

An Investigation on the Removal of Alkali from Sinter Mix with the Chlorinating Evaporation Method

Mustafa Boyrazli

Firat University, Engineering Faculty, Metallurgy and Materials Engineering Department,
23119 Elazig/Turkey
E-mail: mboyrazli@firat.edu.tr

Zeki Cizemecioglu

Istanbul Commerce University, Faculty of Engineering and Design, Jewellery Engineering Department,
34840, Istanbul/Turkey

The research is financed by project of MF 13.22 (FUBAP- Firat University)

Abstract

In this study, the removal of the alkali which exists in the blended sinter material that provided from Erdemir Plants, was investigated. In the Experiments, the stoichiometric amount of all the impurities in the original sinter blend was calculated and was added 1, 2, 4 and 6 times of stoichiometric quantity the solid CaCl_2 in sinter blend. Experiments were performed at 1350 °C, the parameters such as, particle size and the amount of CaCl_2 on the alkali removal efficiencies were investigated.

Both the solid and solution CaCl_2 was added the ratio of 0,5,1,2 and 3% (up to 1, 2, 4 and 6 times of the stoichiometric amount) in the sinter mix. For the samples added Calcium chloride as a solid form, optimal results were obtained with the 3% CaCl_2 (6 times of the stoichiometric amount). These samples were achieved 41.54% and 21.09% removal efficiency for K_2O and Na_2O respectively.

In experiments investigated the effect of particle size on alkali removal, the original mixture fractionated different and experiments were performed separately for each fraction. The size distribution experiments, as expected, the best results are obtained -0.10 mm grain size samples which were added 3% CaCl_2 as a solid form, has been removed K_2O and Na_2O , 59.13%, and 69.21% removal efficiency respectively. As a result of addition 3% CaCl_2 as the solution, it was obtained the yield for K_2O and Na_2O respectively 49,09% and 28,7%. In the experiments performed on the sinter materials with -100 micron particle size was obtained the yield for K_2O and Na_2O in order of 88.08% and 73.26%.

Keywords: The alkalis, Iron ore, sintering.

Sinter Harmanında Klorlayıcı Buharlaştırma Yöntemi İle Alkali Giderimi

Özet

Bu çalışmada Erdemir tesislerinden temin edilen harmanlanmış sinterlik malzeme üzerinde alkali giderimi incelenmiştir. Orijinal sinter harmanı herhangi bir değişikliğe uğratılmaksızın yapılan deneylerde, tüm safsızlıklar için hesaplanmış stokyometrik miktarın 1,2, 4 ve 6 katı CaCl_2 sinter harmanına ilave edilmiştir. 1350 °C da yapılan çalışmalarda toz halinde CaCl_2 kullanılmış, tane boyutu, sıcaklık, sinterleme süresi, kok oranı ve CaCl_2 miktarı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Sinter karışımına %0,5,1,2 ve 3 (stokyometrik miktarın 1,2,4 ve 6 katı) CaCl_2 hem katı hem de çözelti halinde ilave edildi. Kalsiyum klorürün katı olarak ilave edildiği numunelerde optimal sonuçlar %3 CaCl_2

(stokiyometrik miktarın 6 katı) ilavesi yapılan numunelerde, K₂O için giderme verimi % 41,54 olurken, Na₂O için % 21,09 giderme verimi elde edilmiştir.

Tane boyutunun alkali giderimi üzerine etkisinin incelendiği deneylerde, orijinal karışım farklı fraksiyonlara ayrılmış ve deneyler her bir fraksiyon için ayrı ayrı yapılmıştır. Boyut dağılımı deneylerinde beklenildiği gibi en iyi sonuçlar -0,10mm tane boyutunda elde edilmiş olup %3 CaCl₂'nin katı olarak ilavesiyle, K₂O ve Na₂O sırasıyla %69,21 ve %59,13 giderim verimiyle uzaklaştırılmıştır. %3 CaCl₂'nin çözelti halinde ilave edilmesi sonucu orijinal harmanda K₂O'da% 41,54, Na₂O'da ise% 21,09 giderim verimi elde edilmiştir. -100 mikron tane boyutlu sinterlik malzemede ise bu oranlar K₂O için %88,08 olurken Na₂O için %73,26 değeri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Alkaliler, Demir Cevheri, Sinterleme

