BARTIN ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ.
BARTIN

KİMYASAL METALURJİ DERS NOTLARI

Dr. Ali YARAŞ

REDÜKSİYON VE İZABE İŞLEMLERİ

- **Me_xO_y şeklindeki bir metal oksidin redüksiyonu Me_xO_{y-1} kademesine veya Me metaline kadar redüklenmesi bu işlemin redükleyici olarak kullanılan maddenin (R) veya (RO)'nun oksijene olan daha büyük afinitesinden dolayı metalin oksijenini alarak oksitlenir.**

- gerçekleşen olayları,
- **$Me_xO_y + R = Me_xO_{y-1} + RO$** **$MeO + R = Me + RO$**
- **veya**
- **$Me_xO_y + RO = Me_xO_{y-1} + RO_2$** **$MeO + RO = Me + RO_2$**

şeklinde gösterilebilir.

- **R veya RO ile gösterilen redükleyicilerden en fazla kullanılanlar:**
- **CO, H_2, C, veya CO/CO_2 ve H_2/H_2O karışımlarıdır.**
- Hidrokarbonlar da son zamanlarda önem kazanmıştır.
- **R rumuzunun bir metali belirlediği redüksiyon işlemleri «Metalotermik Redüksiyon»,**
- **Metal iyonlarının çözeltilerinden, başka bir metal vasıtasıyla redüklendiği işlemler «Sementasyon»,** ve
- **Redüksiyon için gerekli elektronların iyonlara elektrik enerjisi vasıtasıyla verildiği işlemlere de «Elektrolitik Redüksiyon»** denir.

- **1. Karbon-monoksit veya Hidrojen Yardımıyla Redüksiyon**

- **Karbon ve/veya hidrojen bazlı redükleyicilerin Me-metalini oksitlerinden redükleyebilmeleri için: teşekkül eden redoksitlerin (RO, RO_2) oksijen buhar basınçlarının redüklenecek olan metaloksitin oksijen buhar basıncından küçük olması gerekir.**

- **Po_2 (RO veya RO_2) <Po_2 (Me_XO_Y . . MeO) olmalıdır.**

- **Po_2 (RO veya RO_2) = Po_2 (Me_XO_Y . . MeO) denge durumu**

- **Po_2 (RO veya RO_2) >Po_2 (Me_XO_Y . . MeO) durumunda termodinamik açıdan şartlar elverişli ise metaloksit bir yüksek - seviyeye oksitlenir.**

- Karbon ile redüksiyon, gaz fazı yardımı ile oluşur.

- $MeO + CO \rightarrow Me + CO_2$ (1)
- $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ (2)
- $MeO + C \rightarrow Me + CO$ (3) Redüksiyon koşulları [(1) + (2)]

