

**KOBALTIN ALUMİNA İÇEREN FAYALİTİK
CURUFLARDAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Metalurji Mühendisi C. Bora Derin
506970168011

100 564

~~10564~~

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 1 Haziran 1999
Tezin Savunulduğu Tarih : 18 Haziran 1999

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Onuralp YÜCEL
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Okan ADDEMİR
Prof.Dr. Serdar KÜÇÜKKARAGÖZ (YTÜ)

[Handwritten signatures of the thesis advisor and jury members]

HAZİRAN' 1999

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarımda her zaman gerek bilgi gerekse maddi açıdan büyük destek veren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Onuralp Yücel'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Gerek kendi çalışmaları, gerekse gösterdikleri kaynaklarla bana yardımcı olan hocalarım Sayın Prof. Dr. Okan Addemir ve Sayın Prof. Dr. Serdar Küçükkaragöz'e teşekkür ederim.

Laboratuvar ve literatür safhasında bana yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Dr. Filiz Çınar'a ve sevgili arkadaşım Met. Müh. Alper Keskin'e teşekkür ederim.

Kimyasal analizleri büyük titizlikle yapan Sayın Kim. Müh. Mahpare Demirkese ve Sayın Kim. Müh. İnci Kol'a, ve elektron mikroskobu analizlerini yapan Sayın Hüseyin Sezer'e teşekkürlerimi sunarım.

Bilimsel alanda çalışmamı her zaman destekleyen aileme ve Serben Kayserilioğlu'na teşekkür ederim.

Mayıs, 1999

Met. Müh. Bora Derin

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK İNCELEME	5
2.1. Kobaltın Bakır Üretimindeki Davranışı	5
2.1.1. Mat Tipine Göre Bakır Üretiminde Kobaltın Davranışı	5
2.1.2. Mat Ergitmesi	5
2.1.3. Mat Konvertisajı	6
2.1.4. Ateşte Rafinasyon	7
2.2. Curuf Temizleme Yöntemlerinin Kobalt Kazanımı Açısından Değerlendirilmesi	8
3. TERMODİNAMİK İNCELEME	12
3.1. Cu-Co-Fe-S-O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Sisteminin Termodinamik İncelemesi	12
3.2 Kobaltın Metal - Curuf arasındaki dağılımı ile ilgili incelemeler	15
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
4.1. Kullanılan Hammaddeler	22
4.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar	23
4.3. Denge Süresi Tayini ve Dengeleme Deneylerinde Oksijen Basıncının CO ₂ /CO Gaz Oranı Kullanılarak Ayarlanması	25
4.4. Deneylerin Yapılışı	27
5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ	29
5.1. Dengeleme Süresinin Belirlenmesi	29
5.2. Dengeleme Deneyleri	31
5.3. Kobaltın Metal ve Curuftaki Aktivite Değerlerinin Belirlenmesi	32
5.4. Dengelenmiş Curufun Elektron Mikroskobu (SEM) Karakterizasyonu	40

6. GENEL SONUÇLAR	44
KAYNAKLAR	47
EKLER	50
ÖZGEÇMİŞ	51



TABLO LİSTESİ**Sayfa No**

Tablo 1.1.	Kobaltın kullanım alanları.....	3
Tablo 2.1.	Bazı bakır ergitme proseslerinin sınıflandırılması.....	9
Tablo 2.2.	Kobaltın curufun ana bileşenleri arasında dağılımı	11
Tablo 3.1.	Bakır ergitme, rafinasyon ve curuf redüksiyonunda gerçekleşen muhtemel reaksiyonlar.....	13
Tablo 3.2.	Farklı flaks ilavesinin fayalitik curuflardaki $\gamma\text{CuO}_{0.5}$ üzerindeki etkisi	21
Tablo 4.1.	Alaşım hazırlama deneyinde kullanılan metallerin kimyasal analizleri	22
Tablo 4.2.	Sentetik curuf hazırlamada kullanılan malzemelerin kimyasal analizleri.....	22
Tablo 4.3.	(4.1) nolu eşitlik için termodinamik veriler.....	26
Tablo 4.4.	Deneylerde kullanılan kısmi oksijen basınçları.....	26
Tablo 4.5.	Curuf hazırlamada kullanılan hammaddelerin oranları.....	27
Tablo 5.1.	Hazırlanan alaşımların kimyasal analizleri.....	29
Tablo 5.2.	Hazırlanan fayalitik curufun kimyasal analizi.....	29
Tablo 5.3.	Dengeleme deneyi analiz sonuçları.....	31
Tablo 5.4.	Kobaltın oksidasyon davranışının termodinamiği.....	33
Tablo 5.5.	Kobaltın alaşım ve curuftaki aktivite ve katsayısı hesaplama sonuçları.....	36
Tablo A.1.	Dengelenmiş curuftaki kobaltın dağılım katsayısı.....	50
Tablo A.2.	Dengelenmiş curuftaki bileşenlerin molar oranları	50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1	:Oksitlerin sıcaklık-standart serbest enerji değişim diyagramı.....	14
Şekil 3.2	:FeO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü faz diyagramı.....	15
Şekil 3.3	:Metalin curufta farklı çözünme mekanizmaları.....	17
Şekil 3.4	:Curuftaki metalin birden fazla eş zamanlı çözünme durumu	17
Şekil 4.1	:Curuf ve alaşım hazırlamada kullanılan Tammann fırını genel görünüşü.....	23
Şekil 4.2	:Dengeleme deneyi fırın şeması.....	24
Şekil 4.3	:Dengeleme deneyi genel şeması.....	25
Şekil 5.1	:Alaşımındaki kobaltın farklı kısmi atmosfer basınçlarında zamana bağlı değişimi (Başlangıç Alaşımı % 3.2 Co, T: 1673 K).....	30
Şekil.5.2	:Curuftaki kobaltın farklı kısmi atmosfer basınçlarında zamana bağlı değişimi (Başlangıç Alaşımı % 3.2 Co, T: 1673 K).....	30
Şekil 5.3	:Başlangıç alaşımındaki kobalt konsantrasyonuna bağlı olarak, curufla dengelenmiş alaşımlardaki kobalt içeriğinin değişimi.....	32
Şekil 5.4	:Denge durumunda kobaltın alaşım ve curuftaki dağılımı.....	32
Şekil 5.5	:Kısmi oksijen basıncının kobaltın dağılım katsayısına etkisi.....	35
Şekil 5.6	:1673 K' de curuftaki kobalt oksidin mol oranına bağlı olarak aktivite katsayısındaki değişimi.....	37
Şekil 5.7	:Curuftaki kobalt oksidin mol oranına bağlı aktivite katsayısındaki değişimin bu çalışma ve önceki çalışmalarla kıyaslanması.....	37
Şekil 5.8	:Curuftaki kobaltın ağırlık yüzdesinin oksijen basıncına ve alaşımındaki kobaltın aktivitesine bağlı değişimi.....	39
Şekil 5.9	:Curuftaki kobaltın ağırlık yüzdesinin oksijen basıncı alaşımındaki kobaltın aktivitesi ve sıcaklığa bağlı değişimi.....	40
Şekil 5.10	:Dengeye varmış curufun (%3.365 Co) elektron mikroskobu (SEM) back scatter genel görünüşü.....	42
Şekil 5.11	:Curuftaki alüminyumun K- Alfa X-Ray haritası.....	42
Şekil 5.12	:Curuftaki kobaltın K- Alfa X-Ray haritası.....	43
Şekil 5.13	:Curuftaki bakırın K- Alfa X-Ray haritası.....	43
Şekil 5.14	:Curuftaki demirin K- Alfa X-Ray haritası.....	44
Şekil 5.15	:Curuftaki silisyumun K- Alfa X-Ray haritası.....	44

KOBALTIN ALUMİNA İÇEREN FAYALİTİK CURUFLARDAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN İNCELENMESİ

ÖZET

Metal dışı proseslerinde curuftaki metal kayıpları günümüz metalurjistleri için ilgi odağıdır. Özellikle günümüz cevherlerinin metal konsantrasyonlarının azalması ve büyük miktarlarda biriken curuf yığınları buna nedendir. Bakır curuflarındaki kobalt kayıplarının üretim aşamasında azaltılması, ayrıca üretim sonrası oluşan curuflardan kobaltın kazanımı için bu metalin özelliklerinin ve yapısının, fayalitik curuflarla olan davranışlarının bilinmesi gereklidir.

Özellikle kobaltın Fe-Co-Cu-S alaşımı ile alumina içeren fayalitik curuf arasındaki dağılımına etki eden parametreler ne ulusal ne de uluslararası alanda yeterli değildir. Bu çalışmada bilimsel araştırmalara temel oluşturabilmek için farklı miktarlarda kobalt içeren bakır alaşımlarının alumina içeren fayalitik curuflarla belli atmosfer ve sıcaklık koşullarında dengeye getirilerek kobalt oksidin curufta çözünme mekanizması araştırılmıştır. Bu çözünme mekanizması kobaltın hem alaşımdaki hem de curuftaki aktivite katsayıları ve aktivite değerlerinin ölçünmesiyle belirlenmiştir.

Deneyisel çalışmalara öncelikle saf malzemelerden hareketle Cu-Co alaşımları ve FeO-SiO₂-Al₂O₃ curufları hazırlamadan başlanmıştır. Dengeye ulaşmak için gerekli süreyi belirlemek amacıyla % 3.2 Co içeren bakır alaşımları curufla 1673 K sıcaklık 1.125x10⁻⁸ atm. ve 4.536x10⁻¹⁰ atm. kısmi oksijen basınçlarında 240 dakikaya kadar reaksiyona sokulmuştur. Optimum süre 120 dak. olarak belirlendikten sonra değişik miktarlarda kobalt içeren bakır alaşımları (% 0.5 - 7 Co) fayalitik curufla 1673 K sıcaklık ve 1.125x10⁻⁸ atm., 2.396x10⁻⁹ ve 4.536x10⁻¹⁰ atm. kısmi oksijen basınçlarında 120 dak. reaksiyona tutulmuşlardır. Dengeleme deney sonuçlarından faydalanılarak kobalt oksidin curuftaki aktivite ve aktivite katsayıları hesaplanmış ve curuftaki kobalt oksit mol oranının aktivite katsayısına karşılık,

$$\gamma_{CoO} = -12.277 X_{CoO} + 3.1137 \quad (1)$$

şeklinde ifade edilebileceği saptanmıştır. Bu eşitlikte, çarpan durumundaki mol oranı kobalt oksit aktivite katsayısı üzerinde değer olarak ihmal edilebilir seviyelerde olduğundan (% 4.28 CoO'e kadar) aktivite katsayısı mol oranından bağımsız olarak

$$\gamma_{CoO} = 2.83 \pm 0.283 \quad (2)$$

şeklinde ifade edilmiş ve sabit değer olarak gösterilmiştir. Elde edilen kobalt oksit aktivite katsayısı literatürdeki daha düşük sıcaklarda yapılan çalışmalarla kıyaslanmıştır. Bu çalışmadaki sonuçlardan yola çıkılarak kobaltın curuftaki çözünürlük artışının ortamdaki oksijen basıncının ve/veya alaşımdaki kobaltın

aktivitesinin artışına bağlı olduğu gösterilerek

$$(\%Co) = 0.1167 \times PO_2^{1/2} \cdot a_{Co} \times 10^6 \quad (3)$$

eşitliği elde edilmiştir.

Bu çalışma 1573 K'de yapılmış bir başka çalışmasıyla karşılaştırılarak, kobaltın curuftaki çözünme artışının kobaltın aktivite ve/veya oksijen basıncıyla arttırmakta olduğu fakat sıcaklıkla azaldığı ispat edilmiştir.

SOLUBILITY OF COBALT IN ALUMINA CONTAINING FAYALITIC SLAGS

SUMMARY

Cobalt is the 30th most abundant element on earth and comprises approximately 0.0025% of the earth's crust. Cobalt, a transition series metal with atomic number 27, is a metallic element that is similar to silver in appearance. It occurs in mineral form as arsenides, sulphides, and oxides; trace amounts are also found in other minerals of nickel and iron as substitute ions. Cobalt minerals are commonly associated with ores of nickel, iron, silver, bismuth, copper, manganese, antimony, and zinc.

The world's largest cobalt reserves are Zaire, Zambia, Morocco, Canada, and Australia. Together the ores of these countries contain well over one-half of the world cobalt supply. The richest deposits are in Zaire and Zambia. The reserves of Canada and Australia comprise approximately one-fourth of the world supply. Smaller but commercially practical ore bodies also exist in the Russia, Finland, Uganda, and the Philippines.

Cobalt is a strategic metal and is a key component in products that require high levels of strength and resistance to heat and corrosion. The largest use for cobalt is superalloys used, for example, to make jet engine parts and gas turbines for pipeline compressors. Consumption of cobalt in the rechargeable battery sector has increased dramatically with the boom in notebook computers and cellular phones. Another large consumer is the chemical industry which uses cobalt for numerous applications such as catalysts for petroleum and chemical processing; drying agents in paints and inks; ground coats for porcelain and enamel; and pigments for ceramics, paints, and plastics. Magnetic alloys require cobalt as do cutting and wear resistant materials such as cemented carbides.

The non-ferrous smelting industry is undergoing dramatic changes in order to offset increased production costs and as a result of increasingly stringent regulations governing emission to the atmosphere and the working environment. This has resulted in the development of new processes for the smelting of copper, nickel and lead concentrates, which in the majority of cases require some form of slag cleaning. Process development has been most active in the copper and nickel industry however, significant changes can be expected in the lead industry over the next few years in response to environmental concerns.

Metal losses in slags during non-ferrous extractive metallurgical process are of great concern to the metallurgist, especially today as the ores relatively rich in metals are diminishing and large volumes of slags are involved each day in smelting practice. In our country copper extractive slags have a quantity of cobalt depends on ore and/or extractive techniques.

The behaviour of cobalt is of economic importance during copper smelting and refining because cobalt enters the smelting circuit and represents a potentially valuable by product. However, the recovery of cobalt can be as low as 45 pct and rarely exceed 60 pct. The recovery depends on the distribution of cobalt between matte and discard slag in the smelting stage and an important factor affecting this distribution is the activity coefficient of cobalt oxide in slag. The cobalt distribution can be used also as a practical indicator of the extent of oxidation within a smelting furnace.

A significant proportion of cobalt usually reports in primary matte from a copper or nickel-smelting furnace but is extensively slagged off during the subsequent converting operation, cobalt being more easily oxidised and slagged than nickel and particularly copper. Consequently, cobalt tends to concentrate in converter slag, particularly in slag formed towards the end of the converter cycle, due to the oxidation and slagging (silicate formation) of the metals present in the matte. The standard free energy curves and starts with oxidation of Fe show the sequence of oxide formation clearly, then Co, Ni and finally Cu.

Converter slag can be reduced in electric furnaces with coke or coke breeze, to give an alloy or low sulphur matte containing Cu, Ni, Co, Fe and S. Sulphide addition in the form of nickel or copper concentrates, or as pyrrhotite or pyrite assists in collecting the byproduct metal values and also helps form a matte with higher sulphur content which has a lower melting point and is therefore more easily tapped from the electric slag treatment furnace. Typically cobalt may be present in converter slag at levels ranging from 0.3 to 3 %, Co. depending on the ore smelted and on whether all or only the final converter slag is treated, and is reduced to less than 0.2 %, Co in the waste slag. Cobalt recovery increases with the amount of reductant added and with the reduction time in the electric furnace, but iron reduction increases at the same time so that high cobalt recovery is usually combined with high Fe content in the matte or alloy tapped from the electric furnace. This matte or alloy must then be treated usually hydrometallurgically to recover the cobalt.

In order to minimize the loss of cobalt at production stage or recycle the cobalt from slag, it is necessary to determine its form and origin. There has been a wide divergence of opinion on the subject of the form of copper slags and there is little data about behaviour of cobalt at copper slags.

Aim of this study is to satisfy the lack of data about the solubility of cobalt oxide in slags. Not only this, but also these experiments will be useful for recovery of cobalt from copper smelting slags in our country.

The distribution of cobalt between slag and alloy has been previously studied. Smith and Masson equilibrated cobalt silicate melts with Pt-Rh-Co alloys at controlled oxygen pressures and reported an average cobalt oxide activity coefficient of 1.2 relative to the solid, for melts containing around 0.6 mole fraction of CoO at both 1723 and 1773 K. Wang et al equilibrated silica-saturated iron silicate slags with liquid Co-Au and Co-Cu alloys, respectively, and reported the cobalt content of contiguous alloys and slags for temperatures of 1523, 1573, and 1623 K and oxygen pressures of between 10^{-6} and 10^{-10} atm. Activity coefficients for cobalt oxide were calculated from these data by Grimsey and Toguri and summarized by the following

relationship:

$$\gamma_{\text{CoO}} = 1.94 + 0.123 \times (\text{wt per Co}) \quad (1)$$

Reddy, equilibrated alumina-saturated iron silicate slags (Fe/SiO₂ of 1.34) with liquid Co-Cu alloys at temperatures of 1473 to 1573 K and reported the infinite dilution activity coefficient of cobalt oxide (relative to the pure liquid) as

$$\ln \gamma_{\text{CoO}} = 19.63 - 1.298 \times 10^{-2} T \quad (2)$$

Reddy and Healy equilibrated liquid Cu-Co alloys with iron-free cobalt silicate slag at 1523 K while Fontana et al reported the solubilities of cobalt in iron silicate slags containing lime that were equilibrated with Cu-Co by levitation at 1623 K and at oxygen pressures of between 10⁻⁷ and 10⁻¹⁰ atm. However, the lack of any oxygen pressure measurements in the former case, or alloy compositions in the latter, make these data difficult to assess. Katyal and Jeffes determined the activity coefficient of cobalt oxide in iron silicate and ferrite slags through equilibration with liquid Co-Cu alloys at temperatures between 1523 and 1623 K. The levitation melting technique was used and oxygen potentials were controlled by the mixture of CO and CO₂ gases for iron silicate slags relatively close to silica saturation (with around 35 wt per silica), the average activity coefficient of cobalt oxide was reported as 1 relative to the pure liquid standard state and independent of the cobalt content of slag up to the maximum of 19 %. In the work of Grimsey and Liu, the solubility of cobalt oxide in silica-saturated iron silicate slags (1.16 to 10.00 wt per) in equilibrium with cobalt-gold-iron alloys (1.10 to 6.52 wt per cobalt) and oxygen pressures of 10⁻⁹ and 10⁻¹⁰ atm has been investigated at 1573 K. The activity coefficient of cobalt oxide, γ_{CoO} has been calculated relative to pure solid cobalt oxide as standard. namely,

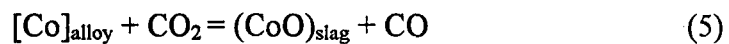
$$\gamma_{\text{CoO}} = 0.91 \pm 0.09 \quad (3)$$

and a relationship derived between weight percent cobalt in slag, Co (wt per), oxygen pressure, P_{O₂}, and activity of cobalt relative to liquid cobalt, a_{Co}, namely,

$$\text{Co (wt per)} = 1.32 \times 10^6 P_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{Co}} \pm \% 10 \quad (4)$$

In this study, the solubility of cobalt in alumina containing iron silicate slags (10 wt per alumina, 47 wt per total iron, 26 wt per silica) were equilibrated with cobalt-copper alloys (0.5 to 7 wt per cobalt) and oxygen pressures of 1.125x10⁻⁸, 2.396x10⁻⁹ and 4.536x10⁻¹⁰ atm. has been investigated at 1673 K.

When equilibrium is reached between a liquid Co-Cu alloy an iron silicate slag containing cobalt oxide, and a CO₂/CO gas that sets a specific oxygen pressure, the relevant equilibria are



where the brackets represent the metal and the parentheses represent the slag phase, respectively. Iron is also transferred from slag to alloy.

