$ 6.0/ton
Alçı taşı	sıfır fiyatta

Maliyetlerin mukayesesi için yapılan hesapların özeti aşağıda verilmiştir :

Kükürtten sülfürik asit elde edilmesinde maliyet :

Direk işletme giderleri :	\$/ton
1. İşçilik, 9 kişi, (işletme)	0.16
2. Enerji, su ve yardımcı maddeler :	
Elektrik enerjisi, 5 kws/ton	0.05
Kazan suyu, 1.514 m ³ /ton	0.08

Soğutma suyu, 2.726 m ³ /ton	0.04
3. Bakım, işçilik ve yedek parçalar :	0.64
Toplam direk giderler	0.97
İndirek giderler (Toplam yatırımın % 16.6 sı)	1.66
Direk ve indirek giderler toplamı	2.63
Yan ürün buhar, 908 kg/ton asit :	1.00
Net konversiyon giderleri :	1.63
Ham madde, 0.300 ton kükürt/ton asit (% 97 verim)	10.5
TOPLAM GİDERLER :	12.13

Piritten sülfürik asit elde edilmesinde maliyet :

Direk işletme giderleri	\$/ton
1. İşçilik, 32 kişi, (işletme)	0.63
2. Enerji, su ve yardımcı maddeler :	
Elektrik enerjisi, 105 kws/ton	1.05
Kazan suyu, 1.514 m ³ /ton	0.08
Soğutma suyu, 11.661 m ³ /ton	0.15
Kireç	0.10
3. Bakım, işçilik ve yedek parçalar :	
Asit tesisi, yıllık % 4.5	1.02
Tesisin geri kalan kısmı, yıllık % 3.0	0.68
Toplam direk giderler :	3.71
İndirek giderler, (toplam yatırımın % 16.6 sı)	4.58
Direk ve indirek giderler toplamı	8.29
Yan ürün buhar (düşük basınçlı) 654 kg/ton asit	-0.72
Net konversiyon giderleri	7.57
Ham madde, 0.686 ton pirit (% 50 S)/ton asit :	4.12
(% 95 verim)	
TOPLAM GİDERLER	11.69

Alçı taşından sülfürik asit elde edilmesinde maliyet :

Direk işletme giderleri :	\$/ton
1. İşçilik, 24 kişi (İşletme ve bakım) :	0.47
2. Enerji, su ve yardımcı maddeler :	
Elektrik enerjisi, 101 kws/ton	1.01
Tabii gaz, 3.528.000 kcal/ton	5.60
Oksijen, 0.34 ton/ton	2.72
Kazan suyu, 2.272 m ³ /ton	0.15
Soğutma suyu, 17.416 m ³ /ton	0.23
3. Bakım, işçilik ve yedek parçalar :	
Asit tesisi, yıllık % 4.5	1.24
Tesisin geri kalan kısmı, yıllık % 2.0	0.56
Toplam direk giderler :	11.98

İndirek giderler, toplam yatırımın % 16.6 sı :

Direk ve indirek giderler toplamı	17.68
Yan ürün buhar (düşük basınçlı) 908 kg/ton	-1.00
Net konversiyon giderleri	16.68
Ham madde, alçı taşı	0.00
TOPLAM GİDERLER :	16.68

Yukarıdaki mukayeselerde hammadde olarak yan ürün alçı taşı kullanılması esas alınmıştır. Alçı taşı fiyatı sıfırdır. Bundan başka proseste kullanılan karbon dioksit ve prostesten elde edilen kalsiyum karbonatın fiyatları da hesaba katılmamıştır.

Dorr-Oliver tarafından bildirildiğine göre fosforik asit tesislerinden çıkan artıklardaki kükürdün sadece üçte ikisi bu prosesle kazanılabilir, çünkü kalsiyum sülfatın büyük bir kısmının tane büyüklüğü 10 mikronun altındadır. Bu da fluidized-bed için çok incedir ve kavrulmadan önce ayrılması lazımdır. Bu husus fosforik ve sülfürik asit fabrikalarını ihtiva eden ve sülfürik asit imalatı için fosforik asit yan ürünü olan alçı taşı kullanıldığı bir tesisin kükürtlü ham madde bakımından kendine yeterli olmadığını ve ihtiyacının üçte birini dışardan temin etmesi gerektiğini gösterir.

Mukayese edilen üç adet asit fiyatlarının özeti aşağıdaki tabloda verilmiştir :

	Kükürt	Pirit	Alçı taşı
Net konversiyon fiyatı, \$/ton	1.63	7.57	16.68
Hammadde fiyatı, \$/ton	10.50	4.12	0.00
Sülfürik asit maliyeti, \$/ton	12.13	11.69	16.68

Ham maddeler :

Kükürt : \$ 35/ton, % 97 verim
Pirit : \$ 6/ton, % 95 verim
Alçı taşı : Sıfır fiyat, % 66 verim

Bu çalışma açıkça göstermiştir ki fluidized-bed metoduyla sülfürik asit elde edilmesi için kalsiyum sülfatın kullanılması genel olarak ekonomik değildir, buna rağmen belirli yerlerdeki çeşitli ham maddelerin fiyatları bu prosesleri daha ilgi çekici hale getirebilir.

