KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Kimyasal Metalurji

Curuflar

Dr. Raşit SEZER

Curuf

Kavrulmuş cevher veya konsantrelerin veya zengin cevherlerin doğrudan doğruya ergitilmesi sonucu birbirine karışmayan belli başlı üç ayrı faz elde edilir. Bunlar :

I. Gaz fazı,

II. Metalin bulunduğu ergiyik faz,

III. Çeşitli silikatların bulunduğu cüruf fazı'dır.

İzabe sırasında cüruf yapıcı katkı malzemesi etkisi ile metalik fazın üzerinde gang minerallerinden oluşan ve oksit karışımından meydana gelen atık camsı silikat fazına cüruf denir.

Cüruflar genellikle çeşitli metal silikatların bir ergiyik solüsyonudur.

İzabecilikte cüruf fazını başarılı olarak oluşturmak, üretilen metalik fazın kalitesini arttırır.

Curuftan beklenen özellikler

Düşük Yoğunluk,

Düşük Ergime Noktası,

Düşük Vizkozite,

Düşük Metal Çözünürlüğü,

Düşük Refrakter Tahribatı.

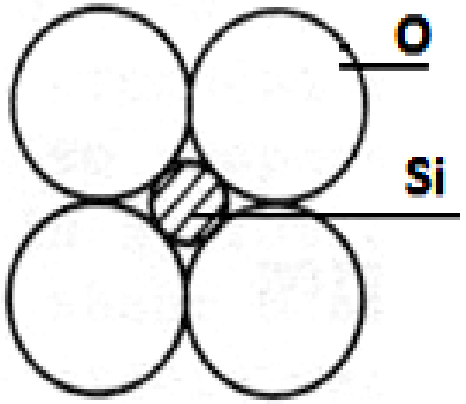
Cürufun Yapısı

Modern görüşlere göre cürufların; sadece oksitler, silikatlar veya boratlardan ve bunların moleküllerinden meydana gelmediği, bilâkis, ergiyik cürufların iyon- çözeltileri olduğu ve ergiyiğin en ufak ünitesinin iyonlar olduğu kabul edilir.

Ergiyik cüruflar elektrik enerjisini elektrolitik olarak iletirler.

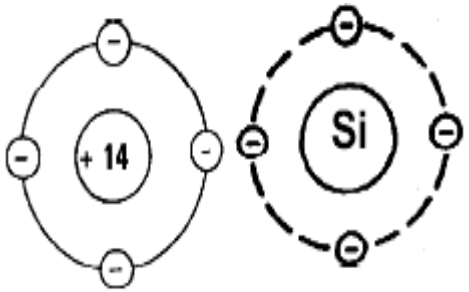
Asit ve bazik karakterli cürufların belirgin özelliği; elementleri oksijene bağlayan bağlantının kuvvetidir.

Cüruflar genellikle silikatlardan meydana geldiği için, silikatlardaki bağlantı şeklini incelemek gerekir.



Silis veya silikatlarda en küçük üniteyi silisyum - oksijen tetrahedrali $(SiO_4)^{-4}$ oluşturur.

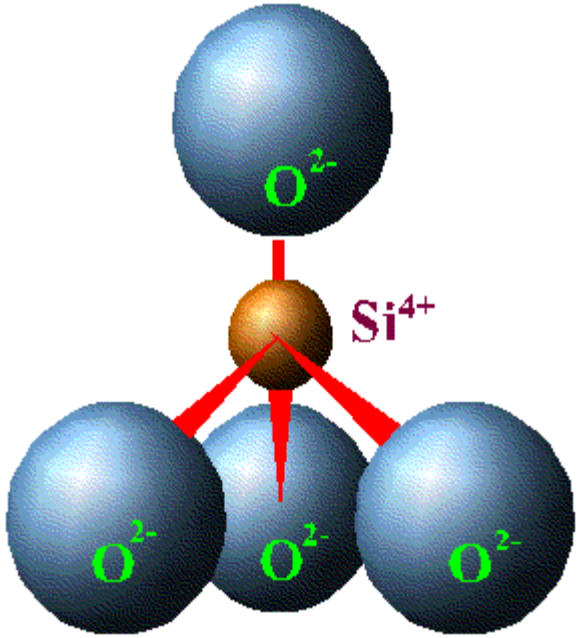
Burada silisyum atomu merkeze yerleşmiş olup, 4 oksijen atomu etrafını sarmışlardır.



Oksijen atomları silisyum atomlarından daha büyüktür.

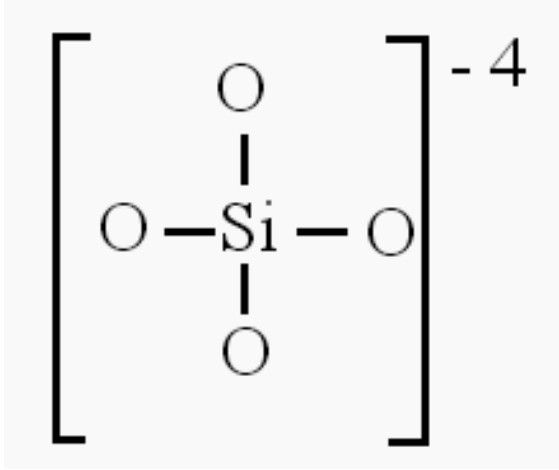
Silisyum atomu tetrahedral içine gömülüp kaybolmuş vaziyettedir.

Tetrahedra'lar arasındaki bağlantı, dışarıya yerleşmiş olan oksijen atomlarıyla yapılmaktadır.



Silisyum, dört valanslı olduğu için dört oksijen atomuna kuvvetli elektron bağları ile bağlanmıştır.