Co-Cu alloys and alumina containing fayalitic slags were prepared in an Tammann furnace at argon atmosphere, 1673 K about 1 hour. After that, 5 gr alloy and 5 gr slag were put into the alumina crucibles and held at 1673 K in a horizontal, MoSi₂ tube furnace and under a stream of purified and dried CO₂-CO gas, controlled at set ratios by flow meters and at a total flow of 600 cm³/min. The temperature was measured by an alumina-sheathed PtRh30/PtRh6 thermocouple placed directly beside the sample, while the oxygen pressure was monitored by a stabilized zirconium oxide solid electrolyte cell placed just beside the sample. After equilibration time (2 hours determined), the samples were quenched into water. Solidified slags were analyzed for Co, Fe, Cu, SiO₂ and Al₂O₃ and alloys were analyzed for Co, Fe, Cu.

The activity coefficient of cobalt oxide in the slag was calculated from the equilibrium



where the equilibrium constant K is 4.570×10^3 at 1673 K for the metal-slag-gas equilibrium,

$$\gamma_{\text{CoO}} = (4.57 \times 10^3 \times P_{\text{O}_2}^{1/2} \times a_{\text{Co}}) / X_{\text{CoO}} \quad (8)$$

where γ_{CoO} is the activity coefficient of cobalt oxide in slag relative to pure solid CoO, X_{CoO} is the mole fraction of cobalt oxide in slag, P_{O_2} is the oxygen pressure in atmospheres, and a_{Co} is the activity of cobalt in the alloy relative to pure liquid cobalt. The oxygen pressure was calculated from the CO₂/CO ratio in the gas through the equilibrium constant was taken as at 4.250×10^{-8} at 1673 K

The calculation of cobalt activity for Co-Cu was calculated from

$$\ln \gamma_{\text{Co (Cu-Co)}} = (4221/T) X_{\text{Cu}}^2 \quad (1383-1768 \text{ K}) \quad (9)$$

Where $\gamma_{\text{Co (Cu-Co)}}$, activity coefficient of cobalt, T , temperature, X_{Cu} mol fraction of copper.

If cobalt metal was present in slag in addition to oxide, then a plot of Co (pct)/ a_{Co} vs PCO_2/PCO will not pass through the origin. In this work, there were an agreement with previous studies that cobalt at slag was totally as CoO form.

In this study, the activity coefficient of cobalt oxide relative to pure solid cobalt oxide was calculated and listed along with data associated with the calculation. The activity coefficient is plotted against mole fraction of cobalt oxide. The activity coefficient appears to decrease slightly with an increase in mole fraction of cobalt oxide,

$$\gamma_{\text{CoO}} = -12.277 X_{\text{CoO}} + 3.11 \quad (10)$$

but the effect was not significant statistically, and the data were described by the mean value:

$$\gamma_{\text{CoO}} = 2.83 \pm 0.283 \quad (11)$$

where the error was calculated at the 90 pct confidence level.

Since Co (wt pct) in slag is approximately proportional to X_{CoO} , a substitution of previous equations with rearrangement shows that a plot of Co (wt pct) vs PO_2 should be linear through the origin. The plot is shown that the line drawn on the diagram was obtained by regression; namely,

$$(\% \text{Co}) = 0.1167 \times PO_2^{1/2} \cdot a_{\text{Co}} \times 10^6 \quad (12)$$

This equation quantifies the increase in solubility of cobalt that occurs in slag with either an increase in oxygen pressure or cobalt activity in the system.

A study of the solubility of cobalt in alumina containing iron silicate slags at 1673 K in contact with liquid Cu-Co alloys at oxygen pressures of 1.125×10^{-8} , 2.396×10^{-9} and 4.536×10^{-10} atm. showed that:

(I) The activity coefficient of cobalt oxide was constant and independent of cobalt oxide content up to 4.28 pct in slag. (II) The activity coefficient for cobalt oxide as measured here is significantly higher than as calculated from other studies because of higher temperature. (III) The solubility of cobalt increased in slag with both an increase in the oxygen pressure and/or activity of cobalt in the system but decreased with increase in temperature.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Kobalt metali periyodik tabloda atom numarası 27 olan bir geçiş elementidir ve en çok bulunan elementler arasında 30. sırada yer alarak, yer kabuğunun % 0.0025'ini oluşturmaktadır. Kobalt, arsenat, sülfür ve oksit mineralleri halinde, nikel, demir, gümüş, bizmut, bakır, manganez, antimon ve çinko cevherleriyle birlikte bulunmaktadır [1]. Kobalt M.Ö. 2000'li yıllarda mısırlı zanaatçılar tarafından renklendirici olarak kullanılmıştır. Kobalt ile renklendirilmiş lacivert lazulit taşı mısırlılar ile asurlular arasında bir ticari unsur olmuştur. Roma İmparatorluğu devrinde kobalt bileşikleri yer kaplama sırları ve cam eşyalar için renklendirici olarak kullanılmıştır. Kobalt bileşiklerinin esas kullanımı camlarda, çanak ve çömleklerde renklendirici olarak Ming hanedanı zamanında ülkesine "Muhammed Mavisi" olarak ithal edilen Çin'de olmuştur. Kobalt madenciliğinin antik çağdaki teknikleri ve kobalt bileşiklerinin kullanımı orta çağda unutulmuştur. Bununla birlikte 16. yüzyılda Alman minerolojist Georgius Agricola'nın çalışmalarıyla madencilik teknikleri çok çabuk yayılmıştır. O zamanlar kobalt "smalt" veya "zaffre" olarak bilinen oksitlerden sağlanırken, daha sonraları sülfürlü cevherdeki kobalt arsenatın kavrulmasıyla kobalt oksit elde edilmiştir. Aynı zamanda kobaltın camlara mavi renk verdiği tekrar keşfedilmiştir. Metalik kobaltın keşfi 1735 yılında İsveçli bilim adamı Brandt tarafından, bir element olarak tanıtılması ise Bergman tarafından 1780 yılında olmuştur [2,3].

Günümüzde kobalt ve kobalt bileşikleri dar bir kullanım alanından sıyrılarak renklendirici olarak camlarda, çömlekçilikte ve yer kaplamalarında, kurutucu olarak boyalarda ve verniklerde, hayvan ve insan besinlerinde, elektrolitik kaplama malzemelerinde, yüksek-sıcaklık alaşımlarında, yüksek hız takım çeliklerinde, manyetik alaşımlarda, protez alaşımlarında ve radyolojide kullanılmaktadır. Kobalt ayrıca hidrokarbon rafinasyonunda katalizör olarak ısıtma yakıtlarının sentezinde kullanılmaktadır [2,3]. Tekrar şarj edilebilir pillerde kullanılan kobaltın tüketimi dizüstü bilgisayarlarında ve cep telefonlarındaki artış nedeniyle çok artmıştır [4].

Kobaltın yaptığı Co-Cr, Co-Fe, Co-Ta, Co-Mo, Co-Ti, Co-V ve Co-W gibi ikili alaşımlarının çoğu yüksek sıcaklık alaşımlarıdır. Süper alaşımlar olarak bilinen ve yüksek mukavemet / yüksek sıcaklık koşullarına dayanıklı zengin nikel matrisli malzemelerde nikel yerine bazı durumlarda kobalt kullanılmaktadır. Bu alaşımlar uçak motorlarında turbo-supersarjını arttırmak için geliştirilmiş fakat daha sonra buhar türbinlerinde ve gaz türbinlerinde de kullanım alanı bulmuştur. X-40, X-45 ve Haynes-Stellite 31 alaşımı gibi kobalt esaslı süper alaşımların sülfürizasyona karşı yüksek dayanımı; bunun yanı sıra mikroyapı stabilitesinin fazla oluşu ve yüksek sıcaklık servis koşullarında dayanıklı olması kullanım nedenleridir. Kobalt, 1121 °C'ye (metaller ve alaşımlar arasında bilinen en yüksek Curie Noktası) kadar ferromanyetiktir. Jeneratörler, motorlar ve statik transformatörlerde kullanılan bazı parçaların uygulanan manyetik alan kaldırıldığı zaman bile manyetizmasını yitirmemesi için yumuşak manyetik alaşım malzemesi olarak Fe-Ni-Co veya Fe-Co-V kombinasyonları kullanılmaktadır. Kobalt katkılı kalıcı manyetik alaşımların bir çok çeşidi mevcuttur. Bunlar, çökelme sertleştirilmiş alaşımlar, su verilmiş çelikler, soğuk işlenmiş çelikler ve tek fazlı toz magnetlerdir. Kobalt katkılı manyetik malzemelerin karakteristik özelliği yüksek sıcaklıklarda dayanıklılığı, ayrıca oda sıcaklığında büyük kuvvetlere maruz kaldığında bile manyetik özelliğini koruyabilmesidir. Kobalt katkılı manyetik alaşımların tipik örnekleri Sm-Co'a ilaveten, Fe-Co-Mo, Fe-Ni-Al-Co, Fe-Ni-Cu-Co, Co-Pt ve Fe-Ni-Co-Mn alaşımlarıdır. En fazla kullanılan bileşik ise SmCo_5 ' dir [5]. Kobalt metali, molibden ve tungstene ilave edilerek yüksek hız kesici takımlarının yüksek sıcaklıklarda bile sert kalması sağlanmaktadır. Ancak kobaltın katkısı sıklıkla takımın termal şoka ve titreşime daha duyarlı olmasına neden olmaktadır. Kobalt, W-Cr sıcak işlenmiş takım çeliklerine ilave edilerek yüksek sıcaklıklarda alaşımın sertlik ve mukavemetini arttırmaktadır. Kobalt sinterlenmiş tungsten karbürde yapıştırma görevi görmektedir. Bu uygulamada kobalt nemlendirme görevini üstlenerek karbür parçalarını birbirlerine sıkıca bağlamaktadır. Co-Cr-W alaşımları aşınma dayanımına ihtiyaç duyulan yerlerde kullanılır. Co-Cr alaşımlarının yüksek korozyon dayanımı dolayısıyla uçak endüstrisinde kullanılır. Günümüzde kobalt kullanım alanları Tablo 1.1 'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Kobaltın kullanım alanları [4,6].

Kullanım Alanı	Üretim Yüzdesi	Durumu
Süper Alaşımlar	% 26	Artmakta
Yüksek sıcaklık alaşımlar	% 7	Az artmakta
Sert Malzeme ve Karbürler	% 14	Artmakta
Magnetler	% 9	Durağan
Diğer	% 13	Durağan
Katalizörler	% 10	Artmakta
Pigmentler	% 9	Durağan
Piller	% 12	Çok Artmakta

Kobaltın neredeyse tümü ya nikel ya da bakır madenciliğinde yan ürün olarak üretilmektedir ve ayrıca bir kobalt madenciliği yapılmamaktadır. Günümüzde, dünya kobalt üretiminin yarısından fazlası Zambiya ve Zaire'deki bakır madencilik ve rafinasyon endüstrisinde yan ürün olarak üretilmektedir. Kobalt üretiminde önemli diğer ülkeler bu metali nikel madencilik ve/veya rafinasyonunda yan ürün olarak elde etmektedirler. Bu yüzden kobalt üretimi büyük miktarda bakır ve nikel üretimine bağlıdır. 1990'lı yılların başından itibaren Zaire ve Zambiya'daki üretim problemleri yüzünden kobalt piyasası son yıllarda zor durumda kalmıştır. Dünya kobalt madenciliğinde üretim 1990'dan beri % 30 düşmüştür. Kanada firmaları ortaklaşa birincil maden üretiminin % 35'ine sahip duruma gelmişlerdir. Kobaltın düşük miktardaki üretimi birincil metal ekonomisini önemli derecede değiştirmektedir. Kobalt piyasasındaki canlılığı anlamak için nikel ve bakır piyasasını incelemek gerekir. Nikel piyasası Kanada'daki Newfoundland Voiseys körfezinde 1995 senesinde geniş nikel-bakır-kobalt cevher yataklarının bulunmasıyla büyük ölçüde canlanmıştır. "Zambia Consolidated Copper Mines" (ZCCM) firması şu anda bakır-kobalt madenciliği üretimini 2000'li yılların ötesine aynı seviyede tutabilmesi için şu anda yürüttüğü "Derin Konkola Projesi"ni geliştirmesi gerekmektedir [6].

14 Mayıs 1999 tarihli dünya metal fiyatlarında % 99.8'lik katodik kobalt 34392 \$/ton, bakır 1534 \$/ton, nikel ise 5525 \$/ton'dur.

Ülkemizde Doğu karadeniz bölgesinde bakır, çinko, kurşun kompleks yatakları, Murgul Çakmakaya bakır cevheri, Batı karadeniz bölgesinde de eski bakır izabe curufları yanında Küre cevheri adıyla anılan piritik bakır yatakları bulunmaktadır. Bakır üretiminde diğer cevher kaynaklarımızda Ergani-Maden'dedir (Elazığ). Bu

yataklardan Küre ve Ergani'deki cevherlerimizin kobalt içerdiği öteden beri bilinmektedir. Halen bu yataklarımızın mevcut kullanılmış eski curuflar hariç, 35.000 ton civarında kobalt rezervine sahip olduğu tahmin edilmektedir [7]. Bakır cevherlerindeki kobalt, bakır cevherlerinin hazırlanmasında bakır konsantresine, pirit konsantresine ve artığa karışmaktadır. Bakır izabesine karışan kobalt ise curufla açık araziye atılmaktadır. Samsundaki Karadeniz Bakır işletmesinde Küre cevheri önceleri Murgul Konsantresi, zaman zaman yurt dışından ithal edilen konsanteyle harman edilerek verilmekteydi. Günümüzde ise küre cevheri (% 0.2 Co) konsantre edilerek % 9 Cu tenöründe harmanlanarak fırına verilmektedir (% 0.09 Co) [8]. Buna karşılık yakın zamanda kapanan Ergani Bakır İşletmelerinde % 16 Cu içeren bakır konsantresinde bulunan % 0.25 tenöründeki Co reverber curufunda % 0.2 tenöründe kalmakta, konverter curufunda ise % 0.8-1 aralığına kadar yükselebilmekteydi.

Metal dışı proseslerinde curuftaki metal kayıpları günümüz metalurjistleri için ilgi odağıdır. Özellikle günümüz cevherlerinin metal konsantrasyonlarının azalması ve büyük miktarlarda biriken curuf yığınları buna nedendir. Bakır curuflarındaki kobalt kayıplarının üretim aşamasında azaltılması, ayrıca üretim sonrası oluşan curuflardan kobaltın kazanımı için bu metalin özelliklerinin ve yapısının, fayalitik curuflarla olan davranışlarının bilinmesi gereklidir.

Ülkemizde bakır curuflarından kobalt kazanmak üzere pilot çapta denemeler yapılmış olmasına rağmen henüz üretim yapan bir tesis mevcut değildir. Pirometalurjik işlemlerin uygulandığı elektrik ark fırınında gerçekleşen redükleyici ergitme işlemlerinde prosesin çok karışık redüksiyon mekanizmaları içerdiği literatürde belirtilmektedir.

Özellikle kobaltın Fe-Co-Cu-S alaşımı ile alumina içeren fayalitik curuf arasındaki dağılımına etki eden parametreler ne ulusal ne de uluslararası alanda yeterli değildir. Bu çalışmada bilimsel araştırmalara temel oluşturabilmek için farklı miktarlarda kobalt içeren bakır alaşımlarının alumina içeren fayalitik curuflarla belli atmosfer ve sıcaklık koşullarında dengeye getirilerek kobalt oksidin curufta çözünme mekanizması araştırılmıştır. Bu çözünme mekanizması kobaltın hem alaşımdaki hem de curuftaki aktivite katsayıları ve aktivite değerlerinin ölçülmesiyle belirlenmiştir.

2. TEORİK İNCELEME

2.1. Kobaltın Bakır Üretimindeki Davranışı

Bakırın pirometalurjik üretimi sırasında uzaklaştırılması gereken kobalt, nikel, çinko, kurşun, selen, tellür v.b. gibi safsızlıkları içeren kompleks cevherler gittikçe artan bir önem kazanmaktadır. Bu yüzden bakır üretiminde, bir taraftan bakırı kazanırken, yukarıdaki safsızlıkların da davranışı, kazanabilme imkanları önemli bir konu olmaktadır.

Safsızlıkların bakır üretimi içindeki davranışında bakırın seçilen üretim tipi ve bu üretim koşulları önemli bir rol oynamaktadır. Bakır üretimi günümüzde konvansiyonel ve modern proseslerde mat tipi ve bakır tipi olmak üzere iki şekilde üretilmektedir. Bu sebeple safsızlıkların davranışı her iki tip için ayrı ayrı araştırılmalıdır. Ayrıca bakır curuflarındaki değerli metallerin kazanımı için curufların temizleme yöntemleri de araştırılmalıdır.

2.1.1. Mat Tipine Göre Bakır Üretiminde Kobaltın Davranışı

Mat tipine göre bakır üretimi mat ergitmesi, mat konvertisajı, ateşte rafinasyon olmak üzere üç kademeli bir işlemdir. Tüm prosesteki kobaltın davranışı, her kademedeki davranışları hesaplanarak saptanabilir.

2.1.2. Mat Ergitmesi

Bu kademe, sülfürlü konsantrede bulunan bakırın mat fazı içinde toplanmasını hedefleyen bir çalışma şeklidir. Mat tipine göre bakır üretiminin teknolojisine ve ekonomisine etki eden en önemli büyüklük mat tenörüdür. Mat tenörünün seçimi, uygulanan teknolojisine, konsantre bileşimine, oksitlerin bulunuşuna, yakıt ve bakır fiyatlarına bağlı olan çok kritik bir değerdir. Mat tenörünün yükseltilmesi oksijen potansiyelinin yükseltilmesi anlamına gelmektedir. Kobaltın bu kademedeki mat ve curuf fazları arasında dağılımı sağlayan reaksiyon,

$$[MeS]_{mat} + (FeO)_{curuf} = (MeO)_{curuf} + [FeS]_{mat} \quad (2.1)$$

şeklindedir. Burada Me, empürite metalleri ifade etmektedir ve hesaplamalarda bu empüritelerin curufta oksit, matta sülfür halinde olduğu kabul edilmektedir. Yukarıdaki reaksiyondan görülebileceği gibi kobaltın mata veya curufa geçişi mat tenörünün (sistemin oksijen potansiyelinin) bir fonksiyonudur. Mat tenörünün azalması (2.1) nolu reaksiyonun sola yönelmesi ile sonuçlandığından kobaltın daha çok matta birikmesi beklenmelidir. Mat tenörünün artması ise kobaltın curufa geçmesi ile eş anlamlı olmaktadır. Kobaltın, mat ve curuf fazları arasında ağırlık yüzdelerinin oranı şeklinde tarif edilen dağılım katsayısı

$$L_{Me}^{mt/c} = \frac{[\%Me]}{(\%Me)} \quad (2.2)$$

teorik olarak (2.1) nolu reaksiyonun mat/curuf fazları arasındaki eğilimlerini gösteren ve termodinamik olarak hesaplanabilen bir katsayıdır.

$$K_I = \frac{a_{MeO} \cdot a_{FeS}}{a_{MeS} \cdot a_{FeO}} \quad (2.3)$$

Denge sabitinden ve MeO, MeS, FeO, FeS bileşiklerinin ölçülmüş aktivite katsayılarından faydalanılarak hesaplamak mümkündür [9,10].

(2.3) nolu eşitlikteki FeS aktivitesi mat tenörü cinsinden yazılarak kobaltın dağılım katsayısını ($L_{Co}^{mt/c}$) mat tenörünün fonksiyonu olarak ifade etmek mümkün olabilmektedir. Mat tenörünün artması ile kobaltın dağılım katsayısı küçülmektedir. Bunun anlamı (2.1) nolu reaksiyonun sağa yöneldiği ve mat tenörünün artırılması ile daha fazla curufa geçtiği şeklindedir. Bu sebeple bilhassa yüksek mat tenörü ile (% 50 Cu) çalışan modern teknolojilerde kobaltın curufa birikmesi beklenmelidir.