Elementel kükürt elde edilmesi :

Bu prosesle sülfürik asit yerine elementel kükürt de elde edilebilir. Proses kalsiyum sülfürden hidrojen sülfür elde edilmesine kadar aynıdır. Hidrojen sülfür daha sonra standard bir kükürt elde etme ünitesinde muamele edilir.

Bu proses için aşağıda verilen maliyet hesapları tonu \$ 5 olan tabii anhidrit kullanarak yılda 116,000 ton elementel kükürt hazırlayan bir tes'is esas alınarak yapılmıştır. Toplam yatırımın % 10,800,000 olacağı hesaplanmıştır.

Anhidritten kükürt elde edilmesinde maliyet :

Direk İşletme giderleri :	\$/ton
1. İşçilik, 20 kişi (işletme)	1.30
2. Enerji, su ve yardımcı maddeler :	
Elektrik enerjisi, 250 kws/ton	2.50
Tabii gaz, 12,121,000 kcal/ton	19.25
Oksijen, 1.17 ton/ton	9.35
Su	0.52
3. Bakım, yıllık % 3.0	2.70
Toplam direk giderler :	35.62
İndirek giderler, toplam yatırımın % 16.6 sı	14.90
Direk ve indirek giderler toplamı	50.52

Yan ürün buhar (alçak basınçlı) 2928 kg/ton	-3.22
Net konversiyon giderleri	47.30
Ham madde, anhidrit, % 95 verim	25.20
TOPLAM GIDERLER :	72.50

Yukarıdaki hesaplara göre elementel kükürt maliyeti, \$ 72.50/ton, piritten elde edilenin hemen hemen iki katı kadardır. Kükürdün fiyatı sıfır olan yan ürün alçı taşından elde edilmesi bu fiyatı en fazla \$ 25 azaltır, fakat pratikte bu azalma bu ham maddenin fazladan bir takım operasyonlar istemesi bakımından daha da az olacaktır. Bu prosesin hiç ekonomik olmadığı ve bazı hallerde rantabl olması mümkün olan alçı taşından sülfürik asit elde edilmesinden de çok daha az uygun olduğu görülmektedir.

Kaynak : Sulphur , 80 January/February 1969

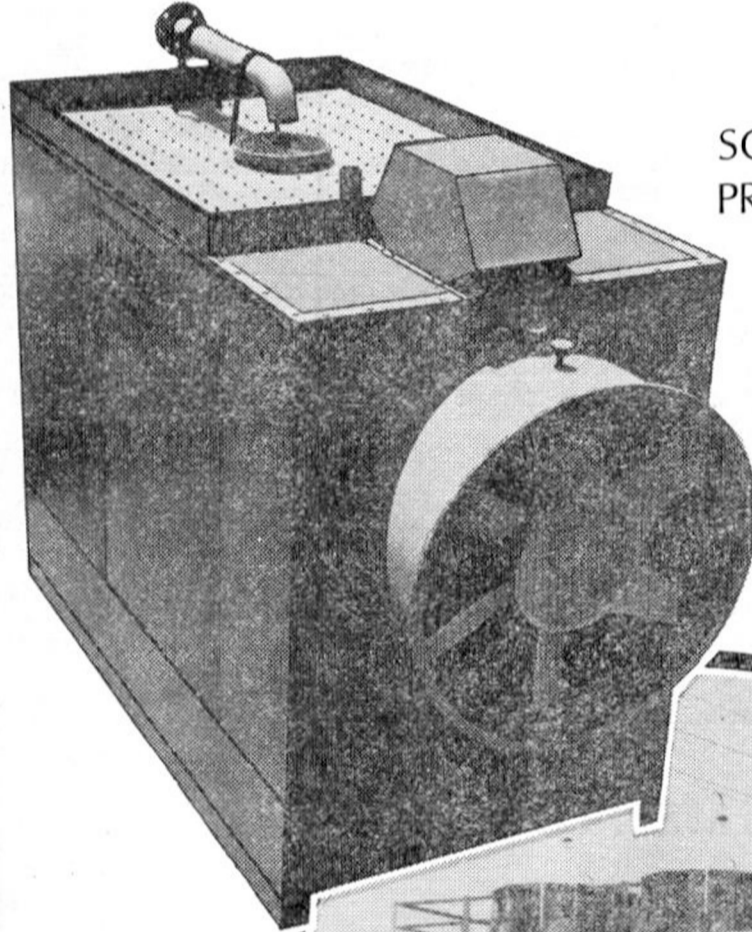
TÜRKİYE ÇİMENTO SANAYİİ T.A.Ş.

12 ÇALIŞAN, 5 İNŞA HALİNDE CEM'AN 17 FABRİKASI İLE TÜRKİYE ÇİMENTO SANAYİİ T.A.Ş. GENÇ MÜHENDİSLERE EN MÜSAİT ÇALIŞMA ŞARTLARI VE KÜÇÜK TASARRUFLARINIZI EN SAĞLAM VE UZUN VADELİ DEĞERLENDİRME İMKANLARI İLE YURT KALKINMASININ HİZMETİNDEDİR.