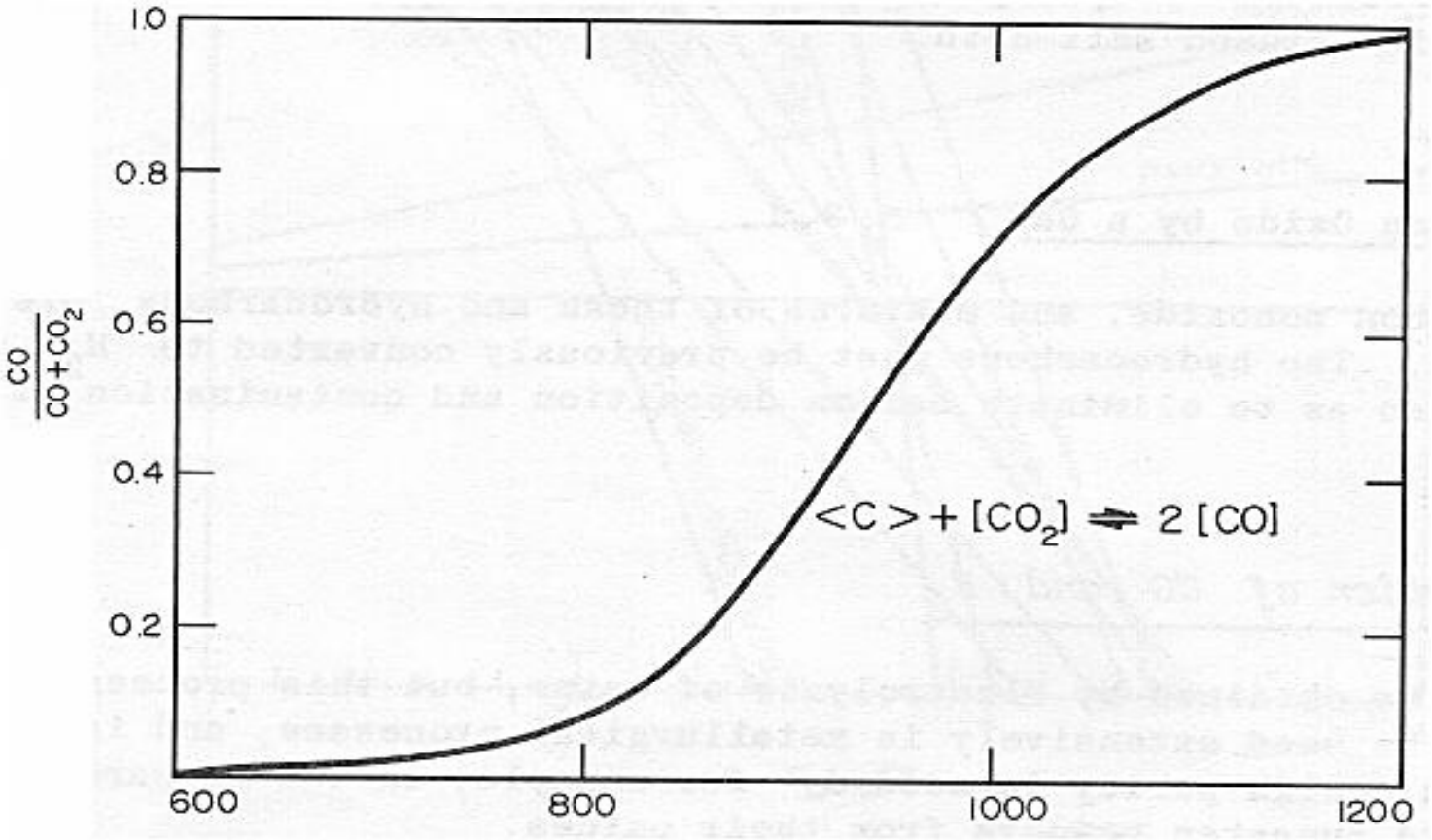
- İki reaksiyon toplamı olan (3) reaksiyonun dengesinin CO basıncı ,
- $LogP_{CO} = LogK_1 + LogK_2$ denklemi ile bulunur.

- $2MeO + 2CO \rightarrow 2Me + 2CO_2$ (4)
- $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ (5)

- $2MeO + C \rightarrow 2Me + CO_2$ (6) Redüksiyon koşulları [2.(4) + (5)]

- İki reaksiyon toplamı olan (6) reaksiyonun dengesinin CO_2 basıncı ,
- $$LogP_{CO_2} = 2LogK_4 + LogK_5$$ denklemi ile bulunur.

❑Bu nedenle; C vasıtası ile yapılacak redüksiyon, CO ve CO_2 gazlarının basınçlarının toplamı 1 atmosfere eşit olunca, mümkün olur.



C - O Dengesi (Boudouard)

- CO gazı, güçlükle redükte olan oksitlere etki etmediğinden karbonla direkt olarak redüksiyon olması için, malzemenin ya ergitilmesi ya da C ile iyice temas edecek şekilde karıştırılması gerekir.

- Bunun yanında C yüksek sıcaklıklarda birçok metallerle karbürler meydana getirdiğinden bu durum dikkate alınmalıdır.

