

PIROMETALURJİ DENEYİ

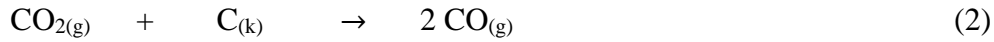
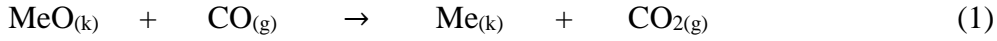
KARBOTERMİK REDÜKSİYON

Metal oksitleri karbürler ve nitrürlere dönüştürmek amacıyla kullanılan karbotermal redüksiyon işlemi, genellikle bir karbon kaynağının metal oksitle birlikte fırında yüksek bir sıcaklıkta ısıtılmasıyla gerçekleştirilir. Diğer bir ifade ile karbotermal redüksiyon bir sistemde, metal oksitlerdeki oksijenin karbon ile yüksek sıcaklıklarda uzaklaştırılması sürecidir.

Krom cevherinin indirgenme kinetiği, ferrokromun kalitesi ve üretim verimliliği açısından önemli bir rol oynar. Sıcaklık, cevherin kimyasal bileşimi, indirgeyici miktarı, cevher ve indirgeyicilerin tane boyutu ile indirgeyici çeşidi gibi birçok parametrenin redüksiyon oranına etkisi birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Yine demir ve krom oksidin redüksiyonu Ellingham Diyagramı kullanılarak çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir.

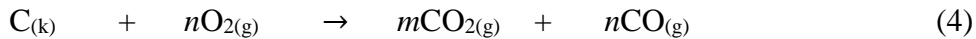
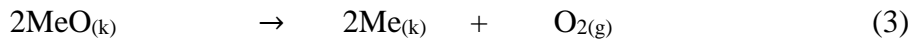
Metal oksitler karmaşık bir takım reaksiyonlar neticesinde redüklenmektedir. Metal oksitlerin karbotermal redüksiyon mekanizmaları farklı yollarla gerçekleşebilir. Bir oksidin redüksiyonu tek bir redüksiyon mekanizması ile açıklanamaz. Farklı redüksiyon mekanizmaları farklı koşullarda birbirinin yerini alabilir. Ancak aşağıda belirtilen 1. mekanizma, metal oksitlerin redüklenme mekanizmaları arasında en çok kabul gören ve tanınan mekanizma olmuştur.

Mekanizma 1) Metal oksitlerin CO ile dolaylı redüksiyonu:



Bu tipteki redüklenme iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada (Reaksiyon 1) metal oksidin CO ile redüksiyonu gerçekleşirken sonrasında C ile CO₂'nin reaksiyonu (Reaksiyon 2) sonucunda tekrar CO üretimi gerçekleşir. Reaksiyon hızı, karbonun oksitlenme hızına ve sistemde oluşan gazın kütle transfer hızına bağlı olmaktadır. Oluşan gaz, tane gözenekleri boyunca sistemin dışına yayılmaktadır. CO₂/CO oranı ise karışımdaki metal okside ve karbon türüne bağlı olarak geniş bir aralıkta değişmektedir.

Mekanizma 2) Metal oksidin oksijeninin ayrılması ve karbon tarafından oksijenin tutulması:



Mekanizma 3) Karbon ile metal oksidin doğrudan redüksiyonu:

Metal oksitlerin karbon ile redüksiyonu sırasında oksijen ve karbon arasında yer alan doğrudan reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Doğrudan redüksiyon reaksiyonları, karbon atomlarının reaksiyon kabuğu boyunca reaksiyon ara yüzeyine yayılım olayını gerçekleştirmesi ile oluşmaktadır. Metalik kısım, metal oksit ve karbon taneleri arasındaki temas noktalarında küresel tanecikler biçiminde görülmektedir.

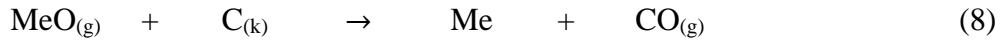
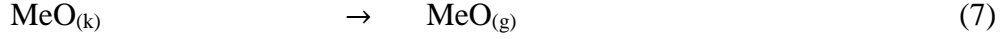
Doğrudan redüksiyon oluşabilmesi için CO ve CO₂ gazlarının tamamen sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun içinde çok düşük basınçlar gerekmektedir. Reaksiyon kabuğu arasına karbon

atomlarının yayınması, reaksiyon hızını sınırlamaktadır. Ayrıca, karbon ve metal arasında aşağıdaki reaksiyon gereğince karbür oluşmaktadır:



Bu reaksiyon sonucu oluşan karbür, reaksiyon ara yüzeyine bir karbon taşıyıcısı olarak davranmakta ve sonuçta, karbür ve metal oksit arasında gerçek bir redüksiyon reaksiyonu yer almaktadır.