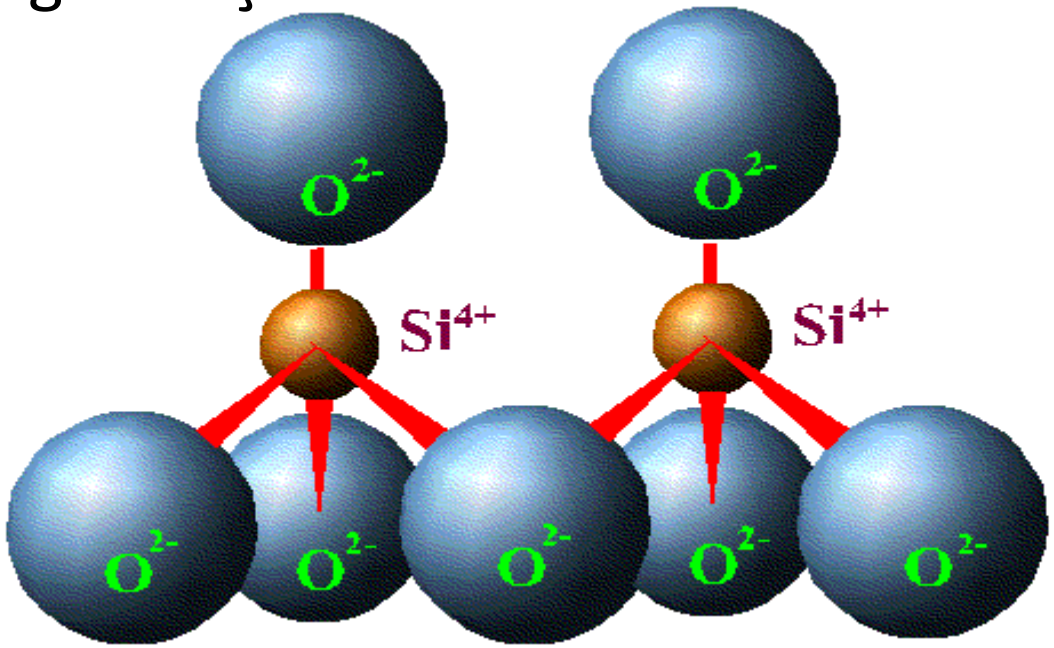
Oksijen iki valanslıdır. Böylece her bir oksijen atomu diğer bir iyona veya silisyum atomuna bağlanır.



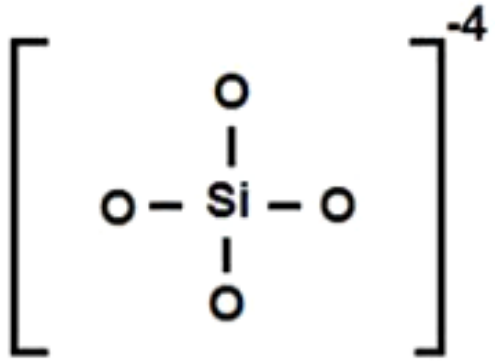
Serbest SiO_4^{-4} grubu, dört valanslı bir iyon oluşturur.

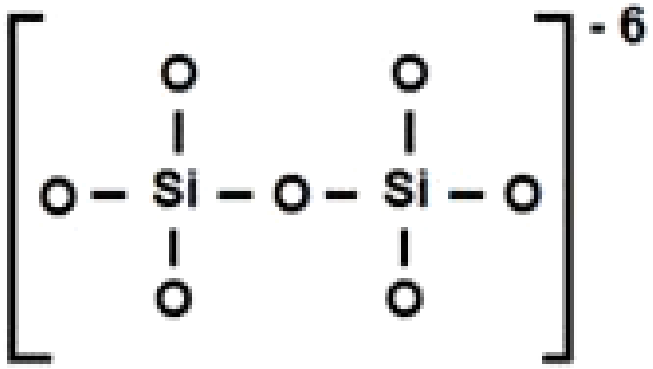
Kristal yapılı silisde her bir oksijen atomu kuvvetlice iki silisyum atomuna bağlanmakta ve böylece her bir oksijen atomu birbirine bağlanmış iki tetrahedralin bir parçasını oluşturmaktadır.

(SiO_2) formülünde kristal, elektrik yönünden nötr olup, bütün valanslar açık vermeksizin bağlanmış durumdadır.



SiO_4^{-4} aşağıda da görüldüğü gibi zincirleme bağlantılar yaparlar.





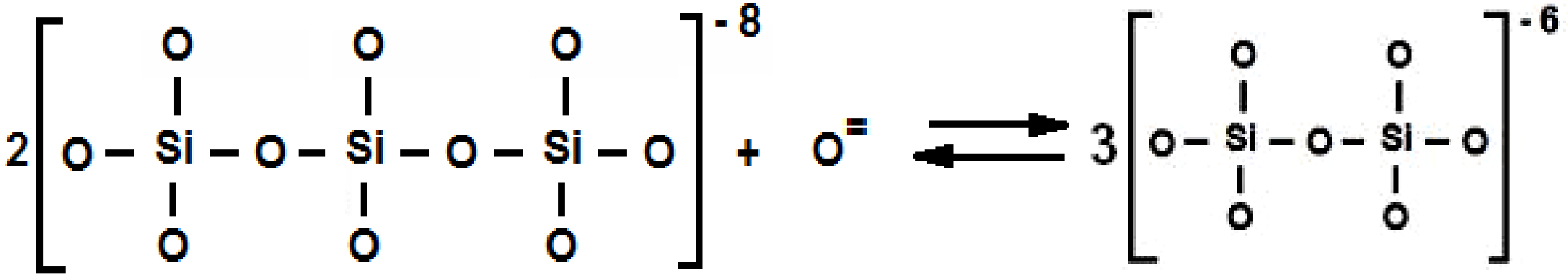
$(SiO_4)^{-4}$ $(Si_2O_7)^{-6}$

Bu bağlantılar bir düzeyde olmayıp üç yönde de ilerlerler.