2.1.3. Mat Konvertisajı

Bakır matının blister bakır haline dönüşümünü kapsayan bu kademe uygulamada curufa çalışma ve bakıra çalışma olarak iki aşamalıdır. Bu sebeple konversitaj kademesinde kobaltın davranışı her kademe için belirlenmelidir.

Curufa çalışma kademesi mattaki FeS'leri tercihli olarak FeO ve Fe₃O₄'e oksitlendiği kademedir. Bu kademe matta sürekli olarak mat tenörünün artması ve sonuçta beyaz mat bileşiminin ulaşılması ile bitmektedir. Bu kademe hala (2.1) nolu reaksiyon kobaltın curuf ve mat arasındaki dağılımını kontrol eden reaksiyondur. Curufa çalışma kademesinin sonlarına doğru dağılım katsayısı düşmekte beyaz mat için 0.005 değerine ulaşmaktadır [11]. Diğer bir deyişle, düşük mat tenörüne göre curuftaki kobalt, beyaz mat ile birarada bulunan curuflarınkinden 10⁴ misli daha fazladır. Bunun anlamı kobaltın konvertisaj kademesinde tamamen curufa geçtiğidir. Standart serbest enerji değişimlerinden de anlaşılaacağı üzere metallerin oksitleşme potanyelleri sıralaması demir, kobalt, nikel, en son olarak da bakır şeklindedir.

Bakıra çalışma kademesi ise beyaz matın oksitlenerek blister bakıra dönüştüğü kademedir. Bu kademedede curuf oluşturulmadığı için curufa çalışma kademesinden kalan kobalt blister bakıra geçmektedir.

2.1.4. Ateşte Rafinasyon

Bakırın pirometalurjik rafinasyonu genel olarak metal içersindeki empuritelerin tercihli olarak oksitlenip curufa geçmesine dayanır. Bu gibi olası kimyasal termodinamik olayların önceden bilinmesi için metal ve oksit fazlar arasındaki dağılımların bilinmesi gerekir. Sıvı durumdaki bakırın rafinasyonu oksijen afinitesi bakırdan daha fazla olan elementlerin oksitlenip curufa çıkarılmasına dayanır. Curufa geçen elementler arasında kobalt oksit, nikel ve demir oksitler arasında yer alır [12].

Blister bakırda bulunan empuriteleri oksitleyici bir işlemle uzaklaştırılmasını kapsayan rafinasyon işleminde kobaltın curufa geçişi



reaksiyonu ile belirlenmektedir [12,13]. 1523 K için yapılan hesaplamalarda metal-curuf arasındaki kobalt dağılım katsayısı

$$\frac{[\%Co]_{Cu}}{(\%Co)_{curuf}} = 2.5 \times 10^{-3} \quad (2.5)$$

gibi çok küçük bir değer olarak bulunmuştur.

Bu değerin bu kadar ufak olması, rafinasyon sırasında blister bakırda az miktadaki kobaltında rafinasyon curufuna karıştığını kanıtlamaktadır. Sonuç olarak, anot bakırında rafinasyon elektrolitine karışabilecek kobalt kalmamaktadır.

2.2. Curuf Temizleme Yöntemlerinin Kobalt Kazanımı Açısından Değerlendirilmesi

Demir dışı bakır üretim curufları çok fazla miktarda değerli metalleri içersinde barındırır. Bunlardan bazıları kobalt, nikel ve bakırın metalik, sülfürlü ve oksitli halde curufta çözünmüş bileşikleridir. Bu curuflar bakır ve nikel üretim fırınlarının ve konverterlerinin yıllarca çalışmasıyla büyük miktarlara ulaşmıştır. Curuflar genellikle yavaş soğutma, öğütme ve flatasyona tabii tutulurlar. Bu yöntem curuftaki metalin sülfürlü bileşik ve metalik halde olduğu zaman tatminkardır, ancak oksidik form için uygun değildir. Oksitli yapıdaki nikel içeren curufların özellikle de kobalt içeren curufların elektrik ark fırınlarında işlenmesi gereklidir [14].

Klasik curuf temizleme fırınlarının çoğu yerçekimi mekanizmasına dayalı çalışır. Bu sayede sülfürlü ve metalik damlacıklar çekilerek toplanır. Bazen bir miktar mat curufa katılarak mat damlacıklarının birleşerek büyümesi sağlanır. Bununla birlikte koşullar kobaltın çoğunun geri kazanımı için uygun olmamaktadır. Kobaltın kazanımı bazen % 20'nin altında olmaktadır. Curuftaki metallerin en etkili kazanım yöntemi, metalin ortamda oksitli halde olması durumunda bir redükleyici (karbon gibi) kullanılarak redükleyici ergitme yapılmasıdır [14].

Curuf temizleme proseslerinin amacı kobalt, nikel, ve bakır gibi değerli metallerin kazanımının mümkün olan en az demir içeriğiyle en yüksek mertebeye çıkartılmasıdır. Aksi taktirde fazla metalik demirin varlığı mat veya alaşımın sonraki değerli metallerin ayrımı için gerekli hidrometalurjik çalışmaların pahalıya mal olmasına ve fazla miktarda demir artığına neden olmaktadır. Ayrıca, kobalt ve demirin redüksiyon davranışının benzerliği nedeniyle demirin, nikel ve bakırdan ayrılması sırasında kaçınılmaz olarak bazı kobalt kayıplarına neden olmaktadır [14].

Mintek, 1988 yılından beri DC ark fırını teknolojisi kullanarak curuflardan kobalt, nikel ve bakır oksitleri, demiri mümkün olduğunca curufta oksit formunda tutarak karbotermik yöntemle redükleyerek geri kazanımına çalışmaktadır [14].

Pirometalurjik bakır üretiminin en önemli kriterlerinden biri atılabilir kalitede curuf üretimidir. Böyle bir curuf % 1'in altında bakır içermelidir. Aksi halde muhakkak bakırı kazanmak üzere değerlendirme işlemine tabii tutulmalıdır. Geleneksel teknolojiye (reverber fırını, elektrik fırını) mat üretimi düşük tenörlerde ve sakin koşullarda yapıldığından curufta her zaman % 1'in altında bakır olmaktadır. Modern yöntemlerde ise ister mat tipine ister bakır tipine göre olsun (outkumpu, noranda) yüksek mat tenörü ile çalışılması ve dinamik çalışma ortamı curuf içinde bakır kayıplarını her zaman % 1'in üzerinde olması ile sonuçlanmaktadır. Konvertisajda curufa çalışma kademesinde üretilen curuf % 1'in üzerinde bakır içermektedir. Tablo 2.1'de bazı bakır ergitme işlemlerinin sınıflandırması gösterilmektedir [15].

Tablo 2.1. Bazı bakır ergitme proseslerinin sınıflandırılması [15].

No:	1	2	3	4	5	6																									
Proses	Mat ergitmesi, 1.Konvertisajı (oksidasyon)	Redükleyici Mat Ergitmesi, Curuf Temizleme	Direk Bakır Üretimi	Mitsubishi Konvertisajı	Hurda, Kara Bakır Ergitmesi	Rafinasyon																									
Curuf Bileşimi	Cu-Fe-S-O-SiO ₂	Cu-Fe-S-O-SiO ₂	Cu-Fe-S-O-SiO ₂	Cu-Fe-O-CaO	Cu-Fe-O-SiO ₂	Cu-Fe-O																									
Fazlar	<table><tr><td>Gaz</td><td rowspan="3">0.2~1 Cu ~60 FeO 30~70 Cu 40~5 Fe 5~0.2 O</td></tr><tr><td>Curuf</td></tr><tr><td>Mat</td></tr></table>	Gaz	0.2~1 Cu ~60 FeO 30~70 Cu 40~5 Fe 5~0.2 O	Curuf	Mat	<table><tr><td>Gaz</td><td rowspan="3"></td></tr><tr><td>Curuf</td></tr><tr><td>Mat</td></tr></table>	Gaz		Curuf	Mat	<table><tr><td>Gaz</td><td rowspan="4">6~7 Cu ~60 FeO_x 80 Cu 0.5O 99Cu 1 S</td></tr><tr><td>Curuf</td></tr><tr><td>B.Mat</td></tr><tr><td>Bakır</td></tr></table>	Gaz	6~7 Cu ~60 FeO _x 80 Cu 0.5O 99Cu 1 S	Curuf	B.Mat	Bakır	<table><tr><td>Gaz</td><td rowspan="3">~10 Cu 65 Fe₃O₄ 99 Cu 0.1 S</td></tr><tr><td>Ferritik Curuf</td></tr><tr><td>Mat</td></tr></table>	Gaz	~10 Cu 65 Fe ₃ O ₄ 99 Cu 0.1 S	Ferritik Curuf	Mat	<table><tr><td>Gaz</td><td rowspan="3"></td></tr><tr><td>Curuf</td></tr><tr><td>Mat</td></tr></table>	Gaz		Curuf	Mat	<table><tr><td>Gaz</td><td rowspan="3">Fe₃O₄-Cu₂O</td></tr><tr><td>Curuf</td></tr><tr><td>Mat</td></tr></table>	Gaz	Fe ₃ O ₄ -Cu ₂ O	Curuf	Mat
Gaz	0.2~1 Cu ~60 FeO 30~70 Cu 40~5 Fe 5~0.2 O																														
Curuf																															
Mat																															
Gaz																															
Curuf																															
Mat																															
Gaz	6~7 Cu ~60 FeO _x 80 Cu 0.5O 99Cu 1 S																														
Curuf																															
B.Mat																															
Bakır																															
Gaz	~10 Cu 65 Fe ₃ O ₄ 99 Cu 0.1 S																														
Ferritik Curuf																															
Mat																															
Gaz																															
Curuf																															
Mat																															
Gaz	Fe ₃ O ₄ -Cu ₂ O																														
Curuf																															
Mat																															
1300°C deki P _{O2}	10 ⁻⁸	10 ⁻¹¹	~10 ⁻⁶	10 ^{-5.5}	10 ⁻⁹ ~10 ⁻⁶	10 ⁻⁶ ~10 ^{-4.5}																									

Sonuç olarak modern teknolojilerden üretilen curuflar ve konverter curufları işlenmesi gerekli artıklar olmaktadır. Günümüzde bu tip curuflar; curuf öğütme ve flotasyon, elektrik fırınında ergitme şeklinde olmak üzere çeşitli şekillerde işlenebilmektedir. Curuf flotasyonunda bakır cevherinde olduğu gibi curuftaki bakırın yüzdürülmesine çalışılmaktadır. Bakır bir konsantre içinde toplanırken bileşiminde bakırın % 0.5'in altına düştüğü bir artık üretilmektedir. Konsantre ergitme kademesine gönderilmektedir.

Konvertör curufları yukarıda bahsedilen curuflar gibi EAF'nında kokla redüklenerek alaşım veya düşük kükürt içeren Cu, Ni, Co, ve Fe matı elde edilebilmektedir. Kükürdün ilavesi nikel veya bakır konsantreleri şeklinde veya pirotit veya pirit

katkısıyla gerçekleştirilerek, matın daha düşük ergime sıcaklığında, EAF'ndan kolaylıkla uzaklaştırılmasını sağlar. Tipik olarak, konvertör curuflarında kobalt metali cevhere bağlı olarak % 0.3 ila 3 arasında bulunur. Bu curuflar redükleme işlemine tabii tutularak içersindeki kobalt miktarı % 0.2' ye kadar düşürülebilir. EAF'da kobalt kazanımı redüktan ilavesiyle artar fakat demir redüksiyonu da aynı zamanda artar ve yüksek kobalt kazanımı genellikle yüksek demir matı veya alaşımı şeklinde olur. Bundan sonra mat veya alaşım işlenmelidir. Bu işlem genellikle kobalt kazanımı için hidrometalurjiktir [16].

Bu çalışmalara örnek olarak yüksek kobalt içerikli Ergani bakır curufu, 1673 K de redükleyici olarak kok tozu ve demir ilavesiyle redüklenmiştir. Kobaltın alaşımda kazanılma veriminin bu ilavelerle arttığı görülmüş ve alaşımda demir konsantrasyonunun fonksiyonu olarak metal curuf arasındaki dağılım katsayısı:

$$L_{Co}^{Me/c} = 0.012 [Ağ.\% Fe] + 0.58 \quad (2.6)$$

şeklinde hesaplanmıştır. Bu eşitliğe göre alaşımda demir konsantrasyonunun artması dağılım katsayısının büyümesine sebep olmuş; bu ise daha fazla kobaltın metale geçtiğini göstermiştir. Alaşımdaki ağırlıkça % Fe ise redüksiyon koşullarına bağlı olarak curuftan redüklenen demir miktarı ile belirlenmiştir [17].

Konvertör curufları geleneksel teknolojilerde curufun ergitme kademesine geri sirkülasyonu, modern teknolojilerde ise curuf temizleme kademesine gönderilerek bakır kazanma probleminin çözümü sağlanmaktadır.

Bakır konsantresinde kobalt bulunması durumunda mat ergitme ve mat konvertisajı kademelerinde büyük oranda kobaltın curufa geçmesi eğilimi nedeniyle curuf temizleme işlemlerinin ve konvertör curufu geri sirkülasyonunun önemi bu metal açısından artmaktadır [18].

Curuftaki kobaltın mikroprop analizleri kobaltın daha çok demirce zengin fazlarda konsantre olduğunu göstermiştir. Diğer bir inceleme de konvertör curuflarında mevcut kobaltın % 26'sının mat parçacıkları şeklinde, curufta mekanik olarak hapsediğini, kalan % 74 'ünün ya manyetitte ya da fayalitte $CoFe_2O_4$, CoO ve Co_2SiO_4 kimyasal bileşikler şeklinde çözüldüğünü ortaya çıkarmıştır [19,20]. Tablo 2.2'de kobaltın konverter curuflarındaki fizikokimyasal kayıplarını göstermektedir

Tablo 2.2. Kobaltın curufun ana bileşenleri arasında dağılımı [20].

Analiz Yöntemi	% Co İçeriği		
	Manyetit	Cam	Fayalit
Kimyasal	31.7-36.1	23.75-25.2	24.3-27.15
X-Işını	34.7-39	21.6	22.1-26.25

Bu bileşimdeki konverter curuflarında flotasyon işlemi uygulandığında sadece mattan konverter curufuna taşınmış ve hapsolmuş sülfürlü bileşikler flotasyon konsantresine geçerek manyetit ve fayalit artıktaki toplanmıştır. Rokana konverter curufları üzerinde yapılan flotasyon testleri kobaltın flotasyon konsantre ve artığının dağıldığını ancak hiçbir üründe zenginleşmediğini göstermiştir. Benzer şekilde manyetik ayırma işlemi uygulandığında da sonuçlar tatminkar olmamıştır. Çünkü manyetik bakımından zengin konsantre, sülfürlü inklüzyonları ve fayalit içeren manyetik olmayan artık arasında kobalt zenginleşmeden dağılmıştır. Benzer olarak reverber curufu ile yapılan flotasyon testlerinde de arzu edilir bir zenginleşmeye ulaşılmamıştır [21]. Bu durum manyetit, fayalit, silikat ve sülfürlü inklüzyonlardaki kobalt bağlarını parçalamadan ayrı bir fazda kobaltın zenginleştirebilmenin imkansız olduğunu ortaya koymaktadır. Bu yüzden konverter curuflarından kobaltın kazanılabilmesi için metali curuftan kimyasal olarak serbestleştiren pirometalurjik ve hidrometalurjik işlemlerin kullanılması kaçınılmaz olmaktadır.

Yukardaki bilgilere dayanarak bakır curuflarından kobalt kazanımının iki temel kademedен oluşacağı anlaşılmaktadır. Bunlardan birincisi; curuftaki kobaltı manyetit, fayalit veya sülfürlü inklüzyonlar gibi bileşiklerinden bağlarını kopararak bir alaşım içine alınmasını sağlayan yüksek sıcaklık gerektiren pirometalurjik işlem kademesidir. İkinci kademe ise, bu alaşımın hidrometalurjik olarak çözümlendirilmesidir. Pirometalurjik işlemde amaç bakır izabe curufunun içinde yer alan kıymetli ve işlenebilecek seviyedeki metalleri bir alaşımda toplamaktır.

3. TERMODİNAMİK İNCELEME

3.1. Cu-Co-Fe-S-O-Al₂O₃-SiO₂ Sisteminin Termodinamik İncelemesi

Kobaltın bakır üretimi ve/veya bakır curuflarından kazanımı esnasındaki davranışı Cu-Co-Fe-S-O-Al₂O₃-SiO₂ sistemi içerisinde incelenmelidir.

Curuf oluşturma ana amacı temasta olduğu metalik fazdaki istenmeyen bileşikler bünyesinde toplaması ve metalik fazı saflaşmasına yardımcı olmasıdır. Curuftaki empüritenin aktivitesi düşük olduğu şartlarda, bu curufun kabul edeceği empürite miktarı da artmaktadır.

Bu tercihli oksidasyon prosesi aşağıda verilen (3.1) nolu denge sabitiyle açıklanabilir.

$$K = a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}} \cdot a_{\text{O}} \quad (3.1)$$

Burada K; denge sabiti, a; aktivite katsayısıdır.

Örneğin demirin bakır eriyiğinden FeO olarak curufa geçmesi sabit oksidasyon potansiyelinde (3.2) nolu bağıntı ile gösterilebilir.



Rafinasyon prosesinde bazik karakterli FeO ile asidik curuf kullanılarak (FeO ve SiO₂ miktarına bağlı olarak) bir seri silikat oluşacaktır. Bu örnek olarak



verilebilir.

Bağımsız FeO miktarı curuftaki SiO₂ ile reaksiyona girerek azalır, böylelikle curuftaki FeO aktivitesi düşer.

Van't Hoff izotermi kullanılarak da aynı sonuçları bulmak mümkündür [22].

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(a_{FeO}/a_{Fe} \cdot a_O) \quad (3.4)$$

Sabit oksijen aktivitesinde, curuftaki demir oksidin aktivitesini düşürerek $a_{FeO}/a_{Fe} \cdot a_O$ oranının birden küçük olmasına ve rafinasyon için ΔG 'nin daha negatif bir değere sahip olmasına neden olur. Bunun sonucu olarak da (3.2) nolu reaksiyonun soldan sağa hareketi daha güçlü ihtimaldir.

Curuf bileşimi rafinasyon prosesinin kinetiğine yardımcı olmak için sıvı durumda yeterli akışkanlıkta olmalı ve fırından kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Sıcaklığın yükseltilmesi akışkanlığı arttırmasına rağmen yüksek yakıt sarfiyatını ve işlem ekonomisini arttırmaktadır.