Mekanizma 4) Metal oksit buharlaşması sonucu oluşan gaz fazının karbon ile redüksiyonu:



KROMİTİN KARBOTERMAL REDÜKSİYONU

Kromitin redüksiyonu, 1000°C ile 1500°C sıcaklıkları arasında gerçekleşir. Kromit spinelinin redüksiyonunun birinci aşaması üç değerlikli demirin redüklenmesidir. Demir oksitlerin redüklenmesi $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ aşamalarını içeren çeşitli basamaklardan oluşur. Kromit spinelinin redüklenme mekanizması aşağıdaki aşamalardan oluşur.

- Kromit ve karbon tanecikleri arasındaki temas noktasında katı-katı reaksiyonu
- Ara yüzeyde gaz-katı reaksiyonu
- Redükleyici gazın (CO) ve reaksiyon ürün gazının (CO₂) reaksiyon bölgesinden taşınımı
- Redükleyici gazların kromit tanelerindeki sınır tabakalarına taşınımı
- Fe⁺², Fe⁺³, Cr⁺³, O⁻² gibi iyonların taşınımı

Yukarıda bahsedilen aşamalardan herhangi biri redüksiyon hızını kontrol eden faktörlerden biri olabilir. Bu aşamalar daha basit olarak üç temel aşamaya yeniden gruplanabilir.

- tane sınırları boyunca kütle transferi
- reaksiyon bölgesi boyunca kütle transferi
- ara yüzeyde kimyasal reaksiyon

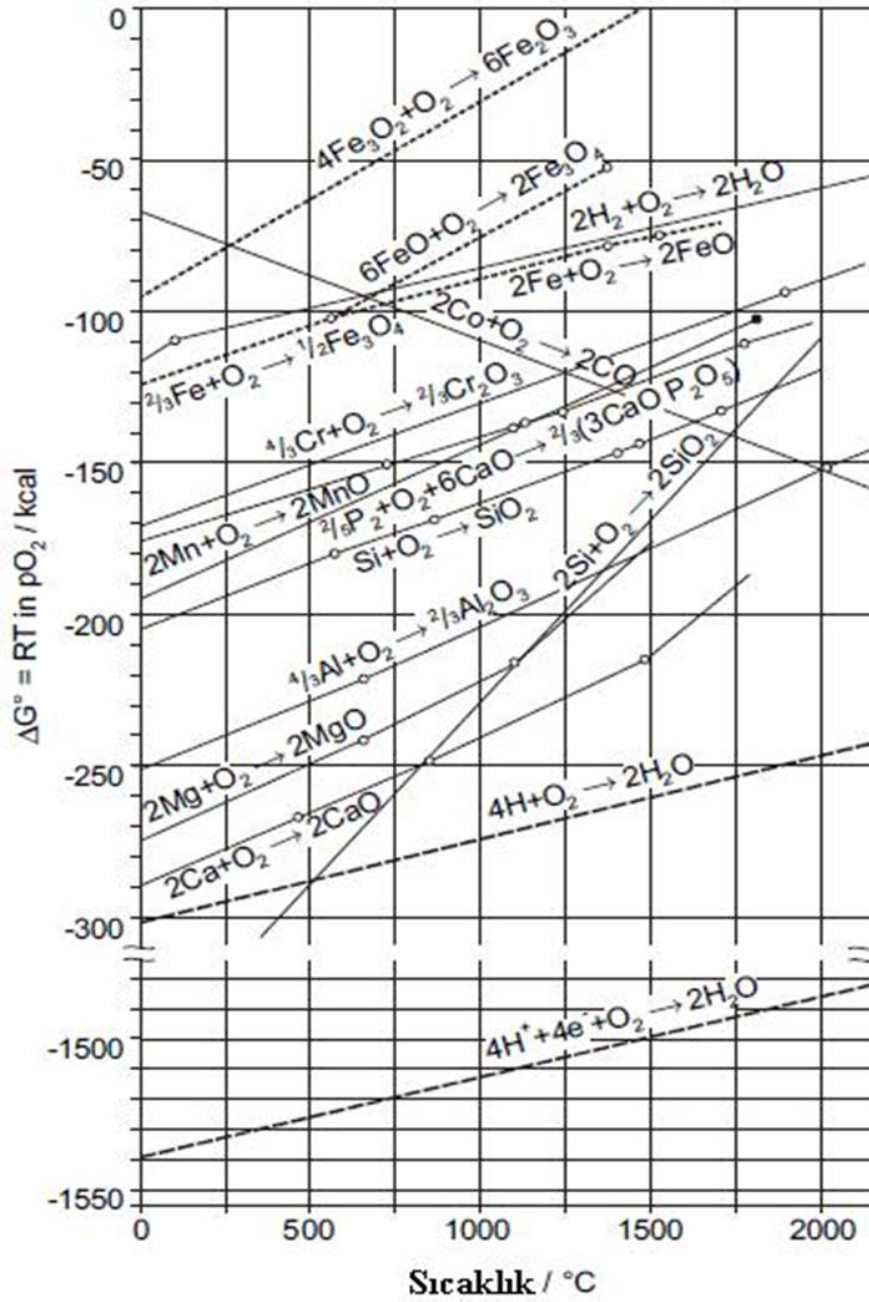
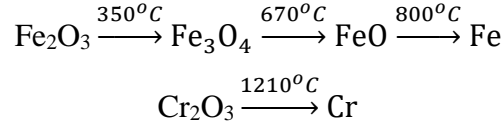
Reaksiyon mekanizmalarının kontrolünü sağlayan iki temel yöntem vardır. Bunlar kimyasal reaksiyon yöntemleri ve difüzyon modelleridir.