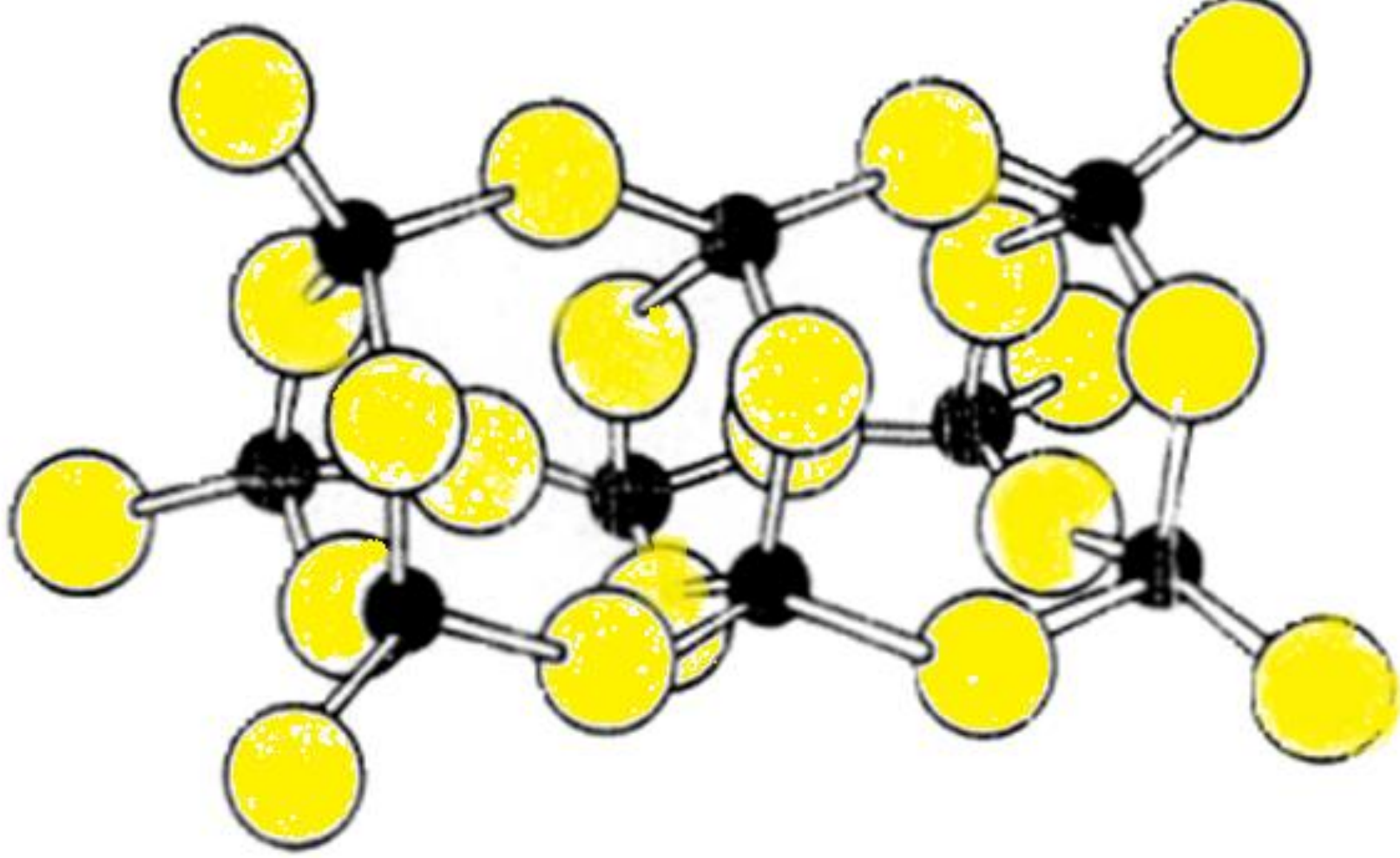
Bazik oksitler, (CaO veya FeO) tarafından temin edilen oksijen iyonları