1. Giriş

Alkaliler yüksek fırına başlıca, kompleks silikatlar, demir cevherindeki bir kısım gang mineralleriyle (feldspatlar (K₂O·Al₂O₃·6SiO₂, Na₂O·Al₂O₃·4SiO₂), feldspoitler (Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂, K₂O·Al₂O₃·4SiO₂), tuzlar (Na₂O₂), karbonatlar (Na₂OCO₂), piroksenler (Na₂O·Fe₂O₃·4SiO₂, K₂O·SiO₂), cüruflaştırıcılarla, ve kok külüyle girmekte ve refrakterlerle reaksiyona girenlerin dışındakiler, üst kısımdaki gazların içinde asılı taneler olarak ya da cürufa geçerek fırını terk ederler(Lu,1973;Stephanson ,1973). Alkali bileşiklerin yüksek fırın duvarları üzerinde birikmeleri ve bu birikimlerin zamanla büyümesi sonucu kabuk (Scaffold) oluşumuna neden olurlar. Bu oluşum aşağıya inen şarjın hareketini engeller ve fırındaki sıcaklık dağılımını etkiler. Kokta yoğunlaşan alkaliler aynı zamanda kokun reaktivitesini artırarak, yüksek fırındaki kok tüketimini artırırlar(Aydın,1987; Davies vd.,1978;Stephanson ,1973).

Şarjdaki alkalilerin neden olduğu bir başka problemde sıvı ham demirin kükürt içeriğinin artmasına neden olmalarıdır. Yüksek fırında alkalilerin cüruf fazına alınabilmesi için asit karakterli cürufu çalışılması gerektiğinden, sıvı ham demirdeki kükürt miktarı artmakta ve bunun sonucu olarak çelik üretiminden önce sıvı ham demirdeki kükürdün giderilmesi amacıyla harici bir kükürt giderme kademesine ihtiyaç duyulmaktadır(Hilding, 2001;Aydın,1987).

Alkali girdisi fırının rejimine bağlı olarak 2-6 kg(Na₂O+K₂O)/(ton sıvı demir) arasındadır. Redüklenme potansiyelleri ve sıcaklıkları en yüksek tüyer seviyesine yakın yerlerde olup, yüksek fırının üst bölgelerine doğru azalır, üst bölgelerde ise çok kararlı bir yapıya sahiptirler.

Potasyum bileşikleri sodyum içeren benzer bileşiklerden daha az kararlıdır ve sodyuma nazaran daha fazla zorluk çıkartır. Şekil 1 'de şematik olarak potasyum sirkülasyonu görülmektedir. (Hilding, 2001;Lu, 1973 ;Stephanson,1973; Abraham ve Staffanson,1975).

Yüksek fırın operasyonlarında en fazla zorluk çıkaran alkaliler, K₂O ve Na₂O karbon tarafından (1) ve (2) reaksiyonlarına göre redüklenir(Aydın,1987;Stephanson,1973).



Alkali silikatların yüksek sıcaklık bölgelerinde karbon tarafından indirgenmeleri ise,(3) ve (4) reaksiyonlarına göre gerçekleşir.



Alkali silikatların parçalanması sonucunda açığa çıkan SiO₂, sıcaklık ve karbon miktarındaki artışa bağlı olarak (5) ve (6) reaksiyonlarına göre indirgenir.



Saf potasyum silikat 1 atm. CO basıncında 1550 °C'nin üzerinde, saf sodyum silikat ise 1700 °C'nin

üzerindeki sıcaklıklarda indirgenmekte ve CO basıncının düşmesi ile indirgenme sıcaklıkları da düşmektedir. Bundan dolayı bu reaksiyonların oluşumları fırının o bölgesindeki CO kısmi basıncına ve sıcaklığa bağlıdır. (3), (4) reaksiyonları gereği açığa çıkan alkali buharları yükselen gazla birlikte yukarı çıkarlar. Oksitleyici tüyer bölgesinin dışında, sıcaklık ve yüksek azot potansiyeli nedeniyle alkalilerin bir kısmı (7) ve (8) reaksiyonlarında gösterildiği gibi siyanür bileşiklerine dönüşürler.