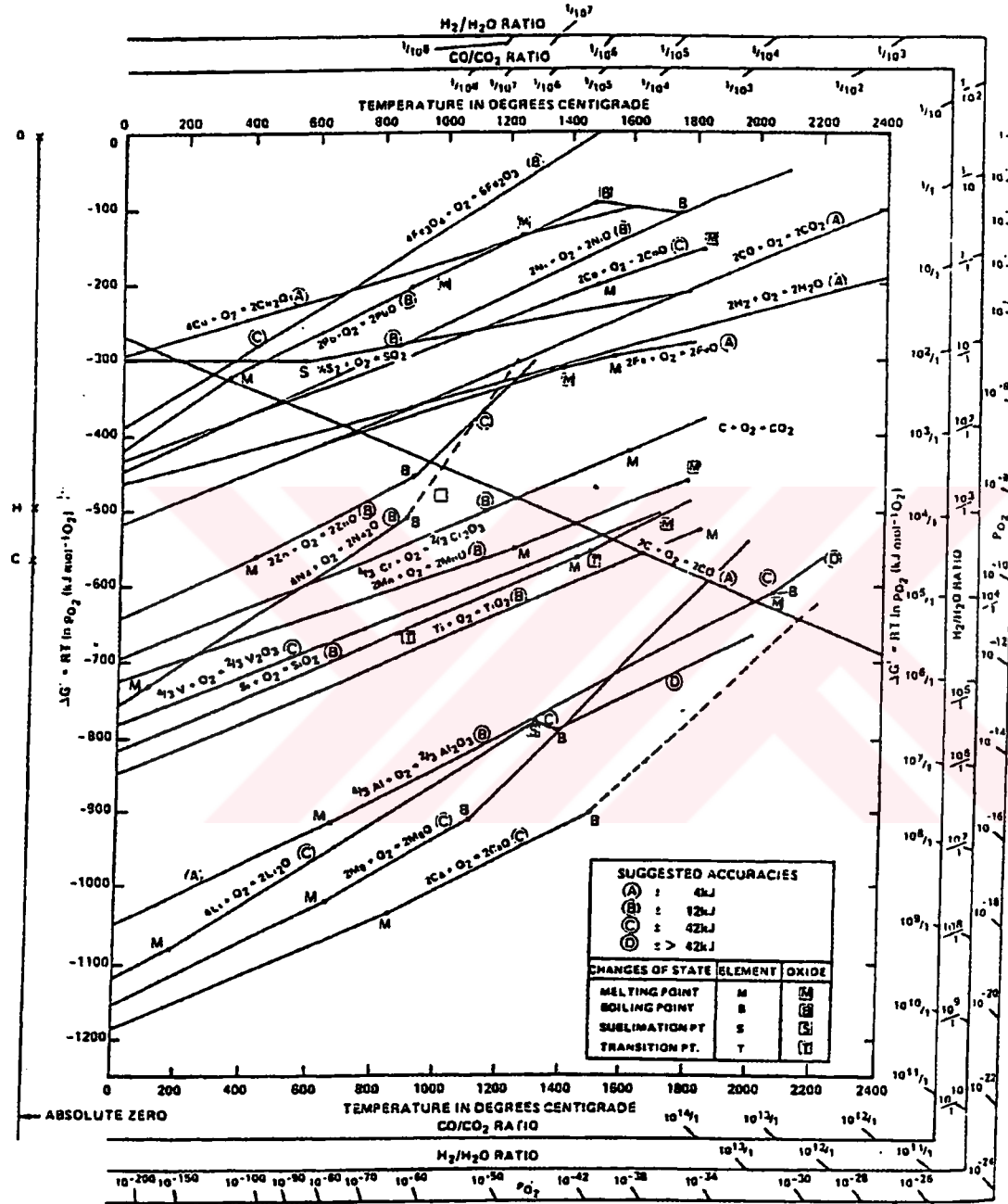
Bakır ergitme, rafinasyon (~1573 K) ve curuflardan metal kazanımı (~1673 K) esnasında vuku bulan bazı reaksiyonların Gibbs serbest enerjileri ve denge sabitleri Tablo 3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.1. Bakır ergitme, rafinasyon ve curuf redüksiyonunda gerçekleşen muhtemel reaksiyonlar.

No	Reaksiyon	1573 K		1673 K	
		ΔG° (kJ)	K	ΔG° (kJ)	K
1	$Co + 1/2 O_{2(g)} = CoO_{(s)}$	-109.687	4.389×10^{-3}	-105.444	1.960×10^{-3}
2	$Co + 1/2 S_{2(g)} = CoS$	-21.936	5.351×10^0	-13.955	2.727×10^0
3	$Co = Co_{(s)}$	1.754	8.745×10^{-1}	0.861	9.400×10^{-1}
4	$Cu_2S_{(s)} + Co = 2Cu_{(s)} + CoS$	56.224	1.358×10^{-2}	60.223	1.317×10^{-2}
5	$Fe + 1/2 S_{2(g)} = FeS$	-66.201	1.579×10^{-2}	-62.757	9.107×10^{-1}
6	$Fe = Fe_{(s)}$	1.808	8.709×10^{-1}	1.029	9.287×10^{-1}
7	$1/2 S_{2(g)} + O_{2(g)} = SO_{2(g)}$	-239.147	2.928×10^{-7}	-246.423	1.524×10^{-8}
8	$Fe_{(s)} + 1/2 O_{2(g)} = FeO_{(s)}$	-161.837	2.366×10^{-5}	156.055	7.453×10^{-4}
9	$3FeO_{(s)} + 1/2 O_{2(g)} = Fe_3O_4$	-140.465	4.617×10^{-4}	-125.795	8.464×10^{-3}
10	$2Cu(l) + 1/2 S_{2(g)} = Cu_2S_{(s)}$	-78.159	3.939×10^{-2}	-74.179	2.070×10^{-2}
11	$2CoO + SiO_2 = 2CoO \cdot SiO_{2(s)}$	-17.149	3.711×10^0	-22.155	4.917×10^0
12	$2FeO + SiO_2 = 2FeO \cdot SiO_{2(s)}$	-12.861	2.673×10^0	-16.754	3.335×10^0
13	$CoO + Fe_2O_3 = CoO \cdot Fe_2O_3$	-10.784	2.281×10^0	-9.808	2.024×10^0
14	$CuO + Al_2O_3 = CuO \cdot Al_2O_3$	-12.378	2.576×10^0	-14.365	2.809×10^0
15	$FeO + Al_2O_3 = FeAl_2O_4$	-38.704	1.929×10^1	-36.765	1.406×10^0
16	$CoS + 3/2 O_{2(g)} = CoO_{(s)} + SO_{2(g)}$	-334.175	1.250×10^{-11}	330.636	2.104×10^{-10}
17	$CoS + FeO_{(s)} = CoO_{(s)} + FeS_{(s)}$	6.077	6.284×10^{-1}	0.780	9.455×10^{-1}
18	$Cu_2O_{(s)} + Al_2O_3 = Cu_2O \cdot Al_2O_3$	-7.213	1.736×10^0	-1.913	1.147×10^0

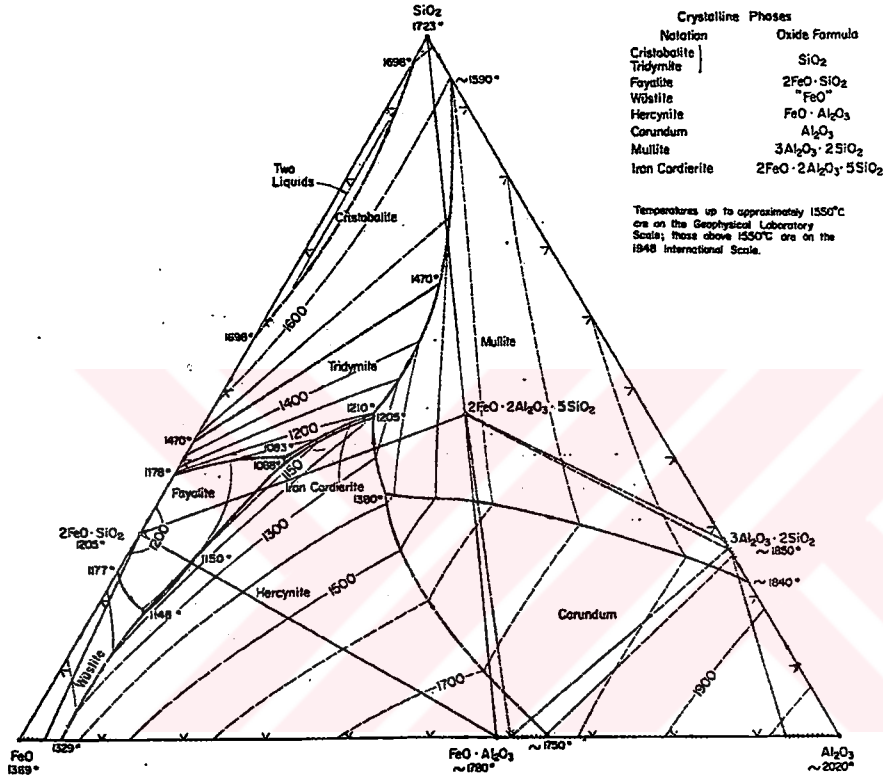
Çeşitli oksitler için standart serbest enerji sıcaklık değişim diyagramları Şekil 3.1' de verilmiştir. Daha önce verilen bilgiler ve bu diyagramdan faydanılarak bakır üretim curuflarından bakır, kobalt, nikel, demir redüksiyonuna etki eden sıcaklık, CO/CO₂,

PO_2 gibi parametreleri saptamak mümkündür. Standart serbest enerji değişimlerinden de anlaşılacağı üzere metallerin oksidasyon potansiyelleri en yüksekten en aza doğru demir, kobalt, nikel ve bakır şeklindedir. Artan sıcaklıkla ΔG yükselmekte ve redüksiyon şartı için gerekli oksijen basıncı da artmaktadır.



Şekil 3.1. Oksitlerin sıcaklık-standart serbest enerji değişim diyagramı [23].

Çoğu demir dışı üretim curuf bileşenlerinin (CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 gibi) ergime sıcaklıkları 1973 K'ni aşar bu yüzden curuf bileşiminin seçimi fiziksel ve termodinamik özelliklerin optimizasyonu ile mümkündür. Bakır üretim curuflarında oluşması mümkün $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sisteminin faz diyagramı Şekil 3.2'de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere 1523-1773 K arasında kalan curuf sistemi sıvı halde bulunmaktadır.



Şekil 3.2. $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ üçlü faz diyagramı [24].

3.2 Kobaltın Metal - Curuf arasındaki dağılımı ile ilgili incelemeler

Metallerin (Me) alaşım ve curuf fazları arasındaki dağılım katsayısı L_{Me} olarak gösterilir ve bu curuf fazı içerisindeki metal konsantrasyonunun alaşım fazındaki metal aktivitesine oranıdır [25].

$$L_{\text{Me}} = \frac{(Me)_{\text{curuf}}}{[a_{\text{Me}}]} \quad (3.5)$$

Konsantrasyon ağırlık yüzdesi olarak ifade edilir. Curuf içersindeki metal çözünürlüğünün çeşitli tipleri mevcuttur. Bunlar:

Monatomik (Me^0): Bir metal curuf içersinde monatonik formda bulunduğu zaman, curuf içersindeki metal konsantrasyonu sistem üzerindeki oksijen kısmi basıncından bağımsız olduğu varsayılır. Buna göre curuf bileşimi büyük değişiklikler göstermiyorsa sabit sıcaklıkta metalin metal-curuf arasındaki dağılım katsayısı

$$L_{Me} = \text{Sabit} \quad (3.6)$$

Şeklindedir. Bu eşitlik metal curufta monatomik (Me^0) formda çözündüğü zaman L_{Me} değerinin kısmi oksijen basıncından bağımsız olacağını ifade etmektedir.

$MeO (Me^{+2})$: Metal curufta MeO formunda çözündüğü zaman

$$L_{Me} = \frac{(Me)_{curuf}}{[a_{Me}]} = A_1 P_{O_2}^{1/2} \quad (3.7)$$

A_1 ; sıcaklık sabitidir.

Bu eşitlik, L_{Me} değerinin $PO_2^{1/2}$ ile doğrusal olacağını göstermektedir.

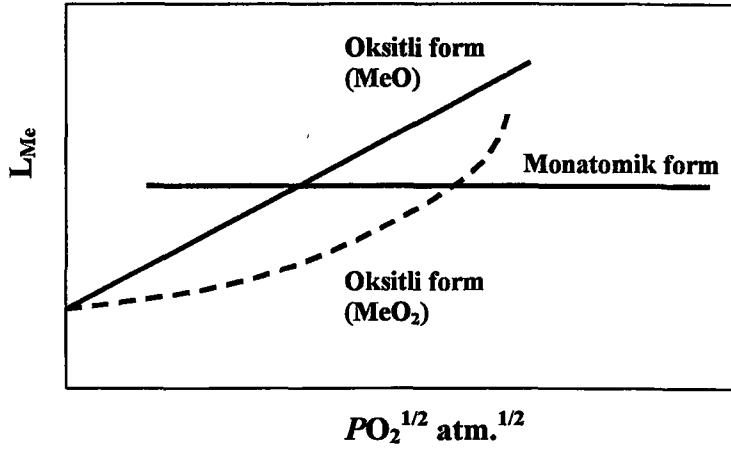
$MeO_2 (Me^{+4})$: Metal curuf içersinde MeO_2 formunda çözündüğü zaman

$$L_{Me} = A_2 PO_2 \quad (3.8)$$

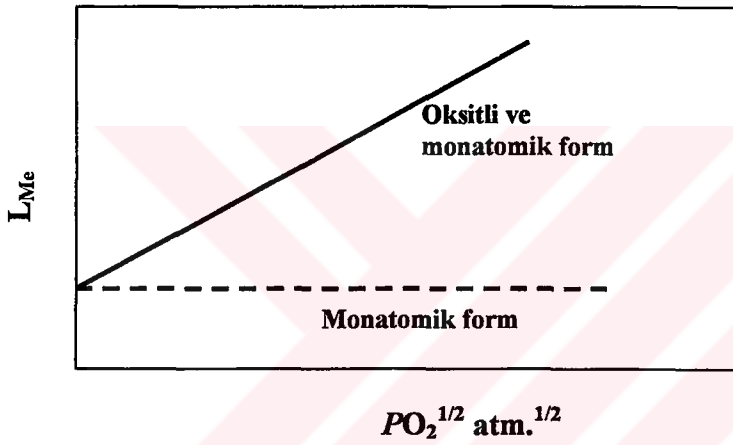
A_2 ; sıcaklık sabitidir.

Şeklindedir. Bu eşitlik L_{Me} değerinin PO_2 ile doğru orantılı olacağını göstermektedir.

Bu yüzden, L_{Me} değerinin $PO_2^{1/2}$ 'ye bağımlılığını araştırarak curufta metalin hangi formda çözündüğünü anlayabilmek mümkün olmaktadır. Kuramsal bu durumlar Şekil 3.3 ve 3.4'de şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 3.3'deki her bir çizgi sadece bir çözünme mekanizmasını göstermektedir. Fakat iki ya da daha fazla çözünme mekanizması da aynı anda gerçekleşmesi mümkündür. Şekil 3.4'de monatomik ve oksidik formun eş zamanlı çözünme durumu gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Metalin curufta farklı çözünme mekanizmaları [25].



Şekil 3.4. Curuftaki metalin birden fazla eş zamanlı çözünme durumu [25].

Reddy'nin bir çalışmasında 1473-1573 K sıcaklık aralığı ve argon gazı altında Cu-Co alaşımı ile $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$ curufları arasında kobaltın dağılımı incelenmiş ve curufa geçen kobaltın tümünün CoO formunda çözündüğü ispat edilmiştir [13]. Bakır ergitme curuflarındaki ikincil elementlerin dağılımı 1523 ile 1623 K sıcaklık aralığında ve oksijen kısmi basıncı 10^{-6} ile 10^{-10} atm. arasında Yazawa ve arkadaşları [26,27] tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada oksijen kısmi basıncına karşılık gelen dağılım katsayısı değişiminde, eğilim CoO ve $\text{CoO}_{0.5}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar kobaltın bakır ergitme curuflarındaki kobalt çözünürlüğünün iki farklı oksidik tipte çözündüğünü göstermiştir. Ancak demir silikatlı curuflarda kobaltın çözünürlüğü bir çok deneysel çalışmada tümünün CoO olduğu varsayılarak hesaplamalar yapılmıştır [25,28,29].

Smith ve Masson [30], kobalt silikat curuflarını Pt-Rh-Co alaşımıyla Ar-CO₂-H₂ gazları karışımıyla yarattığı 10⁻³-10⁻⁸ atm. kısmi oksijen basınçları arasında dengelemiş ve CoO mol oranı 0,6 civarında olan curuflar için kobalt oksit aktivitesini 1723 ve 1773 K sıcaklıklarında ve farklı oksijen basınçlarına bağlı olarak 0.433 - 0.987 arasında bulmuştur.

Wang ve arkadaşları [28,31] silika doyurulmuş demir silikat curufunu sırasıyla sıvı Cu-Cove Au-Co alaşımları ile dengelemiş, deney sıcaklıkları 1523, 1573 ve 1623 K ve CO/CO₂ gazları ile elde edilen oksijen basınçları 10⁻⁶ ile 10⁻¹⁰ atm. arasında değişen deneylerde kobalt içeriği birbirine yakın alaşımlar ve curuflar elde etmiştir. Daha sonra bu çalışma sonuçları Grimsey ve Toguri [32] tarafından tekrar ele alınarak kobalt oksit için aktivite katsayısını, aşağıda verilen 3.9 nolu bağıntıyla özetlemiştir.

$$\gamma_{\text{CoO}} = 1,94 + 0.123 \times (\% \text{ Co}) \quad (3.9)$$

γ_{CoO} , saf katıya oranla kobalt oksidin aktivite katsayısıdır.

Reddy'nin [25] diğer bir çalışmasında bakır ergitme curuflarındaki kobaltın çözünürlüğü, curuf ile bakır-kobalt alaşımının 1473 ile 1573 K arasında ve 10⁻⁸ atm. kısmi oksijen basıncında incelenmiştir. Curuftaki Fe/SiO₂ oranı 1.34 (silika doymuşluğunda) olan bu çalışmada oksijen kısmi basıncı CO/CO₂ gaz karışımıyla elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, kobalt oksidin aktivite katsayısının artan sıcaklıkla aşağıda verilen (3.10) nolu olan bağıntıya göre arttığını göstermiştir.

$$\ln \gamma_{\text{CoO}} = 19.63 - 1.298 \times 10^{-2} T \quad (3.10)$$

Kobaltın dağılım katsayısının da artan sıcaklıkla belirtilmiş olan (3.11) nolu bağıntıyla göre arttığı saptanmıştır.

$$\ln L_{\text{Co}} = 1.568 \times 10^{-2} T - 19.16 \quad (3.11)$$

Sonuçlar Reddy ve Healy'nin [12] daha evvel bakır rafinasyon curuflarıyla ilgili çalışmalarıyla karşılaştırılmıştır. Kobalt dağılım katsayısı ergitme curuflarında 1473 K'de 50 olurken 1573 K'de 240'a çıkmıştır. Rafinasyon curuflarında ise 1473 K'de 208 olarak gerçekleşirken 1573 K'de 235 olmuştur. Ergitme curuflarında kobalt

oksidin aktivite katsayısı 1473 K de 1.65 den 1573 K de 0.45 e, rafinasyon curufları için 1473 K de 0.516'dan 1573 K de 0.295 e düşmüştür. Bu sonuçlardan ergitme curuflarındaki kobaltın çözünürlüğü rafinasyon curuflarından daha az olduğu anlaşılmıştır.

Reddy ve Healy [12] farklı miktarda kobalt içeren bakır-kobalt alaşımlarıyla bakır silikat (ateşte rafinasyon) curufları arasındaki kobaltın çözünürlüğü 1473 ile 1573 K arasında incelenmiş ve sonuçlar alaşımdaki kobalt miktarı arttıkça kobaltın curufta Co_2SiO_4 formunda çözüneceğini göstermiştir. Fontana ve arkadaşları [33] da CaO içeren demir silikat curuflarını Cu-Co alaşımını 1623 K'de oksijen basıncı 10^{-7} ile 10^{-10} atm. aralığında dengelemiş ve kobalt çözünürlüğünü araştırmıştır. Bunun ile birlikte oksijen basıncının yanlış ölçümü hesaplamalarda zorluğa neden olmuştur [29].

Katyall ve Jeffes [34] kobalt oksidin demir silikat ve ferrit curufları içersindeki aktivite katsayısını sıvı Co-Cu alaşımlarında 1523 ve 1623 K arasında incelemişlerdir. Bu çalışmada levitasyon ergitme tekniği kullanılmış ve oksijen potansiyeli CO ve CO_2 gazları karışımı ile kontrol edilmiştir. Silika doymuşluğuna yakın demir silikat curufları (% 35 silika) kullanılmış ve kobalt oksidin ortalama aktivite katsayısı 1 olarak bulunarak curuftaki kobalt içeriği maksimum % 19'a kadar yükselmiştir.