(O^{-2}) uzun silis tetrahedralarıyla reaksiyona girerek

$$2(Si_3O_{10})^{-8} + O^{-2} \leftrightarrow 3Si_2O_7^{-6}$$



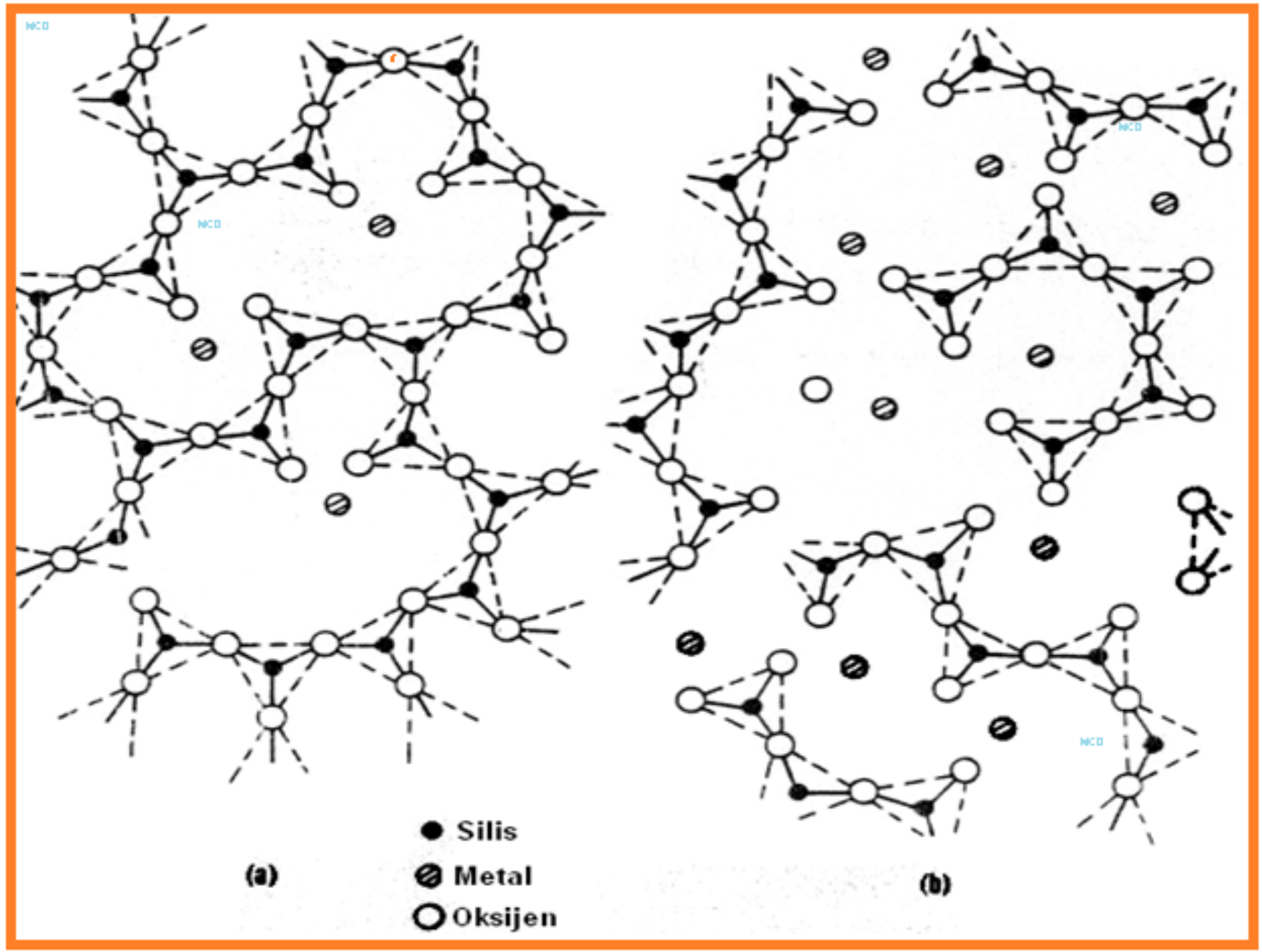
meydana getirirler. Böylece büyük iyonlar bölünerek küçülmüş olurlar.