Eğer reaksiyon ürünleri yeterince porozsa, redüklenmiş ve redüklenmemiş bölgelerin ara yüzeyindeki süreç kimyasal reaksiyon kontrollüdür. Demir oksitlerin redüksiyonu poroz bir ürün verir, buda kimyasal reaksiyon kontrol mekanizmasına örnektir. Difüzyon modelinde ise, indirgeyici gazla bir tanenin etrafında bir sınır tabakası oluşur. Hem redüklenen gaz hem de reaksiyon ürünleri sınır boyunca difüze olmalıdır. Bu difüzyon modelinde, reaksiyon hızı ürün tabakasının kalınlığı ile ters orantılıdır.

Krom spinellerinde FeO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, MnO ve Al₂O₃ gibi oksitler bulunur. Şekil 1'deki Ellingham Diyagramı ferrokrom üretiminde karşılaşılabilecek oksit oluşum reaksiyonlarına ait serbest enerjilerin sıcaklığa bağlı olarak değişimlerini göstermektedir. Tablo 1 krom spinellerinin karbon ile redüksiyonu sırasında oluşabilecek reaksiyonların serbest enerji değişimlerini göstermektedir. Ellingham diyagramında görüldüğü üzere Al₂O₃ kromit spineli içerisindeki en kararlı oksit, Fe₂O₃ ise en kararsız oksittir. Bu da Fe₂O₃ ün kolaylıkla, Al₂O₃'ün ise güçlükle redüklenebileceğini göstermektedir. Ayrıca bir element, oksijen ile birkaç oksit oluşturuyor ise, bu elementin redüklenme eğilimi en düşük dereceli

oksidine bağılı olacaktır. Çünkü düşük oksitler yüksek oksitlerden daha zor redüklenmektedir. Teorik olarak, daha kararlı oksit oluşturan bir element, daha az kararlı bir oksidin redükleyicisi olarak kullanılabilir. Bütün bu faktörler göz önüne alındığında 1400 °C de oksitlerin kararlılığı $Al_2O_3 > MnO > SiO_2 > Cr_2O_3 > FeO > Fe_3O_4 > Fe_2O_3$ şeklinde sıralanır. Buna göre demir ve krom oksitlerin üretiminde kullanılacak en uygun redükleyiciler karbon, silisyum ve alüminyumdur.

Redükleyici olarak karbon kullanılması durumunda, oksitler aşağıdaki şekilde ve sıcaklıklarda redüklenebilir.



Şekil 1. Oksit oluşum reaksiyonlarının serbest enerji değişimleri.

Tablo 1. Krom spinellerinin karbon ile redüksiyonu sırasında oluşabilecek reaksiyonların serbest enerji değişimleri.