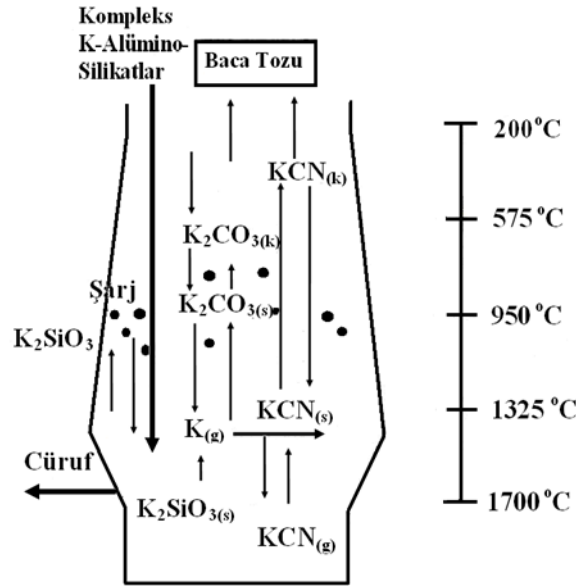
Potasyum siyanür tüyer bölgesinde çok az bulunur, kısmi basıncı saf potasyumdan daha yüksek olup $1625^{\circ}C$ 'ın altındaki sıcaklıklarda kararsızdır. Bundan dolayı yüksek fırın haznesini terk eden gazlar arasında, metalik Na ve K buharlarının yanı sıra bir miktarda alkali siyanür buharları olabilir.

Demir cevher ve konsantrelerinden alkalilerin ve diğer empürütelerin giderilmesi amacıyla uygulanan yöntemlerin en önemlisi klorlayıcı buharlaştırmadır. Bu yöntem, metal oksit ve sülfürlerinden kolay oluşan ve düşük sıcaklıklarda yüksek buhar basıncına sahip metal klorürlerin oluşturulması prensibine dayanmaktadır (Bor, 1989; Aydın, 1987)

Bir metal oksidin klorürleşme reaksiyonu



şeklinde yazılabilir. Bu reaksiyonda metal klorürün oluşması metalin klor ve oksijene olan afinitesine bağlıdır. Bu reaksiyon termodinamik olarak, metal klorürün metal oksitten daha kararlı olduğu durumlarda geçerlidir. Bu şart sağlanmadığı durumlarda ortama bir miktar karbon ilavesi yapılarak reaksiyonun klorürleşme yönünde gerçekleşmesi sağlanabilir.



Şekil 1. Yüksek fırında potasyum sirkülasyonu (Hilding, 2001).



Demir cevherlerinin sinterlenme işlemleri 1350-1450°C'de yapılmaktadır. Sinterleme esnasında yeniden kristalleşme ile difüzyon bağları oluşmakta hematit ve manyetit kristallerinin büyümesi sonucunda da küçük partiküllerin erimeden birbirine yapışmaları gerçekleşmektedir. Sinterleme işlemlerinde gaz ve katı arasında gerçekleşen ısı alışverişi ile yatak yüksekliğinin üzerinde gaz basıncı düşer (Vanderheyden ve Mathy, 2001; Adilson vd., 2012).

2. Deneysel Çalışmalar

Kimyasal bileşimi Tablo 1.'de verilen sinter harmanı üzerinde yapılan alkali gidermeye yönelik deneysel çalışmalar katı ve çözelti CaCl_2 ilaveli olmak üzere iki bölümde incelenmiştir. Her iki deneyde de sinterlik numuneden 10 gr alınarak yüksek sıcaklıklara dayanabilen alümina zirkon kroze içerisine konulmuş ve 1350 °C sıcaklıkta hava akımında çalıştırılan bir tüp fırına kademeli olarak (25-600°C'ye 10 dakikada, 600-1350°C'ye 10 dakika ve 1350 °C'de 30 dakika) verilmiştir.

Alkali ve empürite giderici reaktif olarak kullanılan kalsiyum klorür ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) %99,5 saflıkta olup deneysel çalışmalar da stokyometrik miktar hesaplanarak kullanılmıştır.

Boyut dağılımının alkali giderim verimine olan etkisinin incelenmesi amacıyla öncelikle orijinal olarak adlandırılmış olan endüstriyel boyutlardaki sinter harmanı üzerinde çalışılmış, sonra da daha önce boyut tasnifi yapılmış olan -0,50 + 0,35; -0,350 + 0,25 ; -0,25+0,10 ve -0,10 mm tane aralığındaki numuneler üzerinde çalışılmıştır. Yapılan deneylerde, sinter harmanına $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ katkısı hem katı olarak ilave edilmiş hem de çözelti olarak püskürtülmüştür.