KİMYA : 28

ALARKO

ISITMA KLİMA SOĞUTMA



KLİMA TESİSLERİ
SOĞUTMA TESİSLERİ
PROSES MAKSATLARI
için

MARLEY
(USA)

LİSANSI TAHTINDA

SU SOĞUTMA KULELERİ

ADANA-SASA
SU SOĞUTMA
KULESİ



ALARKO

SANAYİ ve TİCARET A.Ş.
Necatibey cad. No.84Karaköy
Tel. : 49 14 00 23 21 20
Ankara Şubesi:
Anbarlar yolu 4/1 Sıhhiye-Ankara
Tel. : 12 19 57

KİMYA : 7

Seçimli Sülfatlama Kavurması

Gülay TIRYAKIOĞLU

Kimya Y. Mühendisi

ABSTRACT :

Sulfation roasting is best applied to sulfide ores or concentrates for the purpose of converting them into a water soluble form, that is, sulfates. Selective sulfation is carried out, under closely controlled operating conditions, to separate each constituent of a complex mineral from the others, making good use of the different decomposition temperatures of their sulfates. Uniformity and controllability of roasting conditions are best achieved in a fluidized bed roaster where temperature, gas and calcine composition are even throughout the bed. A literature survey has been made on the mechanism, thermodynamics and kinetics of selective sulfation.

GİRİŞ :

Sülfatlama kavurması, özellikle sülfür cevherleri veya konsantrelerden, suda çözünebilir sülfatlar elde etmek amacıyla kullanılmaktadır. Seçimli sülfatlama ise, karmaşık bir cevheri oluşturan metallerin sülfatlanması ve bu sülfatların ayrışma sıcaklıklarının birbirlerinden farklı olmasından yararlanarak belirli sıcaklıklarda bazı sülfatları ayırtmak ve diğer sülfatları suda çözmek suretiyle arzulanan metali elde etme işlemidir. Metal sülfatların bir çoğu için bulunan ayrışma sıcaklıklarının az farklı oluşturanan 6türü operasyon şartlarının çok iyi kontrol edilmesi gerekir. Akışkanlaştırılmış yataklı kavurucularda sıcaklık, gaz ve kavurma ürünleri bileşimleri sabit olduğundan, bunlar, kavurma şartlarının sürekliliğini ve kontrolünü, en iyi bir şekilde sağlarlar. Sülfatlama, bir işlem olarak ilk kez 1900 yılında uygulanmış, fakat ancak İkinci Dünya Savaşından sonra akışkanlaştırılmış yataklı kavurucuların geliştirilmesiyle ekonomik bir önem kazanmıştır. Seçimli sülfatlama, bugün için metalurjik birim işlem olarak büyük bir yenilik getirmekte, aynı zamanda da geleceğin izabedışı işlemi olarak kabul edilmektedir.

1. Sülfatların Ayrışma Sıcaklıkları :

Stephens (1) değişik metal sülfatların ayrış-

ma sıcaklıklarını, akışkanlaştırılmış yataklı bir kavurucuda, sıcaklığın ve kükürt dioksit kısmi basıncının fonksiyonu olarak incelemiştir (Şekil 1). Örneğin; kavurma atmosferindeki SO_2 kısmi basıncı sıfırın biraz üzerinde ve sıcaklık 750° ise, $NiSO_4$ ve $CoSO_4$; NiO , CoO , SO_2 ve O_2 ne ayrışacak ve nikel ile kobaltın sülfatlanma yönünden seçimli bir durumu var olmayacaktır. Buna karşı olarak, SO_2 kısmi basıncı 50 mm Hg'ye ve sıcaklık da $800^\circ C$ 'a yükseltildiği zaman, $NiSO_4$ ayrışacak, $CoSO_4$ ise stabil kalacağından seçimlilik durumuna erişmek mümkün olacaktır. Stephens, buna benzer teorik gözlemlerin herhangi bir karmaşık konsantre için yapılabilirliğini belirtmiş ve sıcaklık, hava akım hızı ve gaz bileşiminin bakır sülfür konsantrelerinin sülfatlama kavurması üzerine etkilerini incelemiştir.

2. Sülfat Oluşum Mekanizması :

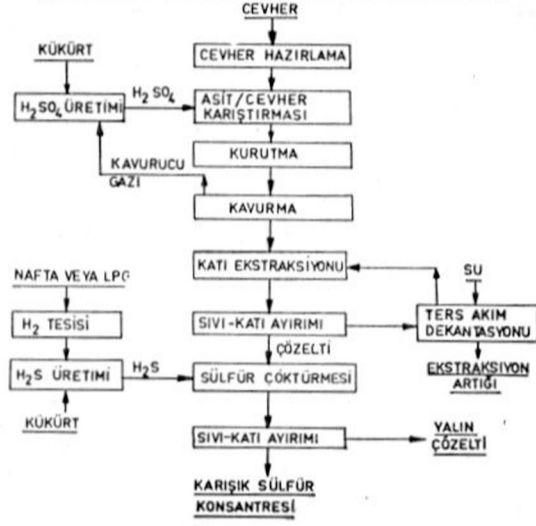
McCabe ve Morgan (2) bakır sülfürden sülfat oluşumu mekanizmasını inceleyerek kavurma sırasında aşağıda belirtilen reaksiyon dizilerinin oluştuğunu ortaya koymuşlardır.