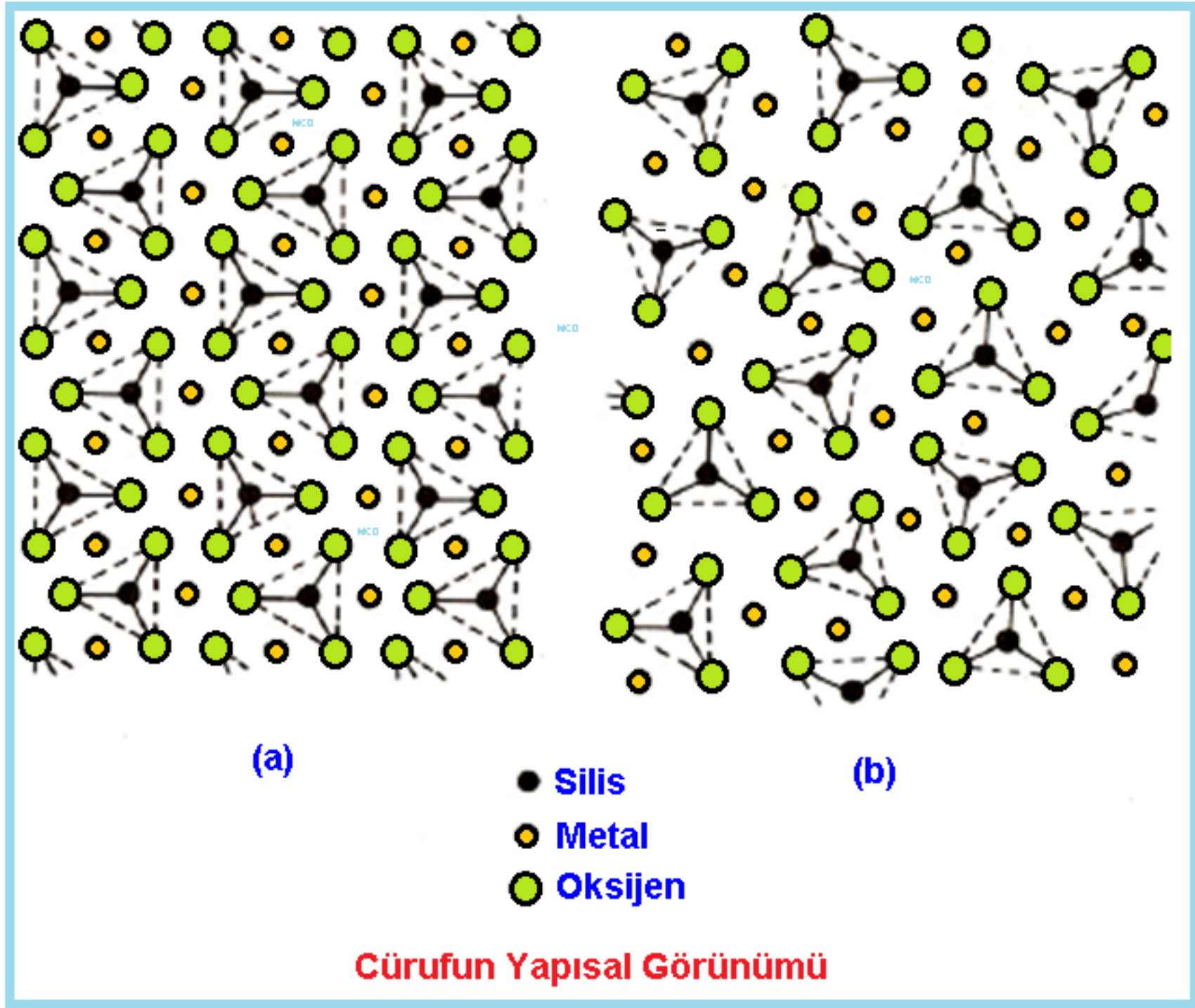
Silisyum

Oksijen

$[Si_9O_{21}]^{-6}$ nin Muhtemel Dizilimi



SİLİKAT CÜRUFLARININ YAPISI VE METALOKSİT İLAVESİNİN ETKİLERİ



Cürufun Yapısal Görünümü

Asit oksitlerden; B_2O_3 ,SiO_2 ve P_2O_5 deki elementlerin oksijene bağlanmaları o kadar kuvvetlidir ki, bunlar katı halden ergiyik hale geçtiklerinde dahi kuvvetli bağ hiç çözülmez.

Bazik oksitlerden; CaO, FeO ve Na_2O çözündükleri veya ergiyik hale geçtiklerinde iyonlar ayrışırlar;

$$\mathbf{CaO = Ca^{++} + O^{=}}$$

Asidik Cüruflar	Bazik Cüruflar
Büyük iyonlardan dolayı viskoziteleri yüksektir.	İyonlaşmaları sayesinde büyük silika iyonlarını daha küçük iyonlara bölerler, böylece viskozite düşer. Kuvvetli bazik cüruflar çok akışkandır fakat aşırı koroziflerdir.
B_2O_3 ve SiO_2 gibi kuvvetli oksitlerden oluşan asidik cüruflar katılaştıklarında fazla miktarda zincirleme iyonlara sahip olduğu için cam meydana getirirler.	CaO gibi bazik oksitler ergitilip soğutulduklarında bunlardaki en küçük ünite (Ca^{++}) ve $O^{=}$) iyonu olduğundan kolayca toplanıp muntazam kristal yapı meydana getirirler.
Herhangi bir cürufta rastlamak mümkündür. Cüruf tamamen ya da büyük oranda cam fazdadır.	Curuf kısmen cam kısmen de camsıdır.

(Al_2O_3) ve (TiO_2) gibi oksitler, asit ve bazik oksitler arasında yer alırlar. Bazı hallerde asit oksitler gibi (cam veya zincirleme bağlantı yaparlar), diğer zamanlarda bazik oksitler gibi iyonize (O^{2-} ve metal iyonları) olurlar.

Cüruf kompozisyonunda bulunan silis (SiO_2), asit karakterdeki oksidi oluşturur.

Cüruflar genellikle ekonomik bir değer taşımayıp atılırlar.

Bazı özel hallerde cüruf, esas ekonomik değer taşıyan kitleyi teşkil eder.

Elde edilen metal ise, yan ürün olarak değerlendirilir.

Demir - Çelik yüksek fırın cürufları Portland çimentosu üretiminde kullanılmaktadır.

Demir dışı metal ergitme cürufları hiç değerlendirilmeden atılmaktadır.

Bazı bakır yüksek fırın cürufları yavaş soğutulmak suretiyle parke taşı elde edilmesinde kullanılmaktadır.

Katkı maddeleri

Fırına, metal ihtiva eden şarj maddesine ilâveten, istenen özellikte cüruf yapabilmek için metalsiz şarj maddeleri «katkı maddeleri» (flaks) verilir.

Ergitme işlemlerinde kullanılan katkı maddelerinin ucuz ve kolayca temin edilebilen cinsten olması gerekir.

Bunlardan;

kuvars, metal oksitleri

(CaO) ile (FeO) ise asit (silisli) oksitleri bağlamada kullanılır.

Tasfiye işlemlerinde fazla metal kaybına neden olmamak için, daha üstün kaliteli fakat pahalı katkı maddeleri kullanılır.

Ergitmede imkân nispetinde fazla metal taşıyan ham madde ve minimum miktarda katkı maddesi kullanmaya gayret edilir.

Mümkün olduğu takdirde bazik karakterdeki cevher veya konsantrelerin ergitilmesinde metalsiz katkı maddesi yerine asit karakterli cevher veya konsantrelerin katkı maddesi olarak kullanılması tercih edilir.

Metal taşımayan katkı maddeleri kullanıldığı zaman, fırına daha az metalli şarj verilmesi sonucu metal üretimi azalacak ve cüruf hacmi artacaktır.

Katkı maddesinin tercih edilmesi daha çok ekonomik faktörlere bağlı olarak değişik olur.

Örneğin; bakır ergitme cüruflarında (Al_2O_3) bulunması, cürufun viskozitesini arttırır (akışkanlığını azaltır), ve sonuç olarak cürufla fazla bakır kaybedilmiş olur. Bakır taneciklerinin aşağıya süzülmesi için yeteri kadar zaman verilmemiş olur.