İşlemler sonunda elde edilen numunelerde alkali giderimi için verim hesapları aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

$$\%V = \frac{\text{Başlangıçtaki Miktar} - \text{Örnekte Kalan Miktar}}{\text{Başlangıçtaki Miktar}} \times 100$$

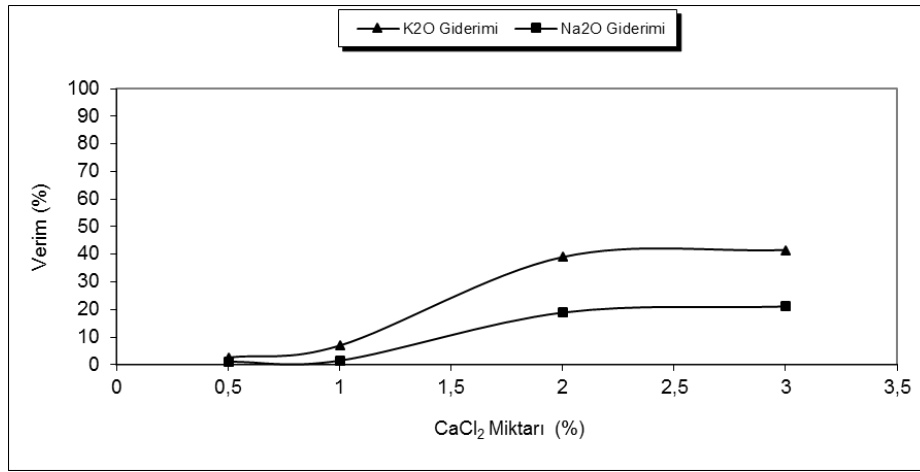
Tablo 1. Sinter Harmanının Kimyasal Analizi

Bileşen/Element	%	Bileşen/Element	%
Fe	53,4	Na ₂ O	0,092
SiO ₂	3,51	K ₂ O	0,159
Mn	0,61	As	0,028
Al ₂ O ₃	1,68	Cu	0,024
CaO	7,95	Zn	0,019
MgO	1,65	Pb	0,01
P	0,069	C	3,71
S	0,064	Ni	0,01
Cr	0,011		

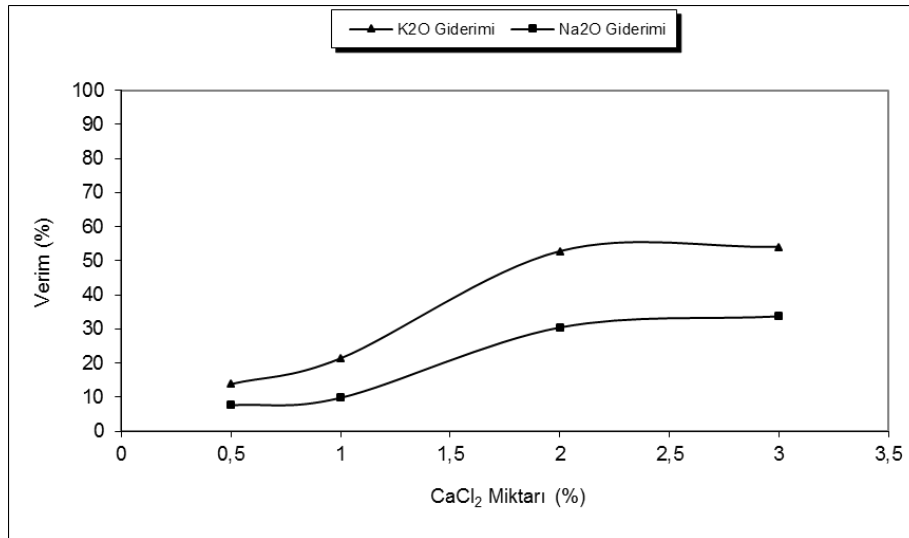
2.1 Deneysel Sonuçları

Sinter harmanı üzerinde yapılan alkalileri gidermeye yönelik deneysel çalışmalar katı ve çözelti CaCl_2 ilaveli olmak üzere iki bölümde incelenmiştir. Her iki deneyde de sinterlik numuneden 10 gr alınarak yüksek sıcaklıklara dayanabilen alümina zirkon kroze içerisinde konularak 1350°C sıcaklıktaki fırına kademeli olarak verilmiştir. Sinterleme işlemi pelet numunelerinin pişirilme işlemine benzer şekilde ($25-600^\circ\text{C}$ 'ye 10 dakikada, $600-1350^\circ\text{C}$ 'ye 10 dakika ve 1350°C 'de 30 dakika) tüp fırına itilerek 1350°C 'de hava akımında yapılmıştır.