1*) Oksijenin, tane yüzeyinden itibaren oluşan oksit ve sülfat tabakalarından, gaz veya katı hal yayılması ile içeriye iletilerek Cu_2S 'ü oksitlemesi. Bu reaksiyonun Cu_2S yüzeyindeki ürünleri Cu_2O ve SO_2 dir.

2*) SO_2 , Cu_2O tabakasındaki gözeneklerden yararlanarak içten dışa doğru yayılır ve Cu_2O içinde oksijen ve SO_2 basınçlarının $CuSO_4$ oluşması için gerekli termodinamik şartların sağlanacağı değerlere çıktığı bir duruma ulaşılır. Böylece SO_2 , SO_3 ve oksijen karışımı $CuSO_4$ meydana getirecek şekilde Cu_2O ile reaksiyona girer.

3*) $CuSO_4$, m , SO_2 veya SO_3 ve O_2 açığa çıkartacak şekilde ayrışarak bazik sülfatı meydana getirmesi. SO_2 gradientinde $CuSO_4$ tabakasından itibaren oksijen gaz fazına doğru bir düşme yer aldığından bu durum akla uygun gelmektedir.

Ni ve Co SEÇİMLİ SÜLFATLAMA AKIM ŞEMASI

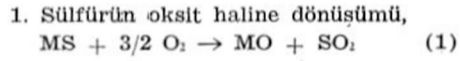


4* Aynı nedenle bazik sülfatları CuO meydana getirecek şekilde ayrışması.

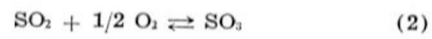
Bütün bu olaylarda McCabe ve Morgan, hız kontrol eden basamağın sülfür/oksit arayüzündeki reaksiyon olmayıp, oksit ve sülfat tabakalarından yayınma olduğunu öngörmüşlerdir.

3. Sülfatlama Reaksiyonlarının Termodinamiği ve Kinetiği :

Çeşitli araştırmacıların, sülfür mineralleri veya diğer kaynaklardan (örneğin, bakır ve nikel izabesinden) elde edilen metal sülfürlerin kavurulması sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonların dizisi hakkındaki düşünceleri birbirinden çok az farklıdır. Genel olarak, meydana geldiği kabul edilen reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gösterilebilirler :



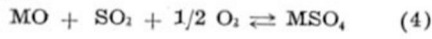
2. Metal oksitten meydana gelen kavurma yatağının katalizör etkisi altında, kükürt dioksitin kısmi oksitlenmesi sonucu trioksite dönüşümü,



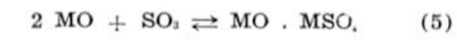
3. Metal oksitin kükürt trioksit tarafından sülfatlanması,



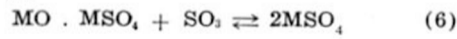
veya,



4. Metal, bazik sülfatlar meydana getirebilme özelliğinde olduğu zaman, ara basamaklar da mümkün olabilir (3).



ve



Bütün metal sülfürleri için başlıca kavurma reaksiyonu olan 1 inci reaksiyon, çok miktarda ekzotermik olduğundan, sıcaklık artışıyla denge soldan sağa kayar. Bununla beraber pratikte uygulanan kavurma sıcaklıklarında (500 ile 1200°C arası) bu kayma miktarı çok azdır ve denge durumu genellikle sağ yönde kalır. Bu demektir ki, ana kavurma reaksiyonu bu sıcaklıklarda tersinir değildir ve denge şartlarının bu reaksiyona uygulanması verimli bir sonuç vermez.

Bu reaksiyonun hızının bilinmesi, kavurma işlemi için büyük bir önem taşır. Hızın etkilendiği başlıca faktörler şunlardır :

- 1*) Sıcaklık,
- 2*) Oksijen kısmi basıncı, (yayınma etkisiyle tane yüzeyindeki oksijen kısmi basıncı kavurma gazı bünyesindeki basınçtan çok daha düşüktür.)
- 3*) Metal sülfürün özgül yüzeyi. Tane iriliğinin küçük olması, birim ağırlığa göre reaksiyonun daha hızlı yürütmesi sonucunu doğurur.
- 4*) Katalizör (metal oksit, ferrit, vs.)

Pratik kavurma hızlarına erişmek için, kavurma gazlarındaki oksijen kısmi basıncı, her zaman belirli bir seviyede tutulmalıdır. Katı/gaz teması akışkanlaştırılmış yataklı kavurucularda çok iyi olmasına rağmen, gazdaki oksijen yüzdesinin belirli bir değer sınırının (% 0.1) altına düşmesine izin verilmemelidir (4). Karşı durumda kavurma ana reaksiyon hızı, pratik bir işlem için çok düşük olacaktır.

Sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı kâfi derecede yüksek olduğu zaman, bütün metal sülfürlerin normal bir hızla oksitlendikleri gözlemlenir. Bununla beraber, sıcaklık ve basıncın artırılabilme derecesi, tam oksitlenmeyi önleyen ve istenmeyen bileşiklerin oluşumuna sebep olan yan reaksiyonların meydana gelmesi nedeniyle sınırlıdır.