Buna karşılık fırın şarjına kalker ilâve etmek suretiyle daha akışkan cüruf elde edilir ve cüruftaki bakır miktarı da azalmış olur.

Fakat bu da cüruf hacminin artmasına ve fırının metal üretme kapasitesinin azalmasına sebep olur.

İlâve edilecek kalker miktarı, ekonomik sonuçlar göz önünde tutulmak suretiyle tespit edilir.

Katkı maddelerin sınıflandırılması

1. Silisli katkı maddeleri,
2. Alümin,
3. Demir oksitler,
4. Mangan oksitler,
5. Kalker,
6. Dolomit ve Magnezit,
7. Diğer katkı malzemeleri.

1. Silis

Kuvars çeşitleri, silisli cevherler.

Ancak cüruf kompozisyonuna gerekli olan silis, katkı maddesi kompozisyonundaki serbest silis tarafından karşılanacağı için, kullanılacak kuvarsın yüksek tenörlü olması istenir.

Silisli katkı maddeleri;

i. piritik bakır ergitmede,
ii. bakır mat'ının konvertisajında,
iii. demirli veya kalkerli kurşun cevherlerinin ergitilmesinde

kullanılmaktadır.

2. Alümin: İstenerek hiçbir zaman kullanılmaz.

3. Demir oksitler :

Özellikle; bakır, kurşun ve demirin ergitilmesinde ve bazen gümüş cevherlerinin özel olarak işlenmesinde kullanılmaktadır.

En çok kullanılan;

Hematit (Fe_2O_3) ve kavrulmuş piritten arta kalan (Fe_2O_3) dür.

Kurşun cevherlerinin ergitilmesinde, kükürdü ve varsa çinkoyu bağlamak üzere genellikle hurda demir kullanılır.

Demirin çeşitli oksitleri (Fe_2O_3, Fe_3O_4 v.s.) redüklenerek cürufa (FeO) sağlarlar.

4. Manganez oksitler :

Demir oksitler gibi kullanılırlar. Özellikle demir - çelik yüksek fırınında şarjdaki kükürdü bağlamak üzere katkı maddesi olarak büyük ölçüde kullanılır.

5. Kalker :

Metalsiz olarak en çok kullanılan katkı maddelerinden biridir.

Demir, kurşun ve bakır cevherlerinin ergitilmesinde büyük ölçüde kullanılır.

Kalker, kalsine edilmeksizin fırın şarjına ilâve edilir. Fırın içinde, şarj aşağılara indikçe 900- 1000°C sıcaklıklarda kalsine olarak (CO_2) gazını verir.

En iyi kalker, içinde minimum miktarda kuvars bulunanıdır.

6. Dolomit ve magnezit : Kalkere benzerler. Daha çok demir - çelik ergitme işlemlerinde katkı maddesi olarak kullanılırlar.

7. Diğer katkı maddeleri : Bunlar daha çok tasfiye işlemlerinde kullanılırlar. Başlıcaları ;

i. **Fluorit (Fluspat).** Kalsiyum florür kompozisyonunda olup, 1375^{o}C sıcaklıkta erir. Cürufu çok akışkan hale getirir. Metalik oksitlerin çözünmesini arttırır.
ii. **Barit;**
iii. **Alçı;**
iv. **Metal sülfürler;**
v. **Sodyum karbonat ve sodyum nitrat.**

Serbest “silis” veya “serbest “kalker” deyimi ile katkı maddesindeki yabancı maddeler ile bileşim halinde olmayan silis veya kalker anlaşılır.

Örneğin,

Kuvarslı bir cevheri ergitmek için kalker kullanmamız gerekmektedir. Kullanacağımız kalkerde % 85 $CaCO_3$ (bu da % 47,5 (CaO)'ya eşittir), ve % 15 silis bulunsun.

Yapılacak cürufta SiO_2: CaO oranı 2:1 olacak ise; kalkerdeki % 15 SiO_2, yarısı kadar % 7,5 (CaO) bağlayacaktır. Böylece faydalanabileceğimiz serbest (CaO) miktarı,

% (47,5 — 7,5) = % 40 olmaktadır.

Cürufun Ergime Noktası

Cürufların kompozisyonundaki oksitler ve silikatlar, ergiyik halde birbirleri içinde çözünürler.

Cüruflar alaşımlara benzerler, belirli ergime sıcaklıkları yoktur, geniş sıcaklık sınırları içinde ergir ve katılaşırlar.

Belirli kompozisyondaki bir cürufun ergime sıcaklığı onu oluşturan bileşenlerin meydana getirdiği faz diyagramından anlaşılır.

Ergiyik cüruflar katılaştığı zaman, katı - solüsyonlar, mekanik karışımlar v.s. meydana getirirler

Oluşum Sıcaklığı

Fırına verilen şarj; cüruf yapacak oksitlerin bir mekanik karışımı olup, daha önce yapılmış bir cüruf olmadığı için, haliyle cürufun erime sıcaklığında erimeyecek, daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç gösterecektir.

Bu sıcaklığa oluşum sıcaklığı denir.

Cüruf yapacak oksit parçaları ne kadar büyük olursa, oluşum sıcaklığı da o oranda yüksek olur.