Başlangıçta orijinal sinter harmanına %0,5,1,2 ve 3 (stokiyometrik miktarın 1,2,4 ve 6 katı) CaCl_2 katı olarak ilave edildiğinde K_2O 'da sırasıyla %2,66, %6,95, %39,03 ve %41,54; Na_2O 'da ise sırasıyla %1,09, %1,52, %18,91 ve %21,09 oranında giderim verimi elde edildi. Aynı miktar CaCl_2 çözelti halinde püskürtülmesi sonucu, K_2O 'da sırasıyla %8,83, %16,38, %47,83 ve %49,09; Na_2O 'da ise %2,61, %4,78, %25,43 ve %28,7 oranında giderim verimi değerleri elde edilmiştir (Şekil 2 (a) ve (b)).



(a)

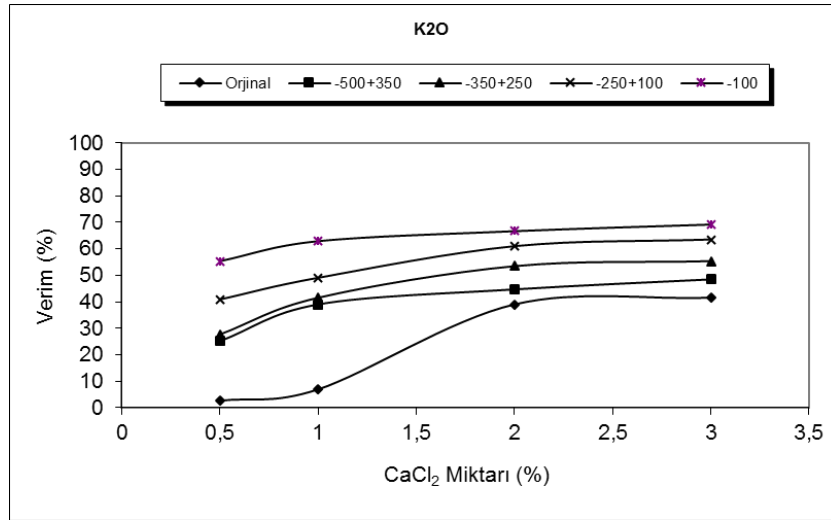


(b)

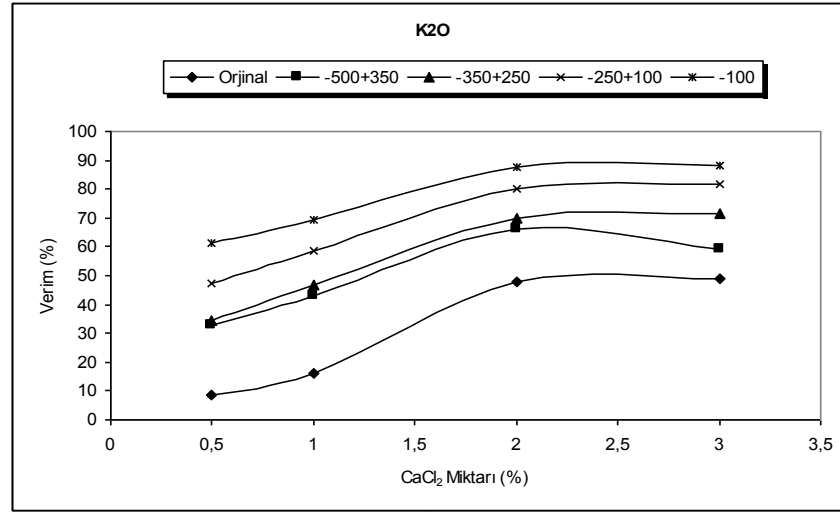
Şekil 2. Sinter harmanına katı(a) ve çözelti (b) olarak ilave edilen CaCl_2 miktarına bağlı olarak Na_2O ve K_2O Giderim verimleri.

Na_2O , K_2O 'dan daha kararlı bir yapıya ve daha düşük buhar basıncına sahip olduğu için, K_2O 'nun giderim verimi daha yüksek çıkmaktadır. Çözelti içindeki CaCl_2 'den gelen Cl^- iyonlarının katı partiküllerle teması ve tanecik gözeneklerine difüze olmasından dolayı, giderim veriminde katı ilaveye nazaran daha yüksek verimlerin elde edilmesini sağlamıştır.