- Ca, Al,Si, Zi, karbon ile redüksiyonunda yüksek sıcaklıklarda karbürleri şeklinde elde edilmeleri örnek olarak gösterilebilir.

- **Orta sıcaklıklarda da (1100-1200 ^{o}C) (C) redüksiyonu sonucu çok az karbürlü Mo, Cr, Mn elde edilebilir.**

- **Hidrojen vasıtası ile de metal oksitlerin redüksiyonu gerçekleştirilebilir. Ancak, hidrojenin pahalı bir gaz olması nedeniyle tercih edilmesini sınırlandırır.**

- **ERGİTME FIRINLARI**
- **Cevher, konsantre, kavrulmuş ürün veya sinterden meydana gelen metalik ham maddelerin ergitilmesinde, söz konusu maddeye ve ergitme işlemine aşağıda sıralanan fırınlardan en uygun düşeni kullanılır.**
- **1.Düşey (yüksek) Fırın**
- **2.Reverber fırınları**
- **3. Muf (Retort) fırınları**
- **4. Pota fırınları**
- **5. Rotary fırınlar**
- **7. Elektrik fırınları**
- **A.Direnç fırınları**
- **B. Ark Fırını**
- **C. Endüksiyon Fırınları**
- **8.Püskürtmeli Ergitme Fırını**

- **1.Düşey (yüksek) Fırın**
- Düşey fırınlar, en çok kullanılan fırın tiplerinden biridir.
- **Üstten şarj edilip, alttan boşaltılırlar.**
- **Hava (veya diğer gazlar) fırın tabanına yakın yerden, alttan fırına üflenip, şarj kitlesi arasından yukarı doğru yükselir.**
- Fırına şarj edilen katı maddeler, fırını terk eden gazlar tarafından sürüklenmeyecek ölçüde iri parçalı olmalıdırlar.

- Yukarıdan inen katı şarj maddesi ile yukarıya yükselen gazlar arasında kimyasal reaksiyonlar olur.
- Fırına yakıt verildiğinde, o da şarj ile birlikte üstten doldurulur.
- *Düşey fırınlarda yakıt olarak kok kullanılır.*