Herhangi bir sıcaklık için (2), (3) ve (4) üncü reaksiyonların aktivite cinsinden denge sabiteleri aşağıda gösterildiği şekilde yazılabilir :

$$K_3 = \frac{(a_{\text{MSO}_4})}{(a_{\text{MO}})(a_{\text{SO}_3})}$$

$$K_2 = \frac{(a_{\text{SO}_3})}{(a_{\text{O}_2})^{1/2}(a_{\text{SO}_2})}$$

$$K_3 = \frac{K_4}{K_2} = \frac{1}{a_{\text{SO}_3}}$$

MO, MSO₂, SO₂, O₂ ve SO₃ arasındaki denge şu şekilde tanımlanabilir :

$$K_4 = \frac{(a_{MSO_4})}{(a_{MO})(a_{SO_2})(a_{O_2})^{1/2}}$$

K₂ ve K₄ sabiteleri, verilen sıcaklıktaki reaksiyon serbest enerjisinden tayin edilebilirler. Metal oksit ve sülfatın aktiviteleri birim olarak ve gaz bileşenlerinki de tekabül eden kısmi basınçlarına eşit olarak alınırsa (9) uncu eşitlik,

$$K_4 = \frac{1}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}} \quad (10)$$

veya

$$P_{SO_2} = 1/K_4 = \text{sabit} \quad (11) \text{ seklini alır.}$$

(11) inci eşitliğe göre, herhangi O₂ — SO₂ atmosferinde oksit veya sülfat stabil olabilir, fakat belirli bir sıcaklıkta, P_{O₂} = P_{SO₂} değerinin sadece belirli bir değeri için, her iki şekil de stabildir. Reaksiyonun standart serbest enerjisiyle denge sabitesi arasındaki bağıntı şu şekilde verilmiştir.

$$-\Delta F^\circ = RT \ln K \quad (12)$$

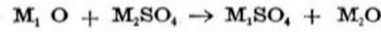
(10) uncu eşitlikteki K'nın değeri (12) nci eşitlikte yerine konulursa :

$$-\Delta F^\circ = RT \ln \frac{1}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}} \text{ veya } \frac{\Delta F^\circ}{RT} = \ln P_{SO_2} \cdot P_{O_2} \quad (13)$$

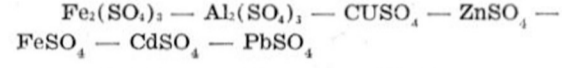
Eşitlik (13) e göre, eğer verilen sıcaklıkta P_{SO₂} · P_{O₂} değeri, reaksiyonun ΔF^o/RT değerinden küçükse, sülfat oksit haline dönüşecek, şayet bu değer büyükse, sülfatlanma devam edecektir. Sistemin birden fazla oksitten oluşması durumunda, oluşum serbest enerjisi en negatif olan sülfat öncelikle meydana gelecektir.

Lund, Warnes ve Morgan'ın (5) yaptıkları çalışmanın sonuçları, metallerin seçimli sülfatlanmaya uygulanmak üzere, metalin çözeltiye ayrılması için bilinen elektromotif seriyeye benzer bir sülfatlama serisinde sıralanabileceklerini göstermiştir.

M₁ ve M₂ iki metal ve —ΔF₁ ve —ΔF₂ bu metal sülfatların T sıcaklığındaki serbest enerji değerleri olarak kabul edilirse, —ΔF₁ ve —ΔF₂ sıfırdan düşük olduğu sürece her iki sülfat da T sıcaklığında stabildir. —ΔF₁ < —ΔF₂ olduğu takdirde M₁SO₄ in stabilitesi, M₂SO₄ inkinden daha büyüktür ve M₁O (M₁ oksiti), M₂SO₄ ile temas ettirildiğinde, denge reaksiyonu en stabil bileşken olan M₁SO₄ ve M₂O verecek şekilde olur.



Serbest enerji diagramından yararlanarak sülfatlama serisini aşağıdaki dizide sıralamak mümkündür :



Pratik kavurmada metal sülfatların ayrışma sıcaklıkları, Stephens (1) tarafından verilen sıcaklıklardan biraz farklı olabilir. Bununla beraber, gaz bileşimini tayin eden kavrulacak metal sülfürün bileşimi bilindiği ve bununla ilgili termodinamik veriler elde bulunduğu takdirde, verilen metalin tam sülfatlanması için gerekli sıcaklığın hesaplanması mümkündür. Kellogg (3), bu metodu, Cu-Fe-S konsantrasyonunun kavrumasını ele alarak izah etmiştir. Kavurma ürünleri içindeki CuO asitte çözünür ve Fe₂O₃ çözünmez olduğu için, bu maksatla ilk olarak CuSO₄ değil, CuO verecek şartlar incelenmiştir.

Burada başlıca değişkenlerden birisi havanın katı giriş hızına oranıdır. Stokiyometri, değişken parametrelerle aşağıdaki şekilde tanımlanabilir:

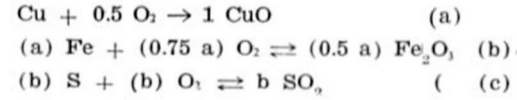
1. Oksijen mol kesri X'e eşit olan X mol hava. Buna göre, ortamda x.X mol oksijen, (1-x)X mol da inert (N₂, CO₂, H₂O) mevcuttur.