Cürufun Termik Özellikleri

Fırın ısı planları yapıldığı zaman, cürufla ilgili önemli iki ısıl özelliğin bilinmesi gerekmektedir. Bunlar:

Cürufun fırından akıtıldığı sıcaklıktaki gizli ısısı, (teşekkül etmiş cürufun 0^{o}C sıcaklıktan söz konusu (fırından alınma) sıcaklığa kadar ısıtılması için verilmesi gerekli ısıya eşittir)

Şarjdaki oksit karışımından cürufun oluşması için gerekli oluşum ısısı.(bu ısıyı bulmak için cürufun oluşum sıcaklığının bilinmesine veya tahmin edilmesine ihtiyaç vardır).

Cürufların Viskozitesi

Erime sıcaklığı düşük olan bazı cürufların viskoziteleri oldukça yüksektir.

Silis (SiO_2), cürufun *ergime sıcaklığını düşürmekle* beraber *viskozitesini arttırır*.

Buna karşılık metalik oksitler (FeO ve MnO) erime sıcaklığını arttırmakla beraber, viskozitesini düşürürler.

Genellikle cüruflar taş görünüşlü ve parlak yüzeylidirler.

Cüruflar çoğunlukla siyah, kahverengi veya koyu yeşil renkte olup, renk daha ziyade kompozisyondaki demir oksitlerden ileri gelir.

Demir-Çelik yüksek fırın cürufları açık renkli ve beyaza yakındırlar.





Cüruf Bileşenleri

Demir - Çelik yüksek fırınından elde edilen cüruf, esas itibariyle CaO, SiO_2, Al_2O_3 ve az miktarda MnO, MgO ve FeO ihtiva eder.

Demir dışı metallerin ergitilmesinde elde edilen cüruflar; CaO, FeO, SiO_2, Al_2O_3 ve az miktarda MnO, MgO ve ZnO (çinko cevherlerinin ergitilmesinde) içerirler.

Cüruf içindeki bazı bileşenler zorluklar çıkarıp, yüksek sıcaklıklarda eriyen minerallerin segregasyonuna sebep olurlar. Bu segregasyon sonucu, bölgesel katılaşmalar olur ve fırın yan duvarlarında kabuklar teşekkül eder.

Bunlara tipik örnek olarak Spineller gösterilebilir. Spineller R‘’O, $R_2'''O_2$ formülü ile ifade edilebilir. R", iki ve R'", üç valanslı metalleri temsil etmektedir.

En zararlı Spinel, $ZnO.Al_2O_3$'dür.

Bu spinel, kurşun düşey fırınında ZnO ve Al_2O_3, lü bağlantıya sebebiyet verecek miktarlarda olduğu zaman teşekkül etmektedir.

Sülfür çinko konsantrelerinin kavrulması esnasında meydana gelen Çinko – Ferrit de bir Spinel ($ZnO.Fe_2O_3$) olup, çinko kaybına sebep olur.

Bakır konverter fırınlarında teşekkül eden manyetit Fe_3O_4, ($FeO \cdot Fe_2O_3$) bir çeşit spinel olup, reverber ergitme fırınları tabanlarının yükselmesine ve donmasına sebep olurlar.

Manyetit kristalleri, orijinal yapılarını muhafaza ederler ve reverber fırını cürufunun eriyik silikat zincirine girmezler.

Bazı sülfürler, Örneğin; CaS, MnS, ZnS, ve FeS belirli sınırlar içinde kalmak kaydıyla cüruflar (bilhassa bazik cüruflar) içinde çözünürler.

Aşağıdaki Tabloda, çeşitli ergitme cüruflarının kimyasal kompozisyonlarını verilmektedir.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	FeO	MnO	MgO	ZnO
Demir Çelik Yük. Fır.	35,0	15,1	32,9	-	2.5	8.0	-
Kurşun Düşey Fırını	20,2	15,0	11,0	30,5	-	6,1	1,2
MAT Bakır Üretme Fır.	33,5	5,2	4,0	44,6	-	2,2	-

Curufların Adlandırılması

Cüruflar, kompozisyonlarındaki oksit türlerinden asit veya bazik oksitlerin çoğunlukta olduklarına göre asit veya bazik cüruflar diye adlandırılırlar.

Asit cüruflar, çoğunlukla silis veya diğer asit karakterde Anhidritleri (kayatuzu ve alçıtaşıyla birlikte bulunan susuz kalsiyum sülfat) ihtiva ederler.

Bazik cüruflar da çoğunlukla bir veya daha fazla metal oksidi ihtiva ederler.

Oksidan cüruflar, daha çok FeO, PbO ve diğer oksitleri ihtiva edip, temas halindeki ergiyik metal banyosunu okside ederler

Redüktif (indirgen) **cüruflar:**

- Redükleyici veya deokside edici özelliğe sahiptirler.
- Elektrik fırınlarında çelik üretiminde olduğu gibi, bünyelerinde karbür ihtiva ederler.

Cüruflar silikat oranlarına göre de sınıflandırılırlar.

Asitlik Derecesi (A.D.)= Cüruftaki asit bileşenlere bağlı oksijen ağırlığının bazik bileşenlere bağlı olan oksijen ağırlığına oranı :

A.D. < 1	olduğunda	orto veya mono silikat
A.D. = 1,5	»	Seski – silikat
A.D. = 2	»	Bi (meta) silikat
A.D. = 3	»	Tri - silikat

diye adlandırılırlar.

Örneğin;

$CaFeSiO_4$ (veya CaO , FeO . SiO_2) cürufunda silikat derecesi 2/2 = 1 dir.

Cürufların silikat derecelerine göre sınıflandırılmasında komponentlere bağlı olan oksijen miktarları esas alınmıştır.

Kimyasal Bileşimi Verilen Bir Cürufun Asitlik Derecesinin Hesaplanması

%44 SiO_2, %36 FeO ve %20 CaO şeklinde Ağ. % cinsinden bileşimi verilmiş bir cüruf için asitlik derecesi şöyle hesaplanır.