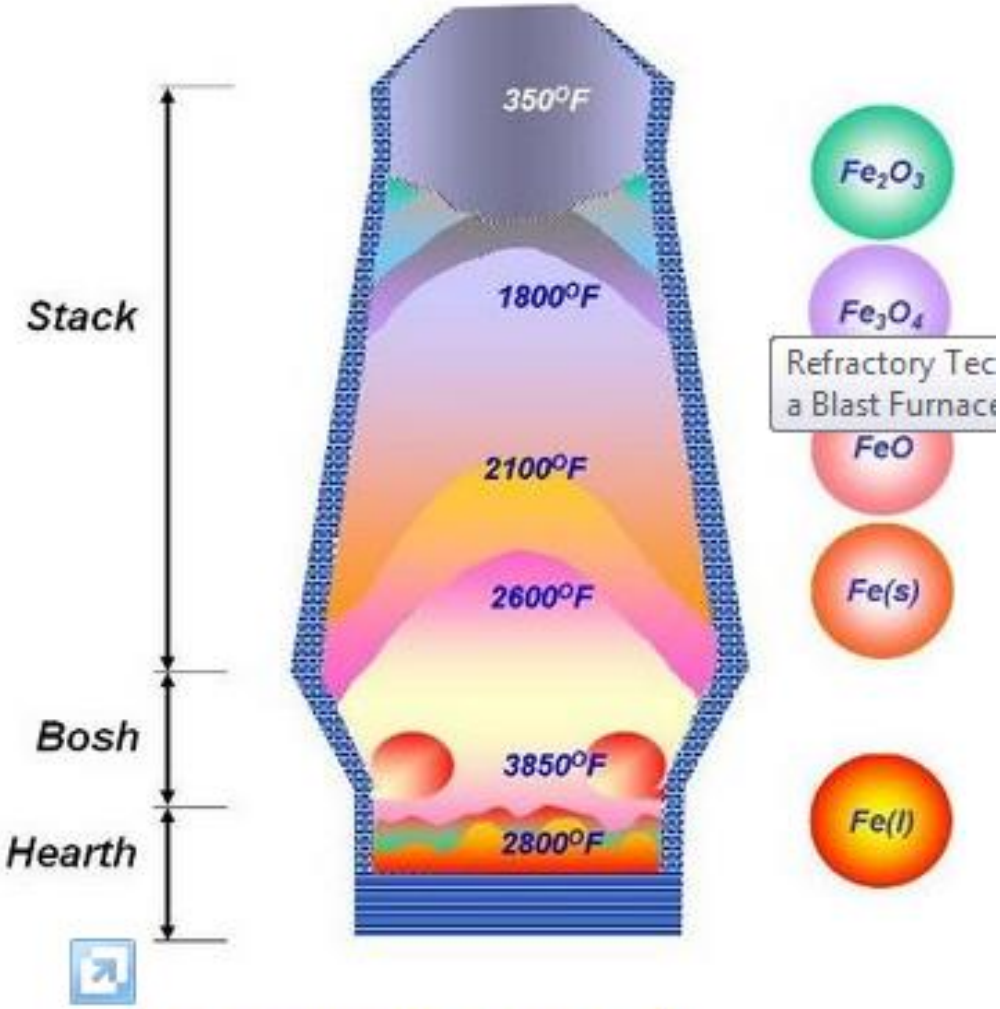
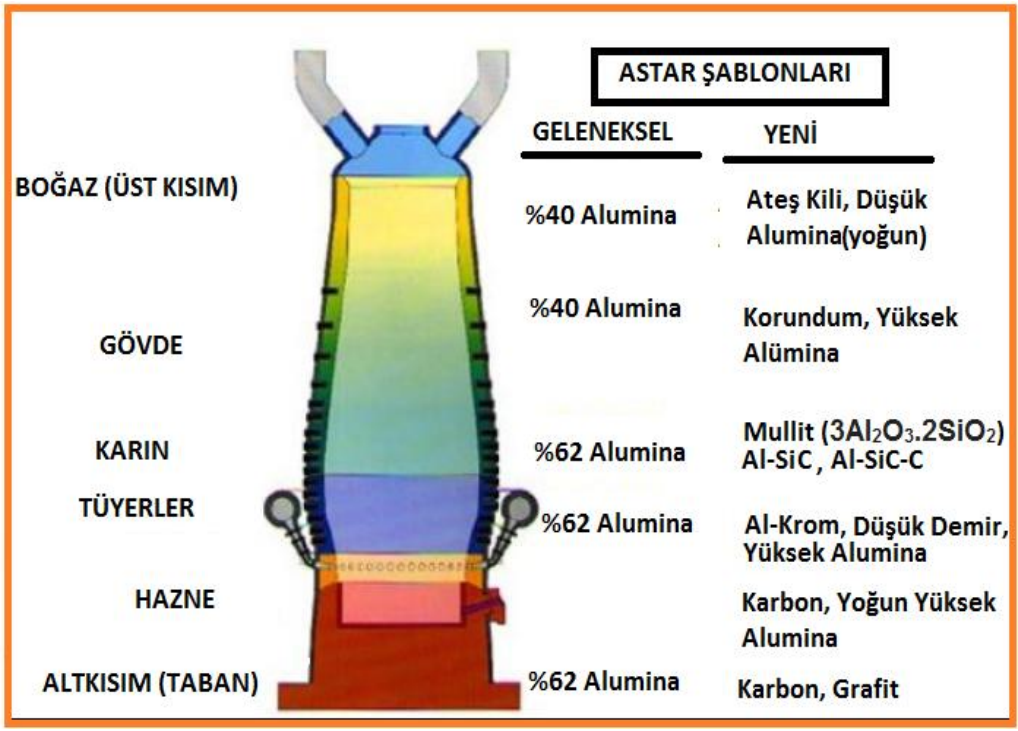