2. Her X mol havaya karşılık, sisteme giren katı giriş miktarı :

Sülfür halinde; 1 mol bakır, (a) mol demir,

(b) mol kükürt, Serbest ve bileşik halde (c) mol nem, ve (d) mol ayrışabilen karbonat.

Tam kavurma şartlarının hesaplanmasının istenmesi halinde aşağıdaki reaksiyonların sonuna kadar geliştiği kabul edilebilir.



Bu reaksiyonlara göre O₂, SO₂ ve girişin ter-sinir olmayan oksitlenmesi sonucu kavurma gazında mevcut inert gaz mol sayıları sırayla,

$$\begin{aligned} N'O_2 &= xX - (0.5) - (0.75 a) - b \\ N'SO_2 &= b \text{ ve } N_1 = (1-x) X + c + d \end{aligned}$$

şeklinde gösterilebilir.

Gaz bileşimini NO₂, NSO₂, NSO ve NI denge değerlerine getirmek üzere, Reaksiyon (2) nin sağ yönde oluşan mol sayısı ΔN olarak kabul edilirse,

$$\begin{aligned} NO_2 &= xX - 0.5 - 0.75a - b - \Delta N/2 \\ NSO_2 &= b - \Delta N \\ NSO &= \Delta N \end{aligned}$$

$$N_1 = (1-x) X + c + d$$

$$N \text{ Toplam} = x - 0.5 - 0.75a - \Delta N/2 + c + d$$

eşitlikleri yazılabilir.

$$O_2, SO_2, \text{ ve } SO_3 \text{ denge kısmi basınçlarını da:}$$

$$P_{O_2} = \frac{N_{O_2}}{N \text{ Toplam}} \cdot P$$

$$P_{SO_2} = \frac{N_{SO_2}}{N \text{ Toplam}} \cdot P$$

$$P_{SO_3} = \frac{N_{SO_3}}{N \text{ Toplam}} \cdot P$$

eşitlikleriyle göstermek mümkündür.

Kısmi basınç değerlerini veren yukarıdaki denklemler, reaksiyon (2) için verilen denge sabitesi ifadesi olan :

$$K_2 = \frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3} \cdot P_{O_2}^{1/2}}$$

eşitliğiyle paralel olarak çözülebilir.

Başlangıç stoikiyometrisi, K_2 yi tayin eden sıcaklık ve toplam basınç bilindiği takdirde, yukarıdaki denklemlerin sinama yanılma metoduyla birbirine paralel çözümlü sonucu N , P_{O_2} , P_{SO_2} ve P_{SO_3} hesaplanabilir.

Yalnız $CuSO_4$ m stabil olduğunun saptanması halinde kavurucu gaz dengesinin tayini yukarıdaki tamamen aynıdır. Farklı olan husus, oluşan her bir $CuSO_4$ molu için bir mol SO_3 ün satfedilmiş olmasıdır.

Fletcher ve Shelef (6), nikel oksitinin sülfatlanması çalışmalarında, reaksiyon ürünlerinde katı çözelti halinde alkali sülfatlar bulunduğu zaman, kavurma için kullanılan normal sıcaklıklarda, yüzeyde meydana gelen nikel sülfat tabakasının sinterlendiğini ve aglomere olduğunu göstermişlerdir. Aksi halde, geçirgen olmayan yüzey tabakası, bu durumda belirli noktalarda çatlayarak sülfatlama gazlarının içeriye doğru daha çok yayılmasına meydan verir. Nikel oksit ve kükürt tri oksit arasındaki reaksiyonun niceliği, alkali sülfat ve nikel sülfat arasındaki katı hal ara-etkisi şiddeti tarafından kontrol edilir. Çeşitli alkali sülfatların bu tür etkilerinin izafi sırası aşağıdaki seriyi vermiştir :

$$Li > Na > K < Rb < Cs$$

Bu etki, bir katı hal reaksiyonunda aşılması gereken en büyük engelin katyon-katyon itişisi olduğunu gösteren Weyl'in (7) ortaya attığı hipoteze dayanarak izah edilebilir. Anyon-katyon büyüklük oranı ve katyonun polarize olabilme yeteneği bir katı hal reaksiyonunun oluşum ihtimaline tesir eder. Alkali sülfatlarda anyonun katyona olan büyüklük oranı :

Cs, Rb, K, Na, Li
sırasına göre artar.

Alkali katyonların polarize olabilme yeteneği katyonun büyüklüğüne bağlıdır ve bu nedenle,

Li, Na, K, Rb, Cs,
sırasına göre artış gösterir.

Bu birbirine zıt iki tesirin tüm sonucu, serinin ortasında yer alan potasyum sülfatın en düşük reaktivitede olmasına sebep olabilir.

Zubryckij, Evans ve Mackiw (8), pilot tesis üzerindeki çalışmalarıyla, lateritik cevherlerden nikel ve kobaltın kazanılmasında seçilmiş sülfatlama işleminin geçerliliğini ortaya koymuşlardır.