$\text{FeO}_{(k)}$	+	$\text{C}_{(k)}$	\rightarrow	$\text{Fe}_{(k)}$	+ $\text{CO}_{(g)}$
ΔG°_T	=	143930	-	147,86T (j)	(1227–1377 °C)
$\text{FeO}_{(k)}$	+	$\text{CO}_{(g)}$	\rightarrow	$\text{Fe}_{(k)}$	+ $\text{CO}_{(g)}$
ΔG°_T	=	-16548	+	20,92T (j)	(1227–1377 °C)
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(k)}$	+	$3\text{C}_{(k)}$	\rightarrow	$2\text{Fe}_{(k)}$	+ $3\text{CO}_{(g)}$
ΔG°_T	=	-446433	-	494,05T (j)	(1227–1392 °C)
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(k)}$	+	$3\text{CO}_{(k)}$	\rightarrow	$2\text{Fe}_{(k)}$	+ $3\text{CO}_{2(g)}$
ΔG°_T	=	-34999	+	12,3T (j)	(1227–1392 °C)
$\text{Cr}_2\text{O}_{3(k)}$	+	$3\text{C}_{(k)}$	\rightarrow	$2\text{Cr}_{(k)}$	+ $3\text{CO}_{(g)}$
ΔG°_T	=	778015	-	509,74T (j)	(1227–1727 °C)
$\text{Cr}_2\text{O}_{3(k)}$	+	$3\text{CO}_{(k)}$	\rightarrow	$2\text{Cr}_{(k)}$	+ $3\text{CO}_{2(g)}$
ΔG°_T	=	296583	-	3,39T (j)	(1227–1727 °C)
$3\text{Fe}_{(k)}$	+	$\text{C}_{(k)}$	\rightarrow	$\text{Fe}_3\text{C}_{(k)}$	
ΔG°_T	=	12134	-	11,42T (j)	(1227–1392 °C)
$3\text{Cr}_{(k)}$	+	$\text{C}_{(k)}$	\rightarrow	$\text{Cr}_3\text{C}_{(k)}$	
ΔG°_T	=	-89956	-	17,2T (j)	(1227–1727 °C)
$7\text{Cr}_{(k)}$	+	$3\text{C}_{(k)}$	\rightarrow	$\text{Cr}_7\text{C}_3_{(k)}$	
ΔG°_T	=	-188698	-	18,54T (j)	(1227–1727 °C)
$23\text{Cr}_{(k)}$	+	$6\text{C}_{(k)}$	\rightarrow	$\text{Cr}_{23}\text{C}_6_{(k)}$	
ΔG°_T	=	-411287	-	38,54T (j)	(1227–1727 °C)

REDÜKSİYON ORANLARININ TESPİTİ

Kromitte bulunan redüklenebilir oksitler göz önüne alınarak kromitin potansiyel redüklenme derecesi tespit edilebilir. Kromitin redüklenme derecesi için en kullanılan genel denklem,

$$\%R = \frac{\text{Giderilen Oksijen Kütlesi}}{\text{Giderilebilecek Oksijen Kütlesi}} \times 100 \quad (9)$$

Boudouard reaksiyonu,



şeklinde olup CO₂, karbonla temas halinde olduğunda 750°C nin üzerinde CO'e dönüşmektedir. Bu nedenle aşağıdaki reaksiyonlar sayesinde redüksiyon olayı gerçekleşmektedir;



veya



Yine takip eden reaksiyon;



Mevcut reaksiyonlardan anlaşılacağı üzere redüksiyon esnasında her 28 gramlık ağırlık kaybı, 1 mol karbon monoksit oluştuğunu ortaya koymaktadır. Bu nedenle redüksiyon esnasındaki kütle kaybı miktarı, redüksiyon esnasında ortaya çıkan karbon monoksit miktarını göstermektedir. Bu değer de redüklenecek oksitlerden uzaklaşan (giden) oksijen miktarıyla, dolayısıyla redüksiyon derecesi ile doğrudan orantılıdır. Toplam redüklenebilir oksitlerden giden oksijen miktarı, reaksiyon stokiometrisi göz önüne alınarak ortaya çıkan karbon monoksitten hesaplanabilmektedir. Buna göre toplam oksijen kaybı aşağıdaki denklem vasıtasıyla redüksiyon derecesine dönüştürülmektedir;

$$\%R = \frac{\frac{16}{28} CO_{\text{MEYDANA GELEN}}}{RO_{\text{TOPLAM}}} \times 100 \quad (14)$$

Bu denklemde %R redüksiyon derecesi, CO_{MEYDANAGELEN} ise kromitin redüktan ile karışımından üretilen karbon monoksitin toplam ağırlığı, yani sistemdeki ağırlık kaybıdır. RO_{TOPLAM} kromitteki redüklenir oksitlerden giderilebilir toplam oksijen miktarıdır.

DENEYDE İSTENENLER

Krom cevherinin kimyasal analizi aşağıdaki tablodaki kabul edilerek;

Bileşen	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Ateş kaybı
% miktar	46,72	5,57	1,82	13,33	15,3	15,2	0,21	1,87

1. Ferrokrom hakkında bilgi
2. Giderilebilecek oksijen kütlesini
3. % Rüdüklenme miktarını hesaplayınız.