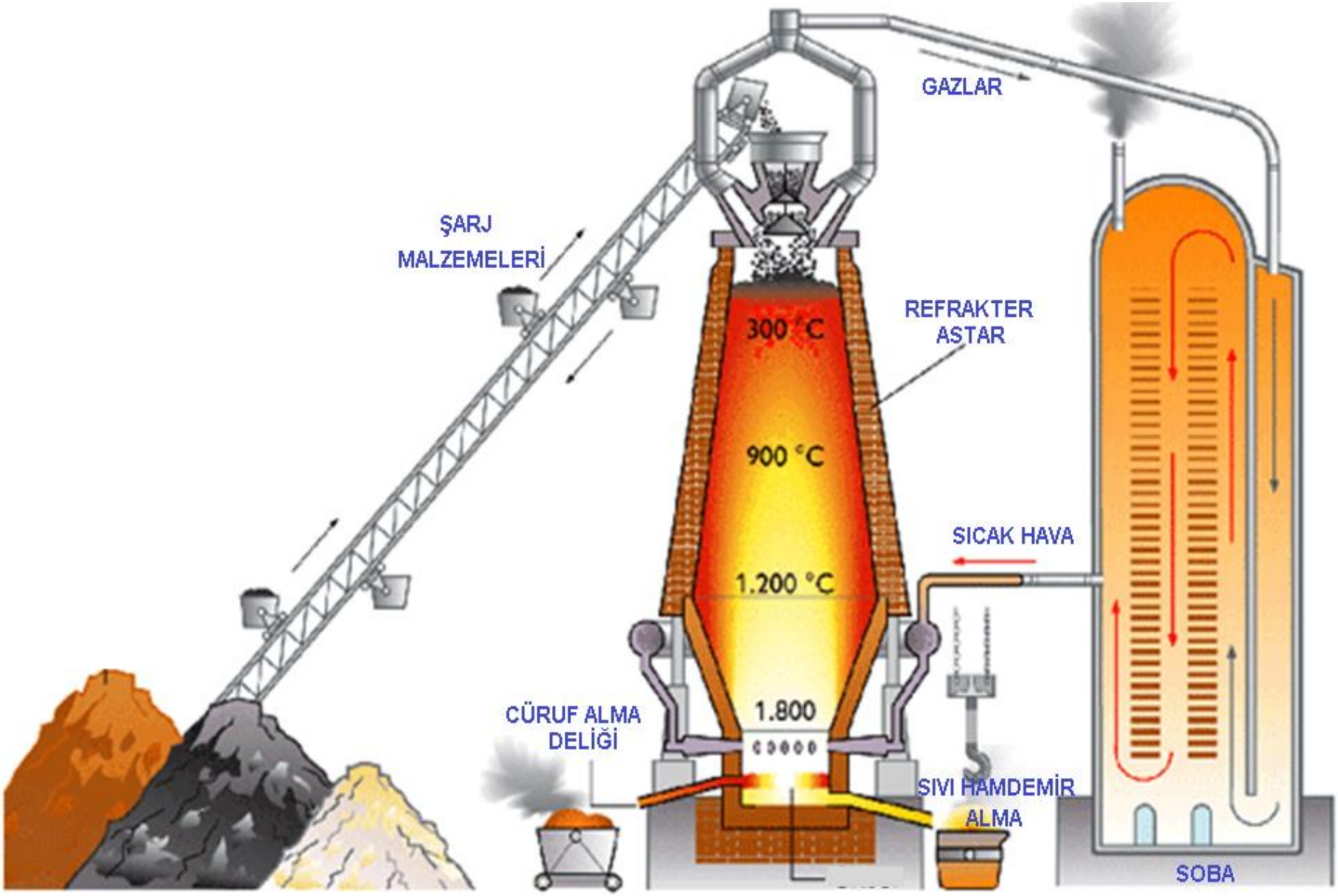
Fig: Blast Furnace Temperature Zones

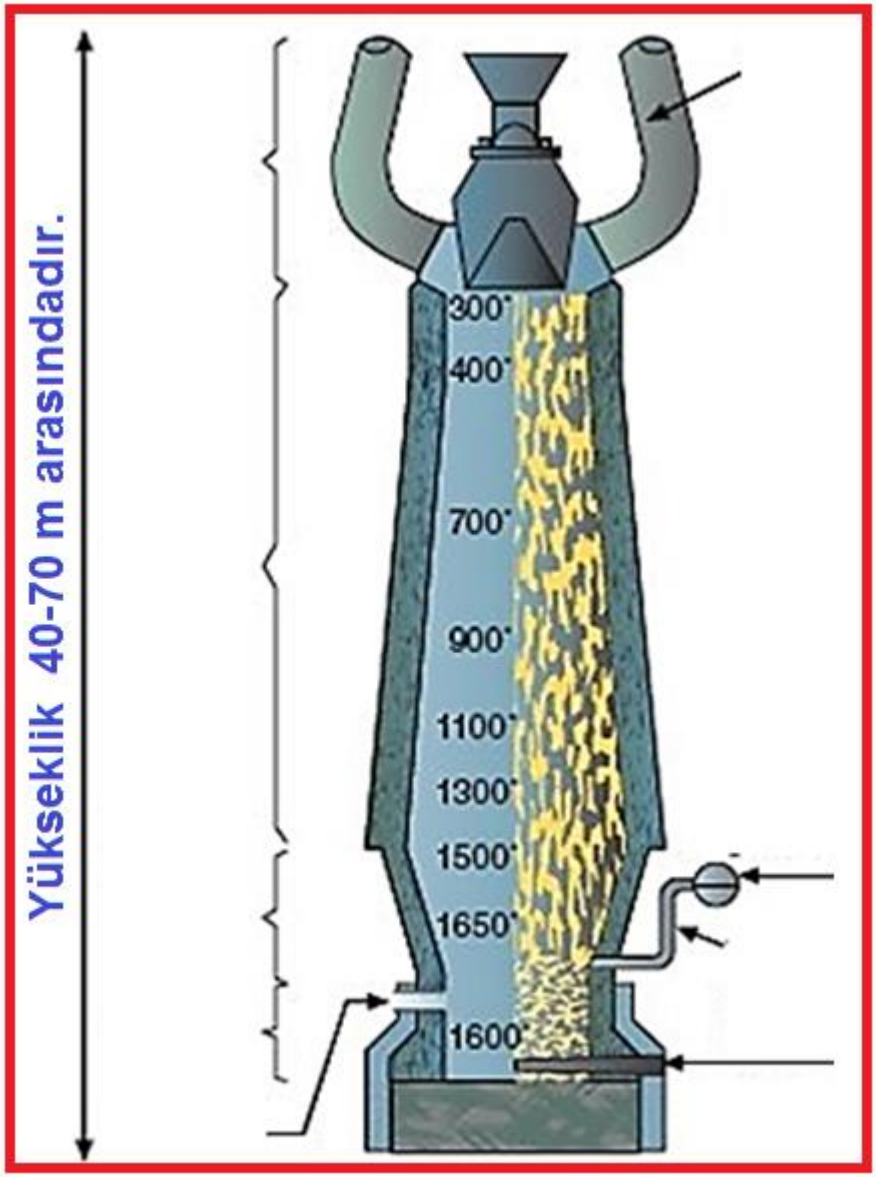
- **Fırının gövdesi kalın çelik saçtan yapılıp, içi tamamen şamot tipindeki refrakter tuğla ile örülmüştür.**
- Hazne ve taban kısmında kullanılan refrakter tuğlalar, en iyi kalite şamot cinsindendir.
- Bu tuğlaların; sıkı yapılı, sert ve üstün vasıflı olması gerekir.
- **Bazı işletmelerde şamot tuğla yerine karbon bloklar kullanılır.**