Yukarıda bahsi geçen çalışmaların sonuçlarının birbirlerine göre tutarsızlığı ortadadır. Wang ve arkadaşlarının [31] çalışmaları, örneğin Katyall ve Jeffes'in çalışmasının aksine aktivite katsayısı üzerinde kobalt miktarının büyük etkisini göstermektedir. Reddy [13] sıcaklığın büyük etkisinin olduğunu belirtirken Wang ve arkadaşları [31] ve Katyall ve arkadaşları tarafından aksi iddia edilmiştir. Grimsey ve Toguri [32] nin ve Belton ve arkadaşlarının kobalt oksidin aktivite katsayı değerleri farklı belirlenmiştir. Wang ve arkadaşlarının verileri sonsuz çözünürlük aktivite katsayısını 1,94 göstermektedir (3.9.) Bu sayı Katyall ve Jeffes'in [34] çalışmasında ortalama 2 değerini veren sayıyla rahatlıkla karşılaştırılabilir. Ama Reddy'nin eşitliğinden (3.10.) hesaplanan 0,93 değerinden kesinlikle farklıdır. En son bahsi geçen değer, Smith ve Masson [30] tarafından daha yüksek sıcaklıkta (1723-1773 K) kobalt silikat curufları için nispeten daha yüksek kobalt oksit konsantrasyonlarında ölçülmüş ve benzer bir şekilde 1,2 değerini bulunmuştur.

Grimsey ve Liu'nun çalışmasında [29] Au-Co alaşımları (% 1.10'dan % 6.52'ye kadar Co) ile silika doyurulmuş demir silikat curuflarının (% 1.16'dan % 10'a kadar Co) 1573 K'de oksijen basıncı CO_2/CO gaz karışımlarıyla 10^{-9} ve 10^{-10} atm. de dengelemiş ve curuftaki kobalt yüzdesinin alaşımdaki Co'ın aktivitesine ve oksijen basıncına göre

$$(\%Co)=1.32 \times 10^6 P_{O_2}^{1/2} a_{Co} \pm \% 10 \quad (3.12)$$

bağıntısıyla değiştiğini bulmuştur.

Ruddle ve arkadaşların [35] ile Altman ve Kellog [36] 1497-1673 K arasında ve oksijen potansiyeli 10^{-6} ila 10^{-11} atm arasında değişen basınçlarda deneyler yaparak fayalitik curuflardaki bakırın yapısıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır. Nagamori [37] ise bu deney sonuçlarını curuf içersindeki bakır yüzdesine karşılık $CuO_{0.5}$ aktivitesini çizerek (3.13) nolu denkleme rahatlıkla uyan bir eşitlik bulmuştur.

$$(\%Cu)= A a_{CuO_{0.5}(s)} = 0.07286 A a_{Cu(s)} \quad (3.13)$$

Burada A; oransal sabit, $a_{CuO_{0.5}}$, bakır oksidin curuftaki aktivitesi, $a_{Cu(s)}$ ise bakırın alaşımdaki aktivitesidir

Bunun anlamı curuftaki Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının ve kısmi oksijen basıncının $CuO_{0.5}$ 'ın aktivite katsayısına etkisi ihmal edilebilir kadar küçük olduğudur. Tablo 3.2 de 1573 K sıcaklığında ve oksijen kısmi basınçları 5×10^{-8} ve 8×10^{-9} atm.'de yapılmış olan bazı deneylerin sonuçları yer almaktadır. Ancak bu veriler daha yüksek sıcaklık ve oksijen kısmi basınçları içinde uygulanabilir olmaktadır [38,39].

Tablo 3.2. Farklı flaks ilavesinin fayalitik curuflardaki $\gamma_{\text{CuO}_{0.5}}$ üzerindeki etkisi [39,40].

Oksijen basıncı	İlaveler	İlavenin % ağırlığı	$\gamma_{\text{CuO}_{0.5}}$ 'nin ortalama değeri	A sabiti (3.13) nolu eşitlikte
8×10^{-9}	-	-	2.58	34.6
	MgO	3.7	2.83	33.7
	Al ₂ O ₃	4.3	2.64	-
	Al ₂ O ₃	8.1	2.75	34.2
	CaO	4.5	2.86	32.1
	CaO	7.5	3.28	29.3
	CaO	10.5	3.81	25.7
5×10^{-8}	Al ₂ O ₃	15.2	3.32	29.9
	Al ₂ O ₃ +CaO	13.2 + 9	2.56	-

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalara öncelikle saf malzemelerden hareketle Cu-Co alaşımları ve FeO-SiO₂-Al₂O₃ curufları hazırlamadan başlanmıştır. Dengeye ulaşmak için gerekli süreyi belirlemek amacıyla değişik oksijen basınçlarında % 3.2 Co içeren bakır alaşımları curufla 1673 K'de 240 dakikaya kadar reaksiyona sokulmuştur. Optimum süre belirlendikten sonra alaşım bileşimleri ve ortam oksijen basınçları değiştirilerek dengeleme deneyleri yapılmıştır.

4.1.Kullanılan Hammaddeler

Alaşım ve sentetik curuf hazırlamada kullanılan malzemelerin kimyasal analizleri sırasıyla Tablo 4.1. ve Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Alaşım hazırlama deneyinde kullanılan metallerin kimyasal analizleri.

Metal	% Ağırlık
Cu	99.98
Co	99.8

Alaşım hazırlamada kullanılan bakır metali Sarkuysan ürünü oksijensiz bakırdır. Kobalt metali ise Outokumpu Co. (Finlandiya) dan getirtilen kobalt hidroksidin, (Co(OH)₂), CoO'e çevrilip katlı hidrojen redüksiyon fırınında 1073 K sıcaklıkta 2 saat H₂ gazı altında redüklenmesiyle elde edilmiştir.

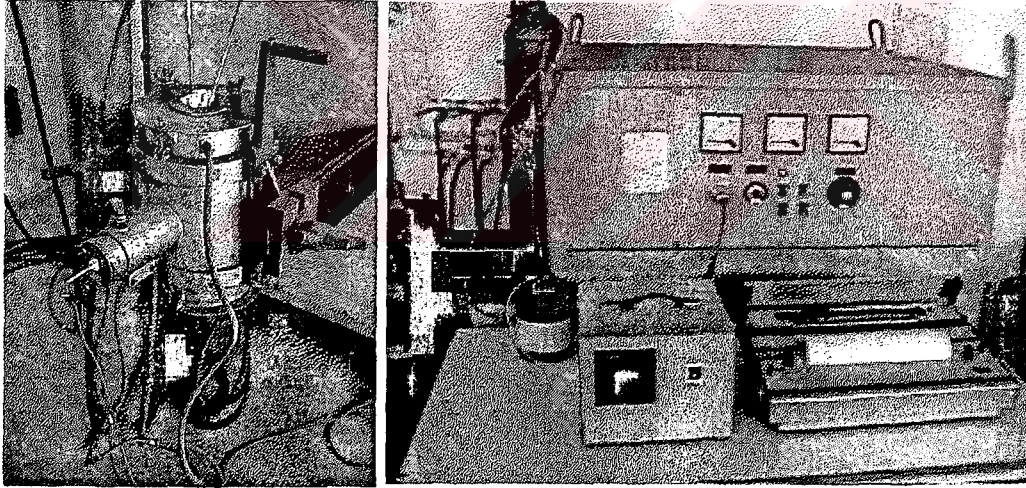
Tablo 4.2. Sentetik curuf hazırlamada kullanılan malzemelerin kimyasal analizleri.

Malzemeler	% Ağırlık
Al ₂ O ₃	99.99
SiO ₂	99.9
Fe	99.9
Fe ₂ O ₃	99.9

Curuf hazırlamada ise Merck kalite Fe ve Fe_2O_3 , Sumitomo Chemical Company AKP serisi Al_2O_3 ve saflaştırılmış SiO_2 tozları kullanılmıştır.

4.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Numune hazırlama ve metal, curuf gibi deney ürünlerinin tartımları ± 0.001 g. hassasiyetli Sartorius marka otomatik terazi ile yapılmıştır. Curuf hazırlamada kullanılan malzemeler önce Turbula marka karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Curuf ve alaşım hazırlamak amacıyla yapılan ergitme işlemleri maksimum 2773 K sıcaklığa çıkabilen otomatik devre açıp kapamalı, 44 KVA'lık karbon dirençli Ruhstrat Nerst Tammann fırınında yapılmıştır (Şekil 4.1). Sıcaklık ölçümleri 6RhPt-30RhPt (EL-18) termo çifti ile ölçülmüş ve Linsens marka yazıcı ile kaydedilmiştir. Termo çiftler alumina tüpler ile korunmuştur. Fırın içine koruyucu atmosfer sağlamak için BOS marka yüksek safiyette (% 99.999) argon gazı üflenmiştir. Ergitme işlemlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı 6 cm yüksekliğinde, 3 cm. çapında sinterlenmiş alümina potalar kullanılmıştır.

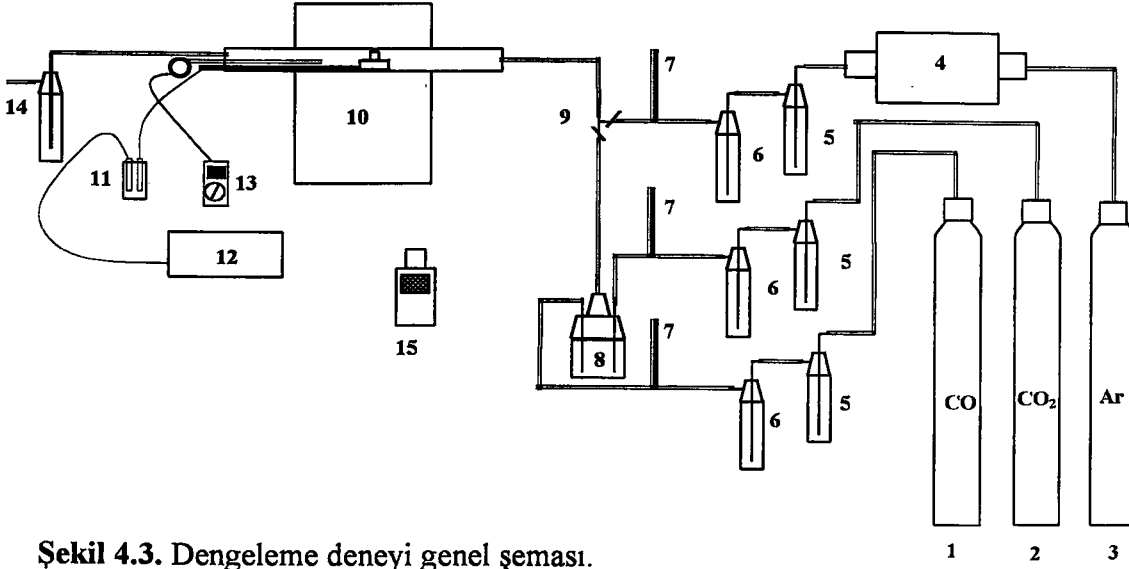


Şekil 4.1. Curuf ve alaşım hazırlamada kullanılan Tammann fırını genel görünüşü.

Dengeleme süresi tayini ve dengeleme deneylerinde, süre ve sıcaklık kontrollü, maksimum 1973 K'e çıkabilen molibden di silisid (MoSi_2) dirençli LENTON Marka yatay alumina tüplü fırın kullanılmıştır (Şekil 4.2). Deneylerde BOS marka CO_2 ve Ar, Gerling Holz & Co marka CO gazları kullanılmıştır. Argon gazı fırın içersine girmeden önce içerisinde bulunabilecek oksijene karşı 873 K'deki bakır talaşları içeren tüp fırından geçirilmiştir. Gazların hepsi Dwyer marka Ratemaster RMA tipi flowmetrelerden geçmeden önce içersindeki empüritelere ve neme karşı sırasıyla gaz

A schematic diagram of a mechanical assembly, likely a linear actuator or a precision positioning system. The assembly is centered around a horizontal shaft (1) that passes through a central housing. The housing has a top section (2) and a bottom section (3). Inside the housing, there are two rows of five circular features (4 and 5) and a rectangular feature (6) with the number 1673 inside. The shaft is supported by bearings (7 and 8) and has a series of components (9, 10, 11) attached to its left end. The components are numbered 1 through 11.

1- Gaz girişi, 2- Paslanmaz çelik kapak, 3- Sızdırmaz silikon conta, 4- Çelik Kelepçe, 5- Alumina kayıkçık, 6- Alumina pota, 7- MoSi₂ dirençler, 8- Sıcaklık ve süre kontrol ünitesi, 8- Alumina tüp, 9- Gaz çıkışı, 10- Termoçift kılıfı, 11- Oksijen sensörü



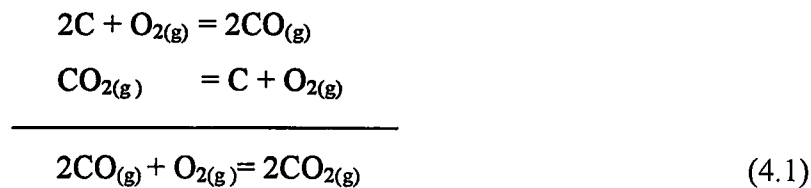
Şekil 4.3. Dengeleme deneyi genel şeması.

1-CO gazı, 2-CO₂ gazı, 3- Ar gazı, 4- Oksijen giderme fırını, 5- Sülfürik asit içeren gaz yıkama şişeleri, 6- Silikajel içeren gaz yıkama şişeleri, 7- Flowmetreler, 8- CO/CO₂ gaz karıştırma ünitesi, 9- CO/CO₂ ve Ar gazı geçiş musluğu, 10- Yatay fırın, 11- Termo çift buz kabı, 12- Termoçift yazıcısı, 13- Dijital oksijen ve sıcaklık ölçeri 14- Çıkış gazı yıkama şişesi 15-CO gazı dedektörü

4.3. Denge Süresi Tayini ve Dengeleme Deneylerinde Oksijen Basıncının CO₂/CO Gaz Oranı Kullanılarak Ayarlanması

Ortaman atmosferini kontrol etmede kullanılan argon gazının oksijen kısmi basıncını 10⁻⁶ atm.'in altında tutması çok güçtür. Bu yüzden düşük oksijen kısmi basınçları ancak redox gaz karışımlarıyla kontrol edilebilir. Bunlar ortamı oksijenle dengede tutabilmek için biri oksitleyici diğeri ise redükleyici gazdır. Bunlardan bazıları CO₂/CO, H₂O/H₂, CO₂/H₂, N₂/NH₃, redoks gazlarıdır [40].

Bu çalışmada CO₂/CO redoks gazları karışımı kullanılmıştır. Bu durumda toplam redüksiyon



şeklindedir ve 1673 K için hesaplanmış termodinamik veriler Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3. (4.1) nolu eşitlik için termodinamik veriler [41].

T (K)	ΔH (kJ)	ΔS (J)	ΔG (kJ)	$K_{4.1}$
1673.15	-558.494	-168.626	-276.357	4.250×10^{-8}

Burada T; Sıcaklık, ΔH ; Entalpi, ΔS ; Entropi, ΔG : Gibbs serbest enerjisi, $K_{4.1}$: (4.1) nolu eşitliğin denge sabitini göstermektedir. 4.1 nolu eşitlik ve Tablo 4.1’deki veriler kullanılarak aşağıdaki (4.2-4.5) nolu eşitlikler yardımıyla fırın atmosferinde istenilen kısmi oksijen basıncı yaratmak için gerekli CO_2/CO oranları hesaplanmıştır. Oksijen basınçları 10^{-8} , 10^{-9} ve 10^{-10} mertebelerinde yapılan deneylerde ölçülen PO_2 ve buna karşılık gelen CO_2/CO oranları Tablo 4.4’de verilmiştir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 x P_{O_2}} \quad (4.2)$$

$$K = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 x P_{O_2}} \quad (4.3)$$

$$P_{O_2} = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)^2 \exp(2\Delta G^\circ / RT) \quad (4.4)$$

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = PO_2^{1/2} \exp(-\Delta G^\circ / RT) \quad (4.5)$$

Tablo 4.4. Deneylerde kullanılan kısmi oksijen basınçları.

Hesaplanan CO_2/CO	Ölçülen PO_2 (atm.)
2.187	1.125×10^{-8}
1.009	2.396×10^{-9}
0.439	4.536×10^{-10}

4.4. Deneylerin Yapılışı

Alaşımlar hazırlama deneylerinde, dengeleme süresi tayini ve dengeleme deneylerinde kullanılmak üzere iki ayrı alaşım yapılmıştır. Co-Cu alaşımları elde edilmek için alumina potalar içersine toplam 100 gr. olacak şekilde bakır ve kobalt metali şarj edilmiştir. Pota fırın içersine konduktan sonra argon gazı üflenmeye başlanmış ve fırın sıcaklığı 1673 K'e çıkartılmıştır. 1 saatlik süre sonunda fırın kapatılmış ve metal oda sıcaklığına soğuyana kadar argon gazı altında fırın içersinde bekletilmiştir. Daha sonra potadan çıkartılan alaşımdan talaş alınarak kimyasal analize verilmiştir.

Dengeleme süresi tayini ve dengeleme deneyleri için kullanılacak olan curufun bileşimi sabit olacağından Tablo 4.5'de gösterilen oranlarda malzemeler toplamı 100 gr olacak şekilde karıştırılarak yukarıda bahsi geçen alaşım hazırlamak için işlemlerin aynısı uygulanarak ergitilmiştir. Daha sonra fırından çıkartılan pota çekiçe kırılıp içersindeki curuflar çıkartılıp Siebtechnik marka laboratuvar ölçekli halkalı öğütücülerde öğütülmüş ve kimyasal analize verilmiştir.

Tablo 4.5. Curuf hazırlamada kullanılan hammaddelerin oranları.

%Ağırlık			
Fe ₂ O ₃	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃
47.02	16.45	26.54	10.00

Dengeleme süresi tayini ve dengeleme deneylerinde ise alümina potalar içersine istenilen Co yüzdesine sahip Co-Cu alaşımı altta olmak kaydıyla 5'er gr. alaşım ve curuf konmuştur. Sadece denge deneylerinde daha düşük Co alaşımları elde etmek için potaya toplam alaşım gene 5 g. olmak kaydıyla stokiyometrik miktarda elektrolitik bakır ilave edilmiştir. Alumina kayıkçık içersine konan pota termoçift kılıfının yardımıyla daha önceden argon gazıyla süpürülmüş 1673 K'deki tüp fırının içersine yerleştirilmiştir. Paslanmaz çelik kapak kelepçelerin yardımıyla kapatılmış, kapakla tüp arasındaki silikon conta ise sızdırmazlığı sağlamıştır. Daha sonra CO ve CO₂ gazları açılmış ve argon gazı hem tüpten hem de musluktan kapatılmıştır. İstenilen oksijen basıncını yaratmak için CO ve CO₂ gaz oranları hem tüplerin manometresinden hem de flowmetrelerden ayarlanmıştır. Gerek denge süresi tayininde gerekse denge deneylerinde toplam CO₂/CO gazları akışı 600 cc/dak.

olmuştur. Belirlenmiş süre sonunda argon gazı açılıp ve CO ve CO₂ gazları kapatılmıştır. Çelik kapak kelepçeden çıkartılarak termoçift kılıfına bağlı seramik kayıkçık yardımıyla pota dışarı çekilmiş ve hemen saf suya atılarak ani olarak soğutulmuştur. Soğumuş pota 35 °C deki etüvde kurutulup tartıldıktan sonra çekiçe kırılmış, metal ve curuf serbestleştirilerek curuf havanda öğütülerek, alaşımdan ise talaş alınarak kimyasal analize verilmiştir.