Nikel ve kobaltın geri kazanılması için uygulanan sülfatlama kavurmasını meydana getiren başlıca basamaklar şunlardır :

- Kırma, öğütme ve aktivasyon veya uygun aktif giriş elde etmek için bileşimin ayarlanması işlemlerini içine alan cevher hazırlama,
- Aktif girişin konsantrasyon sülfirik asitle karıştırılması,
- Kontrol edilmiş şartlar altında kavurma,
- Su ile atmosferik katı-sıvı ekstraksiyonu,
- Nikel-kobalt sülfür konsantrasyonları karışımının katı-sıvı ekstraksiyonu çözeltisinden hidrojen sülfürle basınç altında çöktürülmesi.

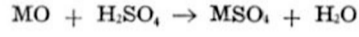
Sülfatlama işlemi, cevherin bütün bileşenlerini tam sülfatlamaya yeterli olmayan ölçüde sülfirik asit eklenerek yapılır. Kullanılan asit, cevherde mevcut sadece nikel, kobalt, mangan ve magnezyumun sülfatlanmasını sağlayacak niceliktedir ki bu da kuru cevher ağırlığının % 20—30'u kadardır. Bu işlemin basitleştirilmiş blok diyagramı Şekil 2'de gösterilmiştir.

Cevher hazırlama basamağı, kaba, havalandırılmış serpantin taşının kırılma limonitik lateritten ayrılmasından meydana gelir. Daha sonra serpantin 20 meş'e kadar kırılık ve öğütülür. Serpantin ve limonitik cevher bu tane büyüklüğünde belirli bir oranda harmanlanır. Harman, sonradan kesif sülfirik asitle karıştırıldığı değirmene gönderilir.

Karıştırma işlemi için, sülfirik asit harmanlanmış cevhere püskürtülerek iyice dağıtılır ve bu işlem sonucu demir oksit, magnezyum oksit ve az miktarda da alüminyum oksit tarafından büyük bir hızla harcanır. Bu safhada, nikel

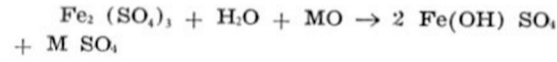
ve kobaltın sülfatlanması tam değildir. Örneğin, kuru cevherin ağırlıkça % 30'u oranında sülfürik asit kullanıldığı zaman karıştırma sırasında sülfatlanmış metallerin yüzdeleri şöyledir : % 30 Ni, % 30 Co, % 18 Fe, % 90 Mg, % 30 Mn, % 5 Cr, ve % 25 Al.

Bu ilk safhadaki kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki basit denkleme göre oluşur :



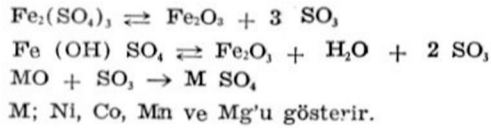
Burada M; Mg, Fe, Al, Ni, Mn, ve Cr'a te kabul eder.

Karıştırma değirmeninden alınan kısmi sülfatlanmış cevher kurutulur ve peletlenerek kavurma için uygun bir şekle getirilir. Direkt ateşleme ile peletler 400 ilâ 500°C da kurutulur. Bu kurutma sırasında, atmosfere kükürt kaybı olmaksızın, nikel, kobalt ve manganın sülfatlanması, yaklaşık olarak % 60'a erişir. Bu sülfatlanmanın nedeni, çözünebilir ferrik sülfatın kısmen çözünemeyen sülfat şekline dönüşmesidir. Bu dönüşüm sonucu açığa çıkan kükürt trioksit, cevherdeki demir-dışı metallerin sülfatlanmasını sağlar. Kimyasal reaksiyon,

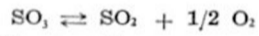


genel denkleme göre oluşur. Burada M Ni, Co, Mn, Mg'a tekabül eder. Alkali metal sülfatların bu reaksiyona kısmen katalizör etkilerinin olduğu görülmüştür.

Kavurma, 650 ilâ 700°C da, nikel, kobalt ve manganın seçimli sülfatlamasının maksimum değere eriştiğini, indirekt ateşlemeli fırınlarda yapılır. Bu safhada art kalan demir üç sülfat ve yukarıdaki reaksiyona göre oluşan bazik demir sülfat aşağıdaki şekilde demir oksit ve kükürt trioksite ayrışır.



Kükürt trioksitin bir kısmı da



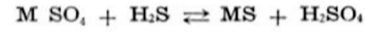
denkleme göre ayrışır.

Bunun yanı sıra ferrik sülfatın kükürt dioksitle reaksiyona girmesi sonucu bir kısım kükürt trioksit tekrar oluşur.



Kavurma atmosferinin kükürt trioksit bakımından zengin oluşu da bu nedenledir. Bu safhada nikel ve kobaltın % 85.90'ı ve manganın da % 90' sülfatlanır. Magnezyum veya sodyum sülfatın varlığı nikel sülfatın stabilitesini artırır.

İşlem sırasında açığa çıkan kükürt tri ve dioksitler, geri kazanılarak operasyonda tekrar sarfedilmek üzere, sülfürik asit üretiminde kullanılır. Bu durum, elde edilen ürün maliyetlerinin düşük olmasını temin eder. Kavrulmuş peletler doğrudan doğruya karıştırma soğutma tanklarına boşaltılır. Bu tanklarda artık yıkama sisteminden gelen su ile 70—80°C da 1/2 ilâ 1 saat müddetle katı ekstraksiyona tabi tutulur. Katı-sıvı ayırımından sonra, nikel ve kobalt, yüklü çözeltiden 30.35 psi aşırı-basınçta ve 120° sıcaklıkta, hidrojen sülfür ile çöktürülür. Meydana gelen reaksiyon,



denkleme ile ifade edilir. Burada M, nikel ve kobalta tekabül eder.