Boyut dağılımının alkali giderimine etkisini görmek için daha önce boyut tasnifi yapılmış olan $-0,50 + 0,35$; $-0,350 + 0,25$; $-0,25+0,10$ ve $-0,10$ mm tane aralığındaki numuneler üzerinde yapılan çalışmalarda (şekil 3 (a),(b) ve şekil 4 (a),(b)) hem K_2O gideriminde hem de Na_2O gideriminde tane boyunun küçülmesine paralel olarak giderim verimlerinde yüksek değerler elde edilmiştir.

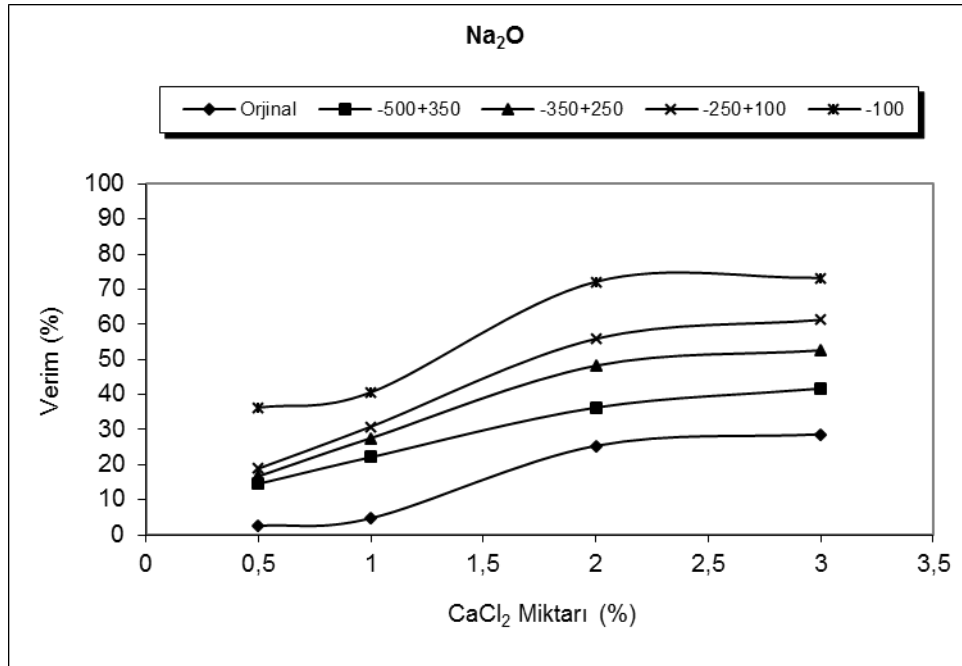


(a)

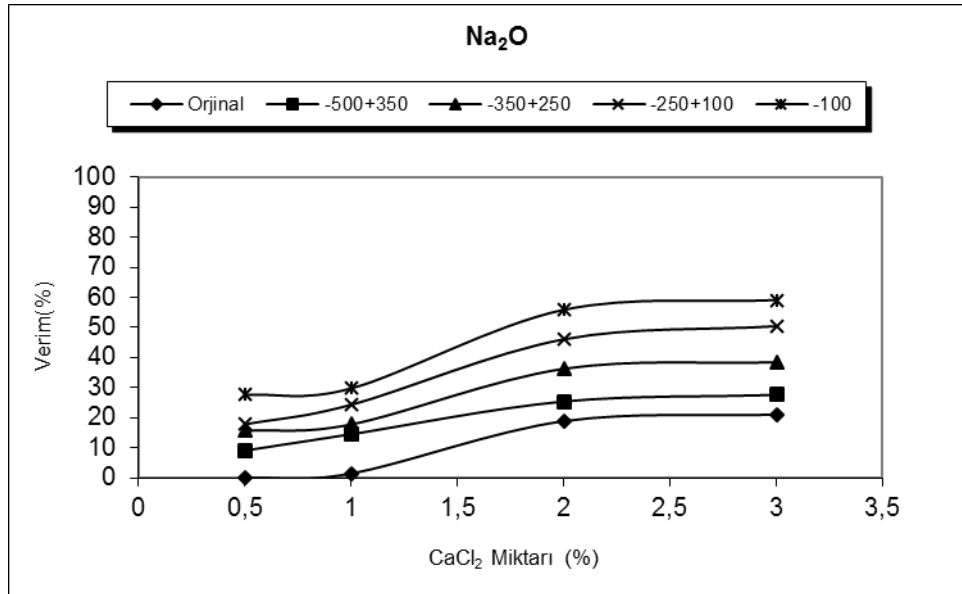


(b)

Şekil 3. Farklı tane boyutlarına ayrılmış sinter harmanına (a)katı, (b) çözelti olarak ilave edilen CaCl_2 miktarına bağlı olarak K_2O Giderim verimi.