5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

Hazırlanan alaşım ve curufların kimyasal analizleri sırasıyla Tablo 5.1 ve 5.2’de verilmiştir. 1.alaşım denge süresi tayininde 2.alaşım ise dengeleme deneylerinde kullanılmıştır. Elde edilen curuf ise her iki deney kademesi içinde kullanılmıştır.

Tablo 5.1. Hazırlanan alaşımların kimyasal analizleri.

	% Ağırlık	
	1. Alaşım	2. Alaşım
Co	3.2	7.0
Cu	96.8	93.0

Tablo 5.2. Hazırlanan fayalitik curufun kimyasal analizi.

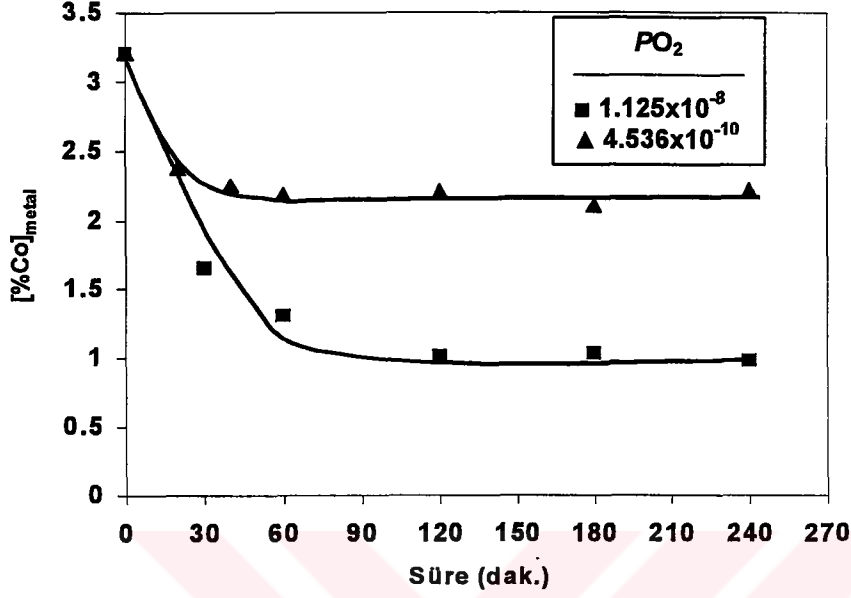
% ağırlık										
SiO ₂	Mn	Ca	Cu	Co	Ni	Al ₂ O ₃	Na	K	Fe _(T)	Fe ⁺³
26.57	0.019	0.0007	0.02	0.028	0.052	10.05	0.2	0.06	47.04	28.7

5.1. Dengeleme Süresinin Belirlenmesi

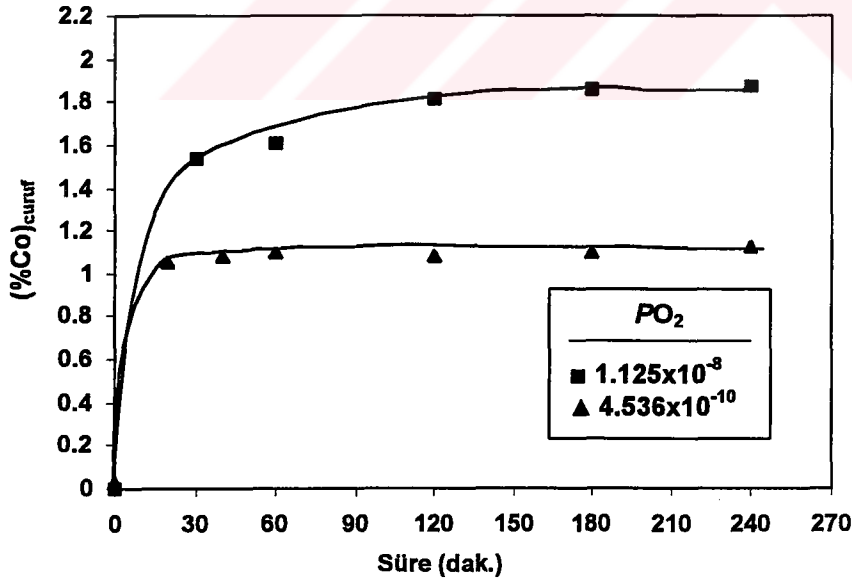
Denge süresinin belirlenmesi için %3.2 Co içeren bakır alaşımı Tablo 5.2’de analizi verilen curuf ile 1673 K’de kısmi oksijen basıncı 1.125×10^{-8} ve 4.536×10^{-10} atm. değerlerinde olduğu şartlarda 240 dakikaya kadar bekletilmişlerdir. Sonuçlar Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de verilmiştir.

Bu şekillerden görülebileceği gibi 1.125×10^{-8} atm. kısmi oksijen basıncı altında yapılan deneylerde metalden curufa geçiş miktarı, 4.536×10^{-10} atm. kısmi oksijen basıncına göre daha yüksek olmuştur. 1.125×10^{-8} atm. kısmi oksijen basıncı şartlarında 120 dak. sonunda kobalt konsantrasyonu metalde % 1.016 olurken curufta %1.859 olarak gerçekleşmiştir. 4.536×10^{-10} atm. kısmi oksijen basıncında ise aynı

şartlarda bu değerler sırasıyla % 2.20 ve % 1.08 olduğu saptanmıştır. 120 dakikadan daha uzun sürelerde ise değişim gözlenmemiştir.



Şekil 5.1. Alaşımdaki kobaltın farklı kısmi atmosfer basınçlarında zamana bağlı değişimi (Başlangıç Alaşımı % 3.2 Co, T: 1673 K).



Şekil 5.2. Curuftaki kobaltın farklı kısmi atmosfer basınçlarında zamana bağlı değişimi (Başlangıç Alaşımı % 3.2 Co, T: 1673 K).

5.2. Dengeleme Deneyleri

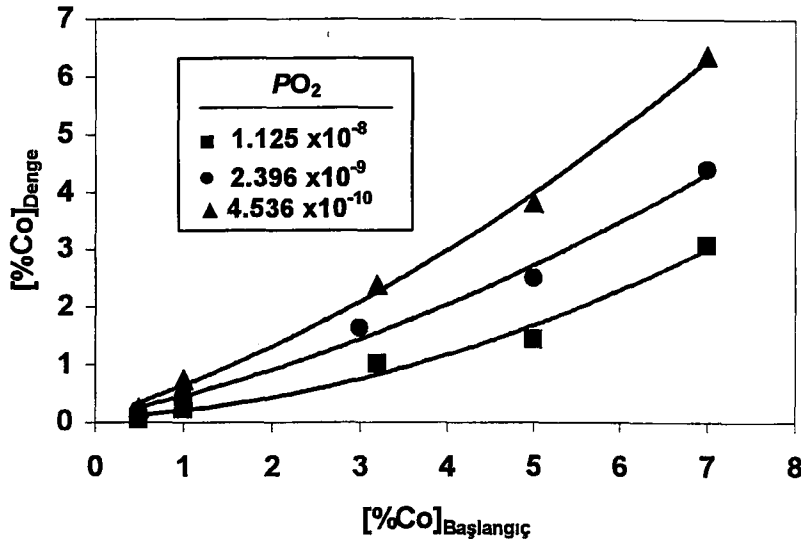
Dengeye ulaşma süresi saptandıktan sonra, 1673 K sıcaklıkta, kısmi atmosfer basıncının 1.125×10^{-8} , 2.396×10^{-9} ve 4.536×10^{-10} atm. olduğu şartlarda ve başlangıç alaşımında kobalt miktarının % 0.5-7 arasında değiştiği bakır alaşımları ile curuf arasında 120 dakika sürelerde dengeleme deneyleri yapılmıştır. Tablo 5.3’de dengeleme deneyi başlangıç ve deney sonrası alaşım ve curufların kimyasal analizleri verilmektedir.

Tablo 5.3. Dengeleme deneyi analiz sonuçları.

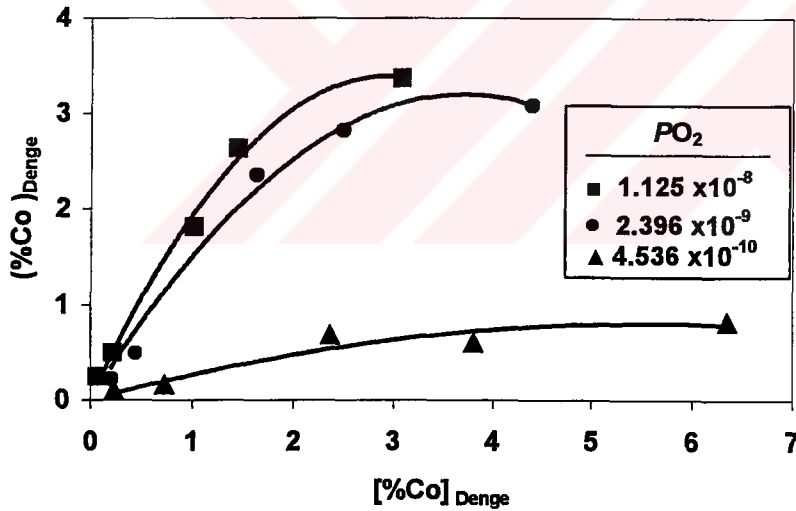
PO ₂ (atm.)	Başlangıç Alaşımı		Dengelenmiş Alaşım			Dengelenmiş Curuf					
	%Co	%Cu	%Co	%Fe	%Cu	%Co _(T)	%SiO ₂	%Fe ₂ O ₃	%FeO	%Al ₂ O ₃	%Cu _(T)
1.125×10^{-8}	0.5	99.5	0.070	0.094	99.853	0.241	22.598	7.439	48.230	20.580	0.639
	1.0	99.0	0.223	0.396	99.381	0.495	19.544	3.221	53.801	20.206	0.674
	3.2	96.8	1.016	0.710	98.274	1.810	20.917	6.235	49.710	18.664	1.081
	5.0	95.0	1.446	0.420	98.134	2.629	19.860	7.943	45.246	21.946	0.768
	7.0	93.0	3.078	0.737	96.185	3.365	19.270	9.345	50.572	15.707	0.378
2.396×10^{-9}	0.5	99.5	0.202	1.294	98.504	0.214	18.620	3.817	55.821	15.475	0.443
	1.0	99.0	0.449	0.958	98.593	0.516	19.620	5.376	49.105	20.104	0.852
	3.0	97.0	1.632	0.997	97.371	2.352	21.810	5.889	50.623	16.684	1.473
	5.0	95.0	2.496	1.525	95.979	2.815	22.146	5.919	46.082	20.444	0.969
	7.0	93.0	4.393	1.994	93.613	3.075	18.363	8.335	48.436	16.306	0.494
4.536×10^{-10}	0.5	99.5	0.233	4.140	95.627	0.092	18.364	2.231	54.727	22.938	0.639
	1.0	99.0	0.728	4.540	94.732	0.155	21.138	11.053	42.634	20.913	0.674
	3.2	96.8	2.37	4.180	93.45	0.675	23.190	2.434	50.580	22.012	0.500
	5.0	93.0	3.807	6.206	89.987	0.593	19.439	3.031	53.534	22.145	0.378
	7.0	95.0	6.351	8.195	85.454	0.818	20.682	2.010	54.126	21.823	0.768

Şekil 5.3’de başlangıç alaşımındaki kobaltın konsantrasyonuna bağlı olarak, curufla dengelenmiş alaşımlardaki kobalt içeriğinin değişimi verilmektedir. Başlangıç kobalt içeriği % 0.5 olan alaşımların sırasıyla, 1.125×10^{-8} , 2.396×10^{-9} , 4.536×10^{-10} atm. kısmi oksijen basınçlarında dengelenmiş alaşımlarının kobalt içeriği % 0.07, % 0.202 % 0.233 olurken; başlangıç kobalt içeriği % 7 olan alaşımların ise dengeleme sonu kobalt içeriği sırasıyla % 3.078, % 4.393, % 6.351 bulunmuştur. Şekil 5.4’de ise hem curufun hem de alaşımın dengeye vardıktan sonraki durumu grafik üzerine aktarılmıştır. Bu grafikte kısmi oksijen basıncı ve dengedeki alaşımın kobalt miktarı arttıkça curuftaki kobalt miktarının da arttığı görülmektedir. 1.125×10^{-8} atm. kısmi oksijen basıncıyla çalışıldığında dengelenmiş alaşımda kobalt miktarı % 3.078 iken curufta % 3.365, 2.396×10^{-9} atm.’de dengelenmiş alaşımda kobalt miktarı % 4.393

iken curufta % 3.075; 4.536×10^{-10} atm.'de dengelenmiş alaşımda kobalt miktarı % 6.351 iken curufta % 0.818 olduğu saptanmıştır.



Şekil 5.3. Başlangıç alaşımındaki kobalt konsantrasyonuna bağlı olarak, curufta dengelenmiş alaşımlardaki kobalt içeriğinin değişimi.



Şekil 5.4. Denge durumunda kobaltın alaşım ve curuftaki dağılımı.

5.3. Kobaltın Metal ve Curuftaki Aktivite Değerlerinin Belirlenmesi

Dengeleme deneyleri sonucunda elde edilen veriler, kobaltın alaşımdaki aktivitelerinin ve kobalt oksidin curuftaki aktivite katsayılarının yanı sıra aktivitelerinin de hesaplanması için kullanılmıştır.

Kobaltın metal ve curuf arasındaki dağılımı belirleyen reaksiyon



Şeklinde. Bu reaksiyon için 1673 K'deki hesaplanmış termodinamik veriler Tablo 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.4. Kobaltın oksidasyon davranışının termodinamiği [41].

T K	ΔH kJ	ΔS J	ΔG kJ	$K_{5.1}$
1673.15	-249.199	-78.879	-117.223	4.570×10^3

Burada T: Sıcaklık, ΔH : Entalpi, ΔS : Entropi, ΔG : Gibbs serbest enerjisi, $K_{5.1}$: 5.1 nolu eşitlik için denge sabitini göstermektedir.

5.1 nolu reaksiyon için verilen denge sabiti

$$K_{5.1} = \frac{a_{\text{CoO}}}{a_{\text{Co}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{\gamma_{\text{CoO}} \cdot X_{\text{CoO}}}{a_{\text{Co}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (5.2)$$

şeklinde ifade edilir. Bu durumda Tablo 5.4'deki değer yerine konarak bu ifade

$$\gamma_{\text{CoO}} = (4.57 \times 10^3 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{Co}}) / X_{\text{CoO}} \quad (5.3)$$

şeklini alır. Burada γ_{CoO} : Curuf içersindeki CoO'nun aktivite katsayısı, X_{CoO} : Kobalt oksidin curuf içersindeki mol oranı, P_{O_2} : Atmosferdeki oksijen basıncı, a_{Co} : Kobaltın alaşımdaki aktivitesidir.

Dengeleme deneyleri sonucunda ortam oksijen basıncına bağlı olarak alaşıma demir geçtiğinden (Tablo 5.3) dengeleme sonucu oluşan alaşım Cu-Co-Fe karışımından oluşmaktadır. Üçlü alaşımların aktiviteleri Margules denklemlerinden hesaplanabilmesine rağmen [42], bu çalışma için gerekli Fe-Co ve Cu-Fe alaşımlarının 1673 K'deki aktivite değerleri literatürde bulunmadığından ve benzer çalışmalarda demir içeriği ihmal edildiğinden, bu çalışmadaki kobalt aktivite değerlerinin hesaplanmasında alaşımın sadece bakır ve kobalttan oluştuğu kabul edilmiştir [31,32,34].

Cu-Co sistemindeki aktivite ölçümleri Reddy [43] tarafından 1383-1768 K sıcaklık aralığı için yapılmış ve

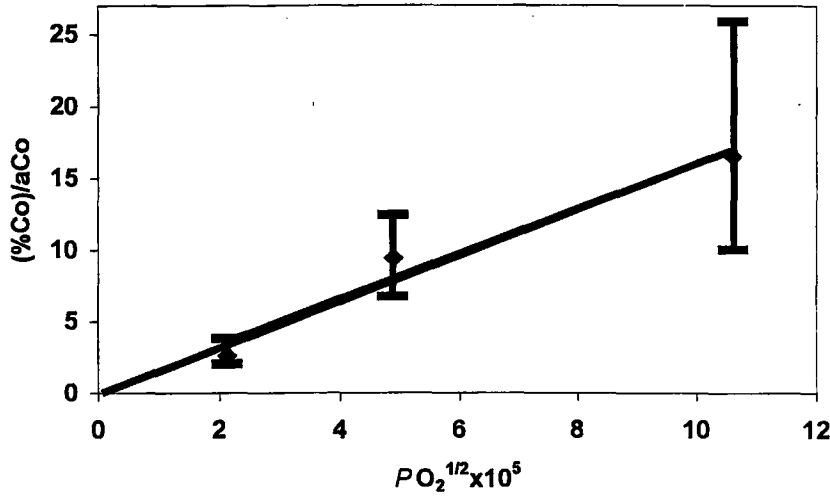
$$\ln \gamma_{Co (Cu-Co)} = (4221 / T) \cdot X_{Cu}^2 \quad (5.4)$$

bağıntısının geçerli olduğu saptanmıştır. Bu bağıntı bu çalışmada kobaltın bakır alaşımlarındaki aktivite katsayılarının (γ_{Co}) hesaplanmasında kullanılmıştır. Burada T; Sıcaklık, X_{Cu} ; Alaşımdaki bakırın mol oranıdır. Bu değerler

$$\gamma_{Co} = \frac{a_{Co}}{X_{Co}} \quad (5.5)$$

bağıntısı yardımıyla kobalt aktivitesini (a_{Co}) hesaplanmasında kullanılmıştır [44]. Burada X_{Co} ; Alaşımdaki kobalt mol oranıdır. Hesaplama sonuçları Tablo 5.5’de gösterilmiştir.

Curufa geçen kobaltın tamamının CoO formunda olması durumunda kobaltın dağılım katsayısına, $L_{Co} = (\%Co)_{curuf} / a_{Co}$, karşılık oksijen basıncını gösteren grafikte (Şekil 5.5) ortalamayı gösterir hattın orijinden geçmesi gerekmektedir [45]. Şekil 5.5’de her bir oksijen kısmi basıncına karşılık yapılan dengeleme deneylerinin maksimum ve minimum dağılım katsayıları ve ortalamaları çizilmiştir. Grafikte oksijen basıncının $PO_2^{1/2}=0$ olduğu yerde kobaltın dağılım katsayısının sıfıra çok yakın olduğu görülmektedir. Bunun sonucu olarak da curuftaki kobaltın tamamının oksit formun olduğu anlaşılmaktadır [25,28,29]. Dengedeki curuf içersindeki kobaltın dağılım katsayı değerleri ekte bulunan Tablo A.1.’de verilmiştir.



Şekil 5.5. Kısmi oksijen basıncının kobaltın dağılım katsayısına etkisi.

Ayrıca kobalt oksidin curuftaki mol oranının hesaplanabilmesi için bakırın curuftaki formunun da bilinmesi gerekir. Curuftaki $CuO_{0.5}$ aktivitesi (3.13) nolu denklemdeki A sabiti yerine Tablo 3.2’de bulunan yüksek alumina içeren fayalitik curuflardaki değeri konarak elde edilmiştir [39]. Böylelikle

$$(\%Cu)_{curuf} = 29.9a_{CuO_{0.5}} \quad (5.6)$$

bağıntısı elde edilebilmektedir. Bu şartlar için $CuO_{0.5}$ ’in aktivite katsayısı da aynı tabloda verilmektedir ($\gamma_{CuO_{0.5}} = 3.32$). Buradan curufta çözülmüş bakır oksidin mol oranı

$$X_{Cu_2O} = \frac{a_{Cu_2O}}{\gamma_{Cu_2O}} \quad (5.7)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

CoO ve $CuO_{0.5}$ ’in hesaplanan bu değerleri, ölçülmüş FeO , Fe_2O_3 , SiO_2 ve Al_2O_3 değerleri ile birlikte CoO ’in curuftaki mol oranının hesaplanmasında kullanılmış ve sonuçlar Tablo 5.5’de verilmiştir. Dengelenmiş curuftaki bileşenlerin molar oranlarının tümü ise ekte bulunan Tablo A.2. de verilmiştir

Tablo 5.5. Kobaltın alaşım ve curuftaki aktivite ve katsayısı hesaplama sonuçları.

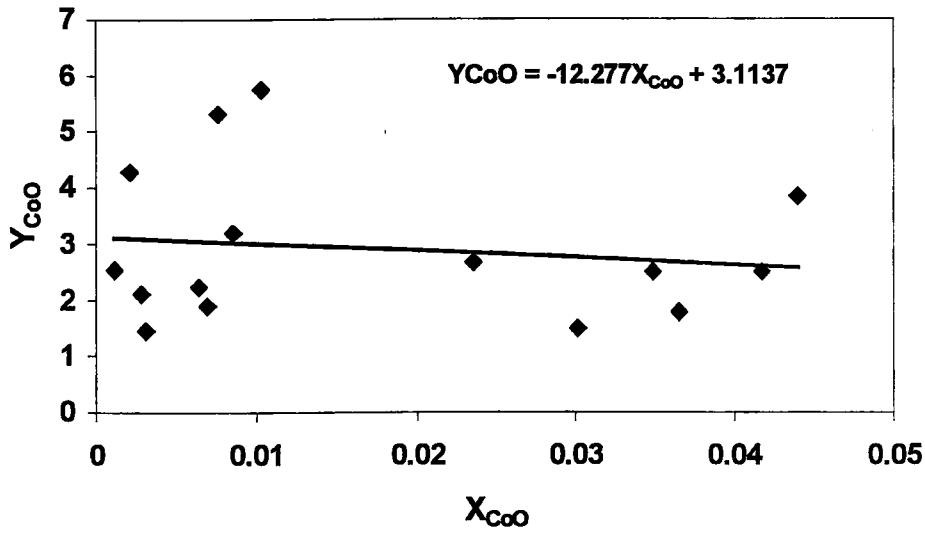
PO_2 (atm.)	Dengelenmiş Alaşım			Dengelenmiş Curuf		
	X_{Co}	X_{Cu}	a_{Co}	X_{CoO}	γ_{CoO}	a_{CoO}
1.125 x 10^{-8}	0.00075459	0.999245	0.009369	0.003841	1.450965	0.004542
	0.00240362	0.997596	0.029596	0.006451	2.233794	0.014348
	0.01094426	0.989056	0.129112	0.022437	2.657014	0.062594
	0.01557097	0.984429	0.179512	0.033425	2.492453	0.087028
	0.03310272	0.966897	0.350074	0.051732	3.858323	0.169716
2.396 x 10^{-9}	0.00217731	0.997823	0.02684	0.002794	2.101232	0.006005
	0.00483873	0.995161	0.058855	0.006815	1.892219	0.013168
	0.01757132	0.982429	0.200573	0.02924	1.487424	0.044875
	0.0268557	0.973144	0.292827	0.035949	1.79002	0.065515
	0.04719672	0.952803	0.466191	0.040612	2.496839	0.104302
4.536 x 10^{-10}	0.00251139	0.997489	0.030907	0.00107	2.532558	0.003008
	0.00784371	0.992156	0.09398	0.001946	4.27406	0.009147
	0.02550251	0.974497	0.279927	0.007709	3.181734	0.027245
	0.04091961	0.95908	0.416613	0.00675	5.31401	0.040549
	0.06812898	0.931871	0.609201	0.00919	5.749043	0.059293

Curuftaki kobalt oksidin aktivite katsayısı, γ_{CoO} , (5.3) nolu eşitlik ve Tablo 5.5 ‘deki değerler kullanılarak hesaplanmış; kobalt oksidin aktivitesi ise

$$a_{CoO} = \gamma_{CoO} \cdot X_{CoO} \quad (5.8)$$

eşitliğinde yerine konarak hesaplanmıştır ve aynı tabloda verilmiştir.

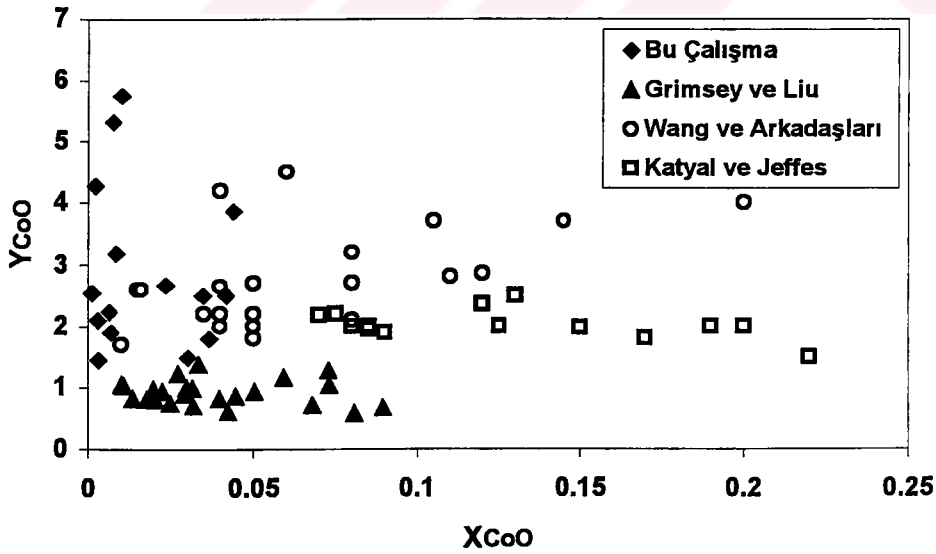
Elde edilen verilerle kobalt oksidin mol oranına karşılık aktivite katsayısının değişimi Şekil 5.6’da gösterilmiştir.



Şekil 5.6. 1673 K' de curuftaki kobalt oksidin mol oranına bağlı olarak aktivite katsayısındaki değişimi ($Y_{CoO}=\gamma_{CoO}$).

Bu grafikte kobalt oksidin curuftaki mol oranı arttıkça aktivite katsayısının düştüğü görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere bu azalış kobalt oksidin curufta % 4.28'e kadar artışında bile çok fazla olmamaktadır ve aşağıdaki formülle ifade edilebilir.

$$\gamma_{CoO} = -12.277 X_{CoO} + 3.1137 \quad (5.10)$$



Şekil 5.7. Curuftaki kobalt oksidin mol oranına bağlı aktivite katsayısındaki değişimin bu çalışma ve önceki çalışmalarla kıyaslanması ($Y_{CoO}=\gamma_{CoO}$).

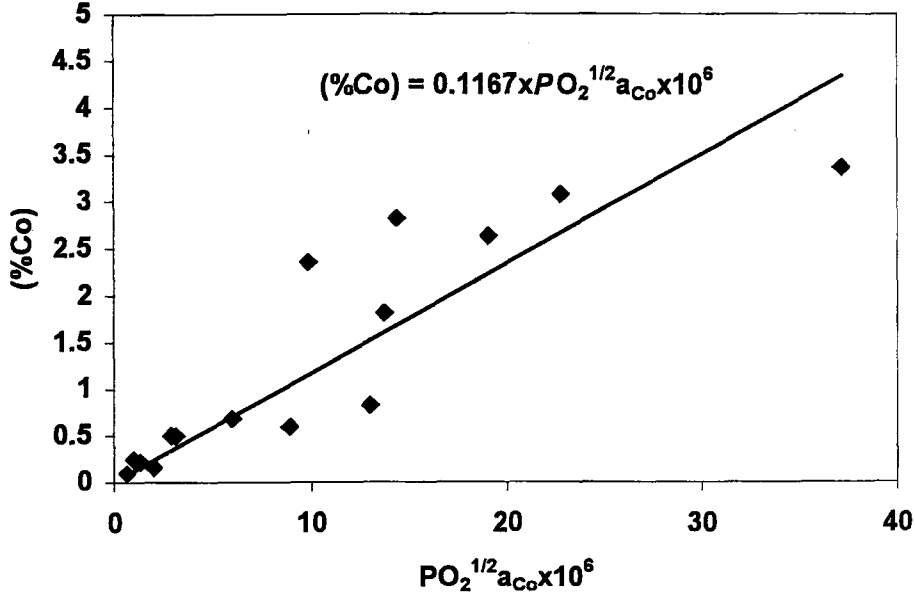
Bu eşitliğin belirlenmesinde kullanılan veriler literatürdeki değerlerle Şekil 5.7 de karşılaştırılmıştır. Wang ve arkadaşlarının [28,31] 1573 ve 1623 K arasında gerçekleştirdiği deneylerde, silika doymuş curuflardaki kobalt oksidin aktivite katsayısını ortalama 1.94, Grimsey ve Liu'nun çalışmasında aynı sıcaklıktaki ve silika doymuşluğunda ortalama 0.91, Katyal ve Jeffes'in çalışmasında ise 1553 ve 1651 K sıcaklık aralığında silika doymuşluğuna yakın curuflarda kobalt oksidin aktivite katsayısını ortalama 2 bulmuşlardır. Bu çalışmada ise 1673 K sıcaklıkta alumina içeren fayalitik curuflardaki kobalt oksidin katsayısı daha fazla bulunmuştur.

Bu çalışmada elde edilen (5.10) nolu eşitlikte, çarpan durumundaki mol oranı, curuftaki kobalt oksidin % 0 - % 4.28 bulunduğu arada kobalt oksit aktivite katsayısı üzerinde değer olarak ihmal edilebilir seviyelerdedir. Bu durumda aktivite katsayısı mol oranından bağımsız olarak

$$\gamma_{\text{CoO}} = 2.83 \pm 0.283 \quad (5.11)$$

şeklinde ifade edilebilir ve sabit değer olarak gösterilebilir.

Bu durumda kobaltın curufta çözünme mekanizması sabit bir sıcaklık için (5.3) nolu eşitlikle ifade edildiği gibi oksijen basıncının ve alaşımdaki kobaltın aktivitesinin bir fonksiyonudur. Bu çalışma için bu durum Şekil 5.8'de gösterilmiştir.



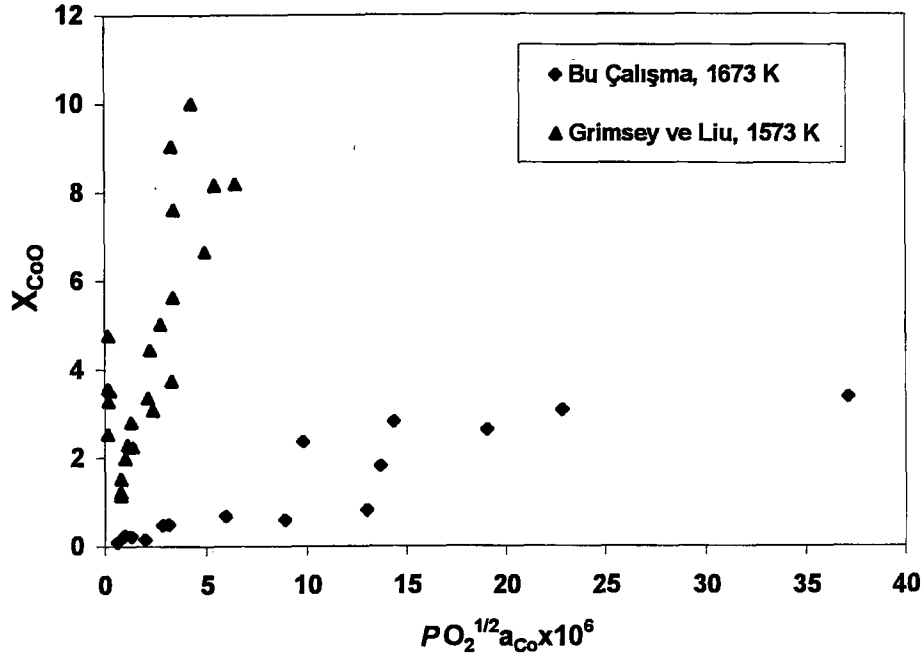
Şekil 5.8. Curuftaki kobaltın ağırlık yüzdesinin oksijen basıncına ve alaşımdaki kobaltın aktivitesine bağlı değişimi.

Bu grafikte kobaltın curuftaki çözünürlük artışının ortamdaki oksijen basıncının ve/veya alaşımdaki kobaltın aktivitesinin artışına bağlı olduğu görülmektedir. Bu grafikten hareketle,

$$(\%Co) = 0.1167 \times PO_2^{1/2} \cdot a_{Co} \times 10^6 \quad (5.12)$$

denklemini elde edilmek mümkündür.

Bu çalışmadaki bu veriler Grimsey ve Liu [29] nun 1573 K deki çalışmasıyla Şekil 5.9'da karşılaştırılmıştır. Buradan anlaşılacağı üzere kobaltın curuftaki çözünme artışı kobaltın aktivite ve/veya oksijen basıncıyla artmakta fakat sıcaklıkla azalmaktadır.



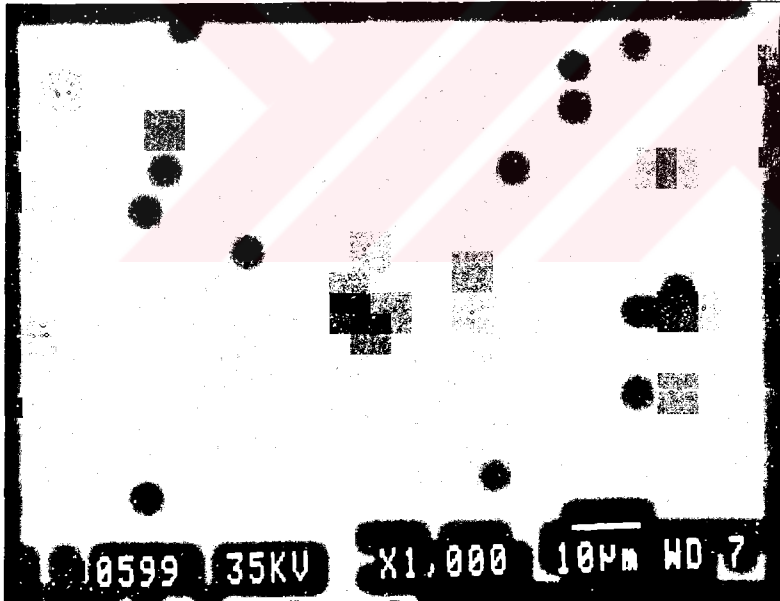
Şekil 5.9. Curuftaki kobaltın ağırlık yüzdesinin oksijen basıncı, alaşımdaki kobaltın aktivitesi ve sıcaklığa bağlı değişimi.

5.4. Dengelenmiş Curufun Elektron Mikroskobu (SEM) Karakterizasyonu

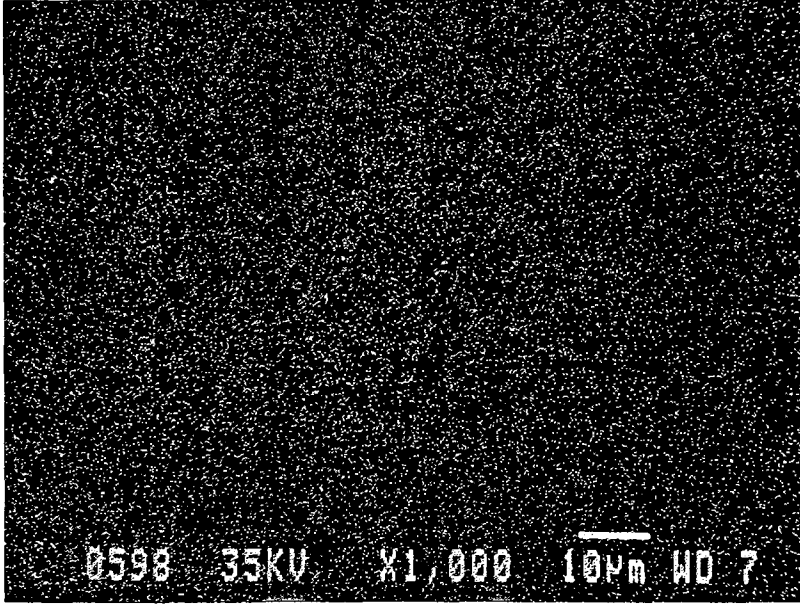
Başlangıç kobalt miktarı % 7 olan bakır alaşımıyla, 1.125×10^{-8} atm. kısmi oksijen basıncında, dengelenmiş curufun (%3.365 Co) elektron mikroskobu (SEM) back scatter genel görünüşü Şekil 5.10'da; bu curufun her bir bileşiminin K-Alfa X-Ray haritaları ise Şekil 5.11-5.15'de verilmiştir.



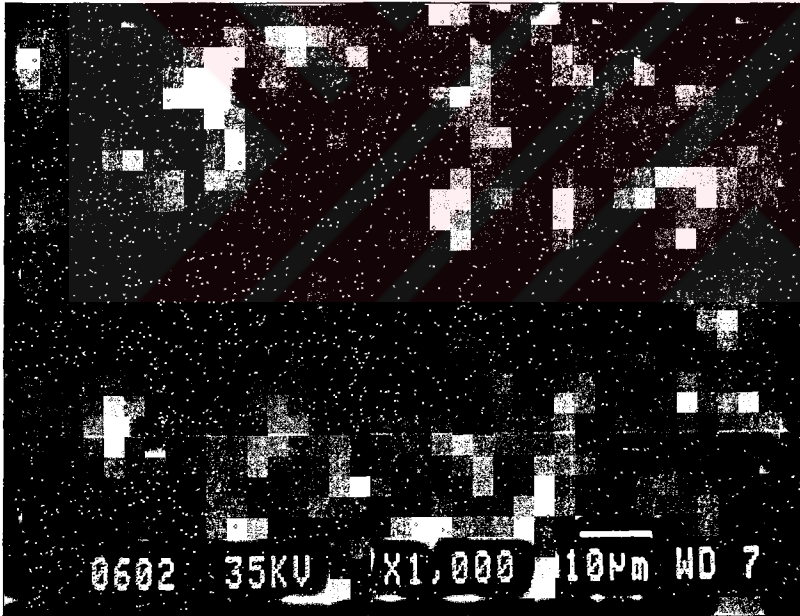
Şekil 5.10. Dengeye varmış curufun (%3.365 Co) elektron mikroskobu (SEM) back scatter genel görünüşü.



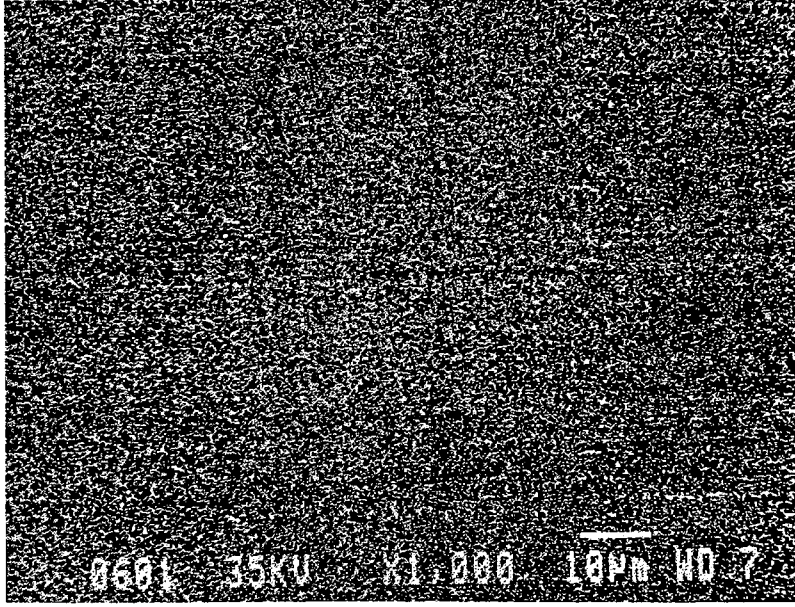
Şekil 5.11. Curuftaki alüminyumun K - Alfa X-Ray haritası.