100 g. Cüruf için:

$44g\ SiO_2 * \frac{1}{60} = \mathbf{0,73\ mol\ SiO_2}$ $\quad 0{,}73 * 2 = \mathbf{1,46\ mol\ O}$ atomu

$36g\ FeO * \frac{1}{72} = \mathbf{0,50\ mol\ FeO}$ $\quad 0{,}50 * 1 = \mathbf{0,50\ mol\ O}$ atomu

$20g\ CaO * \frac{1}{56} = \mathbf{0,36\ mol\ CaO}$ $\quad 0{,}36 * 1 = \mathbf{0,36\ mol\ O}$ atomu

$$\boldsymbol{A.D.} = \frac{\mathbf{1,46}}{\mathbf{0,5 + 0,36}} = \mathbf{1,7}\ (bisilikat)$$

Demir çelik yüksek fırınlarında cürufun en önemli rolü, şarjdaki kükürdü bağlayıp, pikin bileşimine geçmesini önlemesidir.

Bu cüruflar (CaO) ve (MgO) dan meydana gelir ve az miktarda manganez, demir ve eser miktarlarda da alkalileri ihtiva ederler.

Şarj maddelerinin kompozisyonunda bulunmasından ötürü cürufa geçen Al_2O_3 bazen asit, bazen de baz olarak dikkate alınır.

Bazı işletmelerde ise cüruf hesabında dikkate alınmaz.

Cürufların bazı önemli özellikleri asitlik derecelerinden açıklanabilir.

Genellikle A. Dereceleri 1 veya bire yakın olanların ergime dereceleri ve viskoziteleri düşüktür.

AD =2,5 durumdaki cürufların hem ergime dereceleri hem de viskoziteleri yüksektir.

Asitlik derecesi yanı sıra bazen de «Baziklik Derecesi» kullanılmaktadır.

Bir Cürufun baziklik derecesi mevcut bazik oksitlerin mol oranlarının silisyumdioksidin mol oranına bölümüdür.

Demir dışı metallerin ergitilmesinde kullanılan cürufta aranan silikat derecesinden farklı olarak demir - çelik yüksek fırın cüruflarında aşağıdaki orantı uygulanır; (Baziklik Derecesi)

1. (%CaO + %MgO)/(%SiO_2 + %Al_2O_3) (Bu oranın 1 -1.2 arasında olması istenir.)

2. (%CaO + %MgO)/(%SiO_2)

Cüruf ne kadar bazik karakterde olursa, o oranda fazla kükürdü bünyesine alabilmektedir.

Bu yüzden daha ziyade 1.2 orantısına yakın kompozisyonlar tercih edilir. Dolayısıyla cüruf miktarı da o kadar fazlalaşmış olacaktır.

Bir önceki soruda, %44 SiO_2 ,%36 FeO ve %20 CaO şeklinde Ağ. % cinsinden bileşimi verilmiş bir cüruf için bu kez Baziklik Derecesini bulalım.

100 g. Cüruf için:

$$44g\ SiO_2 * \frac{1}{60} = \mathbf{0,73\ mol\ SiO_2}$$

$$36g\ FeO * \frac{1}{72} = \mathbf{0,50\ mol\ FeO}$$

$$20g\ CaO * \frac{1}{56} = \mathbf{0,36\ mol\ CaO}$$

$$B.D. = \frac{\sum n_{MeO}}{\sum n_{SiO_2}}$$

$$B.D. = \frac{0,5 + 0,36}{0,73} = 1,2$$

Baziklik derecesi

$MeO \cdot SiO_2$ şeklindeki cürufların **B.D. = 1**

2 $MeO \cdot SiO_2$ şeklindeki cürufların **B.D. = 2**

4 $MeO \cdot SiO_2$ şeklindeki cürufların **B.D. = 4**

$MeO \cdot 2SiO_2$ şeklindeki cürufların **B.D. = 0,5**

Genellikle cüruf teşekkülüne katılan bütün oksitlerin ergime noktaları çok yüksektir.

Endüstriyel uygulamada çıkılabilen en yüksek ortalama sıcaklıklar 1400-1600°C civarındadır.

Bu saf oksitlerin birbirleri ile karışmasıyla biner(ikili) ve terner(üçlü) ötektikler teşekkülü dolayısıyla yukarıdaki sıcaklık sınırları içerisinde cürufları ergitmek mümkün olmaktadır.

Denge diyagramlarından seçilen uygun kompozisyondaki karışımları yapmak gerekir.

Bu sebepten cevher veya konsantrede mevcut olmayan veya eksik kalan bileşenlerin ayrıca ilâvesi gerekir.

Buna karşılık demir üretiminde demir oksitlerin kazanılması (Cürufa geçmemesi) arzu edilir. Gang genellikle silisli (ve karbonatlı) olduğundan CaO ve Al_2O_3 ilâve edilerek istenilen cürufların yapılması sağlanır.

Fırına verilen cevher (veya konsantre) ile flaks'dan oluşan toplam maddeye (bazen bunlar karışım halinde kullanılırlar) «Şarj» adı verilir

Şarj hesabını etkileyen teknik ve ekonomik faktörler yoluyla:

— Flaks miktarını asgariye indirecek,

— Ucuz,

— Akıcı,

— Hafif,

— Düşük sıcaklıklarda ergiyen,

— Korozyon özelliği zayıf,

— Isı kapasitesi düşük,

— İkinci sıvı faz (mat veya metal) ile karışmayan, bir cüruf tipi seçimine öncelik verilir.