(a)



(b)

Şekil 4. Farklı tane boyutlarına ayrılmış sinter harmanına (a) çözelti, (b) katı olarak ilave edilen CaCl₂ miktarına bağlı olarak Na₂O Giderim verimi.

%3 CaCl₂ 'nin -0,50 + 0,35 tane boyutuna katı olarak ilave edilmesiyle K₂O'da %48,49, Na₂O'da %27,64'lük giderim verimi elde edilirken bu değerler çözelti olarak ilave edilen numunelerde K₂O'da %59,21, Na₂O'da %41,74 olarak ölçülmüştür.

-0,350 + 0,25 boyut aralığında aynı miktar katı CaCl₂ ilavesinde K₂O'da %55,38, Na₂O'da %38,48 değerleri

okunmuş, CaCl_2 'nin çözelti olarak ilavesinde ise %71,73 ve %52,61 değerleri elde edilmiştir.

-0,25+0,10 boyut aralığında %3 CaCl_2 'nin katı olarak ilave edilmesi sonucu K_2O ve Na_2O 'da sırasıyla %63,55 ve %50,43, aynı miktar CaCl_2 nin çözelti olarak ilave edilmesi durumunda K_2O ve Na_2O 'da yine sırasıyla %81,79 ve %61,30 giderim verim değerleri elde edilmiştir.

-0,10 mm boyut aralığındaki numunelerde ise %3 CaCl_2 'nin katı olarak ilavesiyle K_2O ve Na_2O sırasıyla %69,21 ve %59,13 değerleri elde edilmiş, çözelti olarak ilave edilmesi durumunda K_2O gideriminde %88,08'lik bir verim değerine, Na_2O 'da ise %73,26'lık bir verim değerine ulaşılabilmektedir.

Sinter harmanı ile yapılan tüm deneylerde %2 CaCl_2 ilavesine kadar giderim verimlerinde hızlı bir yükseliş, %2'den sonra fazla bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Yüksek fırına yüklenen şarj maddeleri içerisinde demirli bütün atıkların topaklaştırılmasından elde edilen sinterde alkalilerin yüksek oranda bulunmasından dolayı sinterleme sırasında gerçekleştirilebilecek alkali giderme yönteminin belirlenmesi büyük öneme sahiptir. Endüstriyel sinterleme işleminde ilave bir prosese gerek olmaksızın alkali gidermeye yönelik orijinal sinter harmanı herhangi bir değişikliğe uğratılmaksızın yapılan deneylerde, tüm safsızlıklar için hesaplanmış stokyometrik miktarın 1,2, 4 ve 6 katı CaCl_2 sinter harmanına katı ve çözelti olarak ilave edilmiştir. Optimum alkali giderme şartlarının belirlenmesine yönelik olarak sinter harmanında yapılan çalışmalar, aşağıdaki sonuçları vermektedir.

1. Kalsiyum klorürün katı olarak ilave edildiği orijinal sinter olarak adlandırılan numunelerde en iyi sonuçlar %2 CaCl_2 (stokyometrik miktarın 6 katı) ilavesi yapılan numunelerde K_2O giderme verimi % 41,54 olurken, Na_2O 'da % 21,09 giderme verimi elde edilmiştir.

2. Termodinamik olarak incelendiğinde, daha az kararlı olan ve daha yüksek buhar basıncına sahip olan K_2O 'nun Na_2O 'dan daha fazla giderilmesinin nedeni olarak açıklanabilir.

3. Kalsiyum klorürün çözelti halinde ilave edildiği numunelerde %2 CaCl_2 ilavesi durumunda K_2O 'da %49,09, Na_2O 'da ise %28,7 giderim verimleri elde edilmiştir. Bu durum çözelti içindeki CaCl_2 'nin ihtiva ettiği Cl^- iyonlarının katı partiküllerle temasının daha kolay olduğunu bundan dolayı da giderim veriminde katı ilaveye nazaran daha yüksek verimler elde edilmesine neden olduğu düşünülmektedir.