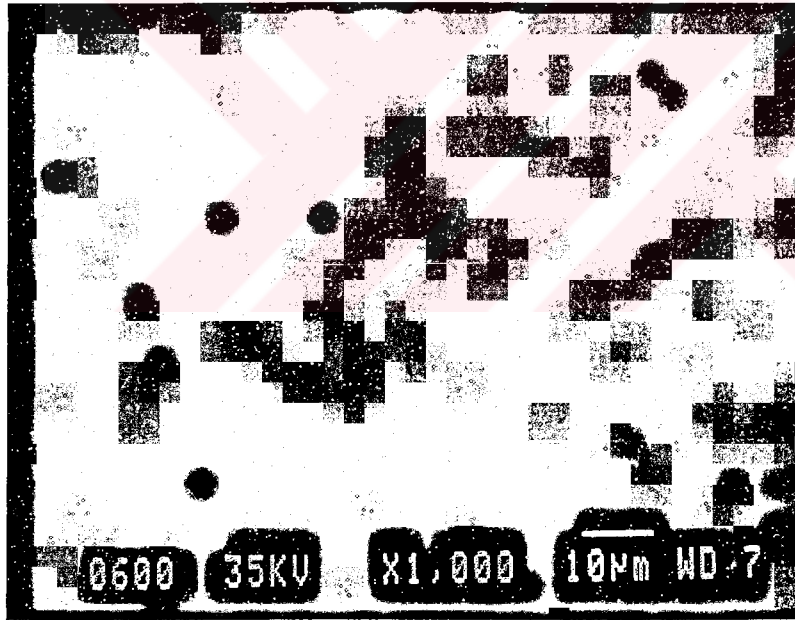
Şekil 5.12. Curuftaki kobaltın K - Alfa X-Ray haritası.



Şekil 5.13. Curuftaki bakırın K - Alfa X-Ray haritası.



Şekil 5.14. Curuftaki demirin K - Alfa X-Ray haritası.



Şekil 5.15. Curuftaki silisyumun K - Alfa X-Ray haritası.

6. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada bakır üretim curuflarındaki kobaltın davranışını incelemek ve bilimsel araştırmalara temel oluşturabilmek amacıyla, farklı miktarlarda kobalt içeren bakır alaşımlarının alumina içeren fayalitik curuflarla belli atmosfer ve sıcaklık koşullarında dengeye getirilerek kobalt oksidin curufta çözünme mekanizması araştırılmıştır. Bu çözünme mekanizması kobaltın hem alaşımdaki hem de curuftaki aktivite katsayıları ve aktivite değerlerinin ölçünmesiyle belirlenmiştir.
2. Saf malzemelerden hareketle dengeleme süresi tayini ve dengeleme deneyleri için gerekli kobalt içeren bakır alaşımları ve curuf hazırlanmış ve kimyasal analize verilmişlerdir. %3.2 kobalt içeren bakır alaşımı denge süresi tayini deneylerinde, % 7 kobalt içeren bakır alaşımı ise dengeleme deneylerinde kullanılmıştır. % 47 toplam demir, % 26 SiO₂ ve % 10 Al₂O₃ içeren curuf ise her iki deneysel çalışmada da kullanılmıştır.
3. Bakır üretim curuflarındaki kobaltın davranışını incelemek üzere, dengeleme süresi tayini ve dengeleme deneylerinde sıcaklık 1673 K seçilmiş, ayrıca denge ortamı için gerekli üç farklı oksijen basıncı CO ve CO₂ gazlarıyla yaratılarak, oksijen sensörü ile ölçülmüştür. Kısmi oksijen basınçları sırasıyla 1.125×10^{-8} , 2.396×10^{-9} , 4.536×10^{-10} atm. bulunmuştur.
4. Denge süresinin belirlenmesi için %3.2 Co içeren bakır alaşımı, curuf ile 1673 K'de kısmi oksijen basıncı 1.125×10^{-8} ve 4.536×10^{-10} atm. değerlerinde olduğu şartlarda 240 dakikaya kadar deney sürelerinde bekletilmiştir. Deneyler sonucunda 1.125×10^{-8} atm. kısmi oksijen basıncı altında yapılan deneylerde metalden curufa geçiş miktarı 4.53×10^{-10} atm. kısmi oksijen basıncına göre daha yüksek olmuştur. 1.125×10^{-8} atm. kısmi oksijen basıncı şartlarında 120 dak. sonunda kobalt konsantrasyonu metalde % 1.016 olurken curufta %1.859 olarak gerçekleşmiştir. 4.53×10^{-10} atm. kısmi oksijen basıncında ise aynı şartlarda bu değerler sırasıyla % 2.20 ve % 1.08 olduğu saptanmıştır. 120 dakikadan daha uzun sürelerde ise

değişim gözlenmemiştir. Bu nedenle dengeleme deneylerinde süre 120 dakika olarak belirlenmiştir.

5. Dengeye ulaşma süresi saptandıktan sonra, 1673 K sıcaklıkta, kısmi atmosfer basıncının 1.125×10^{-8} , 2.396×10^{-9} ve 4.536×10^{-10} atm. olduğu şartlarda ve başlangıç alaşımında kobalt miktarının % 0.5-7 arasında değiştiği bakır alaşımları ile curuf arasında 120 dakika sürelerde dengeleme deneyleri yapılmıştır. Başlangıç kobalt içeriği % 0.5 olan alaşımların sırasıyla, 1.125×10^{-8} , 2.396×10^{-9} , 4.536×10^{-10} atm. kısmi oksijen basınçlarında dengelenmiş alaşımlarının kobalt içeriği % 0.07, % 0.202 % 0.233 olurken; başlangıç kobalt içeriği % 7 olan alaşımların ise dengeleme sonu kobalt içeriği sırasıyla % 3.078, % 4.393, % 6.351 bulunmuştur.

6. Dengeleme deneyleri sonucunda ortam oksijen basıncı ve dengedeki alaşımın kobalt miktarı arttıkça curuftaki kobalt miktarının da arttığı anlaşılmıştır. Kobalt içeriği % 0.5 olan dengedeki alaşımların sırasıyla, 1.125×10^{-8} , 2.396×10^{-9} , 4.536×10^{-10} atm. kısmi oksijen basınçlarında dengede kaldığı curufun kobalt miktarı, % 0.241, % 0.214, % 0.092 olurken; kobalt içeriği % 7 olan dengedeki alaşımların dengede kaldığı curufun kobalt miktarı sırasıyla, % 3.365, % 3.075 ve % 0.818 olmuştur.

7. Curufa geçen kobaltın tamamının CoO formunda olması durumunda kobaltın dağılım katsayısına, $L_{Co} = (\%Co)_{curuf} / a_{Co}$, karşılık oksijen basıncını gösteren grafikte ortalama gösterir hattın orijinden geçmesi gerekmektedir. Dengeleme deneyi sonucunda oksijen basıncının $PO_2^{1/2} = 0$ olduğu yerde kobaltın dağılım katsayısının sıfıra çok yakın olduğu görülmektedir. Bunun sonucu olarak da curuftaki kobaltın tamamının oksit formunda olduğu anlaşılmıştır.

8. Dengeleme deney sonuçlarından faydalanılarak kobalt oksidin curuftaki aktivite ve aktivite katsayıları hesaplanmış ve curuftaki kobalt oksit mol oranının aktivite katsayısına karşılık,

$$\gamma_{CoO} = -12.277 X_{CoO} + 3.1137$$

Şeklinde ifade edilebileceği saptanmıştır. Bu eşitlikte, çarpan durumundaki mol oranı, curuftaki kobalt oksidin % 0 - % 4.28 bulunduğu arada kobalt oksit aktivite

katsayısı üzerinde değer olarak ihmal edilebilir seviyelerde olduğundan, aktivite katsayısı mol oranından bağımsız olarak

$$\gamma_{\text{CoO}} = 2.83 \pm 0.283$$

şeklinde ifade edilmiş ve sabit değer olarak gösterilmiştir.

9. Bu çalışmadaki sonuçlardan yola çıkılarak kobaltın curuftaki çözünürlük artışının ortamdaki oksijen basıncının ve/veya alaşımdaki kobaltın aktivitesinin artışına bağlı olduğu gösterilerek ,

$$(\% \text{Co}) = 0.1167 \times P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{Co}} \times 10^6$$

eşitliği elde edilmiştir.

Bu çalışma, Grimsey ve Liu' nun 1573 K deki çalışmasıyla karşılaştırılarak, kobaltın curuftaki çözünme artışının kobaltın aktivite ve/veya oksijen basıncıyla arttırmakta olduğu fakat sıcaklıkla azaldığı ispat edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Hurlich, C. S.**, Oct. 1977. Met. Progr., Vol.(112)5, pp. 67.
- [2] **Young, R. S.**, 1960. Cobalt, American Chemical Monograph Series, American Chemical Society, Rhinehold, No: 149, New York
- [3] **N. N.**, 1960, Cobalt Monograph, Cobalt Information Servise, Brussels, Belgium.
- [4] **N. N.**, September 17, 1998. Canmine Resources Corporation Cobalt Uses and Market, <http://www.canmine.com/annual98/5.html>.
- [5] **Chandler, H. E., Baxter, Jr. D.F.**, 1978. Met. Progr., Vol.113(1), pp. 41.
- [6] **Zaunscherb, Eric.**, July 3, 1996. COBALT the blue metal, Lee, Mineral Resource Industry Special Situations Research, <http://www.infomine.com/lza/>, Electronic Edition Editor & Publisher: CFA.
- [7] **Bakır**, Maden Cevherleri İhtisas komisyonu Dizisi, 1985. TBTAk, Mühendislik Araştırma Grubu, Ankara, Temmuz.
- [8] **Addemir, O.**, 1986, "Verteillung der verunreinigungen blei, zink und kobalt zwischen kupferstein und schlacke nach dem aufblasen von reduktionsmitteln", Erzmetall 39, Nr 2, pp. 74-80.
- [9] **Chadwick, J.R.**, February 1982. "Cobalt today, and its future recovery and use", World Mining, pp. 48-52.
- [10] **De Cuyper, J.**, November 1981, "Concentration of cobalt ores", International Conference on Cobalt, Metallurgy and Uses, Vol 1, Brussels, Belgium, 10-13, pp. 27-36.
- [11] **Sinha, S.N., Nogaromi, M.**, September 1982. "Activities of CoS and FeS in copper mattes and the behaviour of cobalt in copper mattes and the behaviour of cobalt in copper smelting" Metallurgical Transactions B, Vol 13B, pp. 461-470.
- [12] **Reddy, R.G., Healy, G.W.**, 1981. Distribution of Cobalt Between Liquid Copper and Copper Silicate Slag at 1573 K, Met. Trans., Vol. 12B, pp. 509-516.
- [13] **Reddy G.R., Healy G.W.**, 1981. "The Solubility of Cobalt in $\text{Cu}_2\text{O-CoO-SiO}_2$ Slags in Equilibrium with liquid Cu-Co alloys", Canadian Metallurgical Quarterly, Vol 20, No 2, ,pp. 135-143.
- [14] **Jones, R.T.**, 1998. " Recovery of Cobalt, Nikel, Copper from Slags Using DC-Arc Furnace Technology", Cobalt News, Vol.2, pp. 3-8.

- [15] **Yazawa, A.**, 1980. "Distribution of Various Elements Between Copper, Matte and Slag, *Erzmetall*, Vol.33, pp. 377-386.
- [16] **Snelgrove, W.R.N., Taylor, John C.**, 1981. *Canadian Metallurgical Quarterly*. Vol. 20, No.2 pp. 231-240.
- [17] **Yücel, O.**, Haziran 1986, "Ergani İzabe Curuflarındandaki Kobaltın Fe-Cu-Co alaşımında zenginleştirilmesi", *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] **Snelgrove, W.**, 1981. "The recovery of values from non-ferrous smelter slags", *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol 20, No 2, , pp. 231-240
- [19] **Imris, I., Komorova, L.**, 1982. "Cobalt extraction from copper converter slags", *Metallurgie XXII*, Vol 3, pp.143-154.
- [20] **Machev, U.V.**, 1970. "Distribution of cobalt among the main components of converter slags", *Tsvetnye Metally*, vol 11, No 12, pp.19.
- [21] **Imris I.**, 1982. "Cobalt distribution in Rokana Smelter", *Transaction IMM* 91, December, pp.153-161.
- [22] **MOORE, J.J, Phd, Bsc, MIM.**, 1981. *Chemical Metallurgy*, pp.154 Butterworth, London.
- [23] **Richardson, F.D., Jeffes, J.H.E.**, 1948. *J. Iron Steel Inst.*, 160, pp. 261.
- [24] **Shigco, Aramaki., Rustum Roy.**, 1959. *Nature*, 184, 631-32.
- [25] **Reddy, R.G.**, 30-Oct. 3, 1985. "Solubility of Cobalt in Copper Smelting and refining Slags, Second Congress Cobalt Metallurgy and Uses", *Cobalt Development Inst.*, Venice Sept., pp. 89-105.
- [26] **Yazawa, A., Nakazawa, S., Takeda, Y.**, 1983. "Advences in Sulfide Smelting", Vol.1, ed., H.Y.Sohn, D.B. George and A.D. Zunkel, TMS-AIME, , pp. 99.
- [27] **Yakada Y., Ishiwata S. And Yazawa A.**, 1983. *Trans. Japan Inst. of Metals*, Vol 24, pp. 518.
- [28] **Wang, S.S., Santander, N.H., And Toguri, J.M.**, 1974. "The Solubility of Nicel and Cobalt in Iron Silicate Slags, *Can. Metall. Trans.*, vol.5 pp. 261-65.
- [29] **Grimsey, Eric., J. Liu, Xuliang.**, 1995. "The Activity Coefficient of Cobalt Oxide in Silica-Saturated Irin Silicate Slags", *Metall.Trans.B.*, Vol.26B, pp.229-233.
- [30] **Smith, I.B., Masson, C.R.**, 1971. "Activities and Ionic Distribution in Cobalt Silicate Melts", *Can. J. Chemical.*, vol. 49, pp. 684-90.

- [31] **Wang, S.S., Kurtis., A.J., Toguri, J.M.**, 1973. Can. Metall. Q., vol.12, pp. 383-90.
- [32] **Grimsey E.J. and Toguri J.M.**, 1988. Can. Metall. Q., vol. 27, pp. 331-33
- [33] **Fontana, A., Ilunga, M., Mwema, M., Segers, L., Twite K., Winand R.**,1989. Extractive Metallurgy 89, IMM, London, , pp. 147-64.
- [34] **Katyal, A., And Jeffes, J.H.E.**, 1989. 3rd Int. Conf. On Molten Slags and Fluxes, University of Strathclyde, Glasgow, Institute of Metals, London, , pp. 46-55.
- [35] **Ruddle R.W. Taylor B.A.P.**, 1966. "The Solubility of Copper in Iron Silicate Slags, Trans. Inst. Min. Metall., C75, C1-12.
- [36] **Altman, R., And Kellog, H.H.**, 1972. "Solubility of Copper in Silica Saturated Iron Silicate Slags, Trans. Inst. Min. Metall C, 81, C163-75.
- [37] **Nagamori, M.**, 1974. "Metal Loss to Slag: Part 1. Sulfidic and Oxidic Dissolution of Copper in Fayalite Slag from Low Grade Matte", Metall. Trans, Vol.5, pp. 531-8.
- [38] **Elliot, B.J., See, J.B., Rankin, W.J.**, 1978. "Effect of Slag Composition on Copper Losses to Silica-Saturated Iron-Silicate Slags", Inst. Min. Met. C, C204-11.
- [39] **See, J.B., Rankin, W.J.**, 1983. Effect of Al_2O_3 and CaO on Solubility of Copper in Silica-Unsaturated Iron Silicate Slags at 1300 °C, Trans. Inst. Min. Metall. C, C9-13.
- [40] **Birks, N., And Meurer, G.H.**, 1982. Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Pittsburg, pp.160-70.
- [41] **HSC Chemistry for Windows®**, Outokumpu. Ver. 3.0
- [42] **Sharma, R.C., Lin, J.C., Chang ,Y.A.**, 1987. Metall. Trans. B, Vol 18B, pp. 237-44.
- [43] **Reddy, R.G.**, December 1980, "Distribution of Cobalt Between Liquid Copper-Copper Alloys and Cuprous-Silica Slags. Department of Metallurgy and Metallurgical Engineering, *Ph. D. thesis*, University of Utah.
- [44] **Gaskell, David R.**, 1973. "Introduction To Metallurgical Thermodynamics, International Student Edition, Washington D.C, pp, 315.
- [45] **Grimsey, E., Biswas, A.K.**, 1976. Trans. Inst. Min. Metall., vol. 85 C, pp. C200-207.

EKLER

Tablo A.1. Dengelenmiş curufdaki kobaltın dağılım katsayısı.

Deney No	PO_2	(%Co)	[aCo]	L_{Co} (%Co)/[aCo]
58.34	1.125 x 10^{-8}	0.241	0.0093689	25.72327954
58.35		0.495	0.0295963	16.72504457
58.26		1.81	0.1291125	14.01878484
58.36		2.629	0.1795119	14.64526787
58.37		3.365	0.3500738	9.612258311
58.43	2.396 x 10^{-9}	0.214	0.0268402	7.973104495
58.42		0.49	0.0588554	8.32549197
58.41		2.352	0.2005725	11.72643043
58.40		2.815	0.2928269	9.613188755
58.39		3.075	0.4661912	6.596005848
58.30	4.536 x 10^{-10}	0.092	0.0309065	2.976718776
58.31		0.155	0.0939796	1.649293595
58.18		0.675	0.2799271	2.411342351
58.33		0.593	0.4166127	1.423384213
58.32		0.818	0.6092014	1.342741494

Tablo A.2. Dengelenmiş curufdaki bileşenlerin molar oranları.

Deney no	PO_2 (atm.)	XCoO	XSiO ₂	XFeO	XFe ₂ O ₃	XAl ₂ O ₃	XCu ₂ O
58.34	1.125 x 10^{-8}	0.0031	0.2879	0.5139	0.0357	0.1545	0.00644
58.35		0.0064	0.2488	0.5727	0.0154	0.1515	0.00679
58.26		0.0236	0.267	0.5307	0.0299	0.1404	0.01089
58.36		0.0349	0.2587	0.4929	0.0389	0.1685	0.00774
58.37		0.044	0.2471	0.5423	0.0451	0.1187	0.00381
58.43	2.396 x 10^{-9}	0.0029	0.2439	0.6115	0.0188	0.1194	0.00446
58.42		0.007	0.2595	0.5432	0.0268	0.1567	0.00858
58.41		0.0302	0.2744	0.5326	0.0279	0.1237	0.01484
58.40		0.0366	0.2824	0.4915	0.0284	0.1536	0.00976
58.39		0.0418	0.2447	0.5397	0.0418	0.128	0.00498
58.30	4.536 x 10^{-10}	0.0012	0.2325	0.5796	0.0106	0.1712	0.00644
58.31		0.0021	0.2863	0.4829	0.0563	0.1669	0.00679
58.18		0.0086	0.2886	0.5263	0.0114	0.1614	0.00504
58.33		0.0076	0.2453	0.565	0.0144	0.1647	0.00381
58.32		0.0103	0.2558	0.5598	0.0094	0.159	0.00774

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Ankara Ayrancı Lisesi'nde mezun oldu. 1993 yılında İTÜ İngilizce Hazırlık Bölümünü bitirdi. 1997 yılında İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Müh. Bölümü'nden Mezun oldu. Aynı yıl İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Müh. Üretim Programında yüksek lisans yapmaya hak kazandı. 1998 yılında aynı bölümde araştırma görevlisi kadrosuna geçti. Halen yüksek lisans çalışmasını araştırma görevlisi olarak sürdürmektedir.