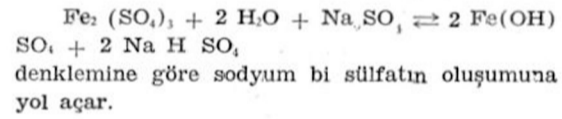
Hidrojen sülfürün aşırı basıncı, nikel ve kobaltın çözünürlüğünü artırmak ve tam çökmesini mümkün kılmak için uygulanır. Nikel ve kobalt sülfürler, süzme ile ayrılarak nakledilmek üzere kurutulur.

Çözelmüş magnezyum, mangan ve az miktarda da serbest asit ihtiva eden yalın çözelti, manganın geri kazanılmasında kullanılabileceği gibi, karıştırma değirmenine de geri gönderilir.

Araştırmacılar yukarıda izah edilen işlemler için optimum şartları incelemişler ve aşağıdaki sonuçları elde etmişlerdir :

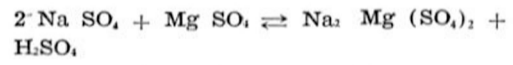
a. Kavurma sırasında en önemli reaksiyon sülfat kökünün ferrik sülfatdan nikel ve kobalt oksitlerine aktarılmasıdır. Aktarma, yüksek sıcaklıklarda kükürt trioksit tutma kabiliyetinde olan sodyum veya magnezyum sülfat ile kontrol edilebilir.

Karıştırma basamağında sodyum sülfat ilâvesi,

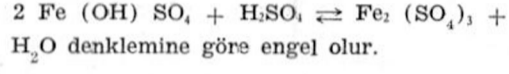


Bu reaksiyon nedeniyle, ferrik sülfatın ayrışmasıyla açığa çıkan kükürt trioksitin nikel ve kobalt oksitlerle temas süresi uzar ve asit sarfiyatı azalır.

Katı faz içindeki magnezyum muhtevasının artması, sülfat kökünün aktarılmasında önleyici bir etkiye sebep olabilir. Bu durum,



reaksiyonuna göre magnezyum sülfatın potasyum veya sodyumla çift bazlı tuz meydana getirmesi ile izah edilebilir. Reaksiyon sonucu oluşan sülfürik asit, bazik demir sülfatın meydana gelmesine,



b. Mağnezyum sülfatla aktivasyon, sodyum sülfata nazaran daha düşük sülfatlama sağlar. Çünkü mağnezyum sülfat, mağnezyum asit sülfat meydana getirmez ve aktivasyon sadece kükürt trioksitinin daha zayıf absorpsiyonuyla elde edilir.

c. Kükürt trioksit gazı basınç altında tutulduğunda, alkali tuzları eklemeksizin, nikeli süfötlamak mümkündür. Bu durum, nikel süfötlamasını kontrol eden faktörün sistemin kükürt trioksit tutabilme yeteneği olduğunu ortaya koyar.

BİBLİYOGRAFYA :

1. Stephens, F.M., The Fluidized Bed Sulfate Roasting of Non Ferrous Metals. (Chem. Eng. Progress, 49, s. 455 (1953))
2. Mc Cabe, C.L., ve Morgan, J.A. Mechanism of Sulfate Formation during the Roasting of Cuprous Sulfide, Journal of Metals, Cilt 8, n. 6, s. 800A.
3. Kellogg, H.H., Equilibrium considerations in the roasting of metallic sulfides. Journal of Metals, Cilt 8, s. 1105, (1956)
4. Fisher, J.F.C. Some applications of Physical Chemistry to the sulfate roasting of Metallic Sulfide Ores, Trans. Inst. of Min. and Met., Cilt 73, s. 109 (1963,64)
5. Lund, R. E., Warnes, D.E., ve Morgan, J.A. Pilot Plant Development of Sulfation Process for Complex Sulfide Ores, Trans. Met. Soc. A.I.M.E. Cilt 244, s. 834 (1962).
6. Fletcher, A.W. ve Shelef, M. The role of Alkali sulfates in promoting sulfation roasting of nickel sulfides, Unit Processes in Hydro. metalurgical Society Conferences, Edited by Wads Worthy M.E., Ve Davis, F. T. Gordon and Breach Science Publisher. (1963).
7. Weyl, W. A., Ceramic Age, No. 11, s. 28, 1952.
8. Zubryckij, N. Evans D.J.I., Macków, V.N., Preferential Sulfation of Nickel and Cobalt in Lateritic Ores. Journal of Metals s. 478 (1965).

D U Y U R U

Üye İhtisas Formlarımızı doldurarak ivedilikle Odamıza göndermenizi,

Türkiye Kimya Mühendisliği III. Teknik Kongresine Delege kaydınızı yaptırmanızı,

Jubile için 25 hizmet yılını tamamlayan üyelerimizin Odamıza müraعاتlarını,

Rica ederiz.

Saygılarımızla

XVI, Dönem Yönetim Kurulu