4. Alkali gidermeye yönelik sinterleme deneylerinde kalsiyum klorürün çözelti olarak ilavesinin alkali ve safsızlıkların giderilmesinde katı kalsiyum klorür ilavesine göre daha etkili olduğu görülmüştür.

5. Kalsiyum klorür korozif bir maddedir. Sinter harmanına ilave edilmesi durumunda sinter ızgaralarında korozif etkiye neden olabileceği düşünülerek sinter harmanında kalsiyum klorürün katı olarak harmanlandıktan sonra sinter ızgaralarına sevk edilmesi daha avantajlı görülmektedir.

6. Boyut dağılımının alkali giderim verimine etkisinin incelendiği deneylerde:

i) -0,50 + 0,35; -0,350 + 0,25 ; -0,25+0,10 ve -0,10 mm tane aralığındaki numuneler üzerinde yapılan çalışmalarda hem K_2O gideriminde hem de Na_2O gideriminde tane boyunun küçülmesine paralel olarak giderim verimlerinde yüksek değerler elde edilmiştir. Minerallerin tane boyutu küçüldükçe yüzey alanları dolayısıyla da reaktifle etkileşimi artar. Boyut dağılımı deneylerinde beklenildiği gibi en iyi sonuçlar -0,10mm tane boyutunda elde edilmiş olup %3 CaCl_2 'nin katı olarak ilavesiyle, K_2O ve Na_2O sırasıyla %69,21 ve %59,13 giderim verimiyle uzaklaştırılmış, aynı miktar CaCl_2 'nin çözelti olarak ilave edilmesi durumunda K_2O gideriminde %88,08'lik bir verim değerine, Na_2O 'da ise %73,26'lık bir verim değerine ulaşılabilmektedir.

ii) Sinter harmanı ile yapılan tüm deneylerde %2 CaCl_2 ilavesine kadar giderim verimlerinde hızlı bir yükseliş olduğu gözlemlenmiş, %2'den sonra fazla bir değişiklik olmadığı anlaşılmıştır. Bu verilerden yola çıkarak yüksek fırınlara yüklenen şarj maddeleri içerisindeki demirli bütün atıkların topaklaştırılmasından elde edilen sinter harmanına %2 CaCl_2 ilavesi sonucu sinter harmanında bulunan alkali ve empüritelere uzaklaştırılarak yüksek fırın refrakterlerine ve çalışma rejimine vermiş oldukları olumsuzluklar giderilebilir.

4. Kaynaklar

- Aydın S., (1987), “Divriği A Kafası Manyetit Cevherlerindeki Alkalilerin Klorlayıcı Buharlaştırma Yöntemi ile Giderilmesi” Doktora Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul-1987
- Davies, J., Moon, J.T. ve Traice, F.B., (1978), “Alkalis in the Blast Furnace” Ironmaking and Steelmaking, No:4, pp:151-161
- Stephanson, R.L., (1973), “ Effect of Alkalis on Blast Furnace Operation” 1st Mc Master Symposium on Iron and Steel Making,1973, 3.1 - 3.14
- Bor F.Y., (1989) “Ekstraktif Metalurji Prensipleri”, Kısım II, İTÜ Kütüphanesi, Sayı 1389, İstanbul, 284
- Hilding S., T., (2001), *Investigation of Accretion Formation in Blast Furnace Shaft*, 2001:337.ISSN:1402-1617.ISRN:LTU-EX-01/337-SE
- Adilson J. C., Sazaki Y., Yagi J.,2012, Three Dimensional Mathematical Model of the Iron Ore Sintering Process Based on Multiphase Theory, Materials Research. 2012; 15(6): 848-858 DOI: 10.1590/S1516-14392012005000107
- Vanderheyden, B., ve Mathy, C. (2000), “Mathematical Model of the Sintering Process Taking into Account Different Input Gas Conditions” La Revue de Métallurgie 2001., International Steelmaking Conference ,Paris, December, 13-14, 2000, Session 6
- Lu, W.K., (1973),“Fundamentals of Alkali Containing Compounds” 1st., Mc Master Symposium on Iron and Steel Making, 1973, 2.1 - 2.17
- Abraham, K.P. ve Staffanson, L.I., (1975), “Alkali Problem in the Blast Furnace” Scandinavian Journal of Metallurgy 4, 1975, 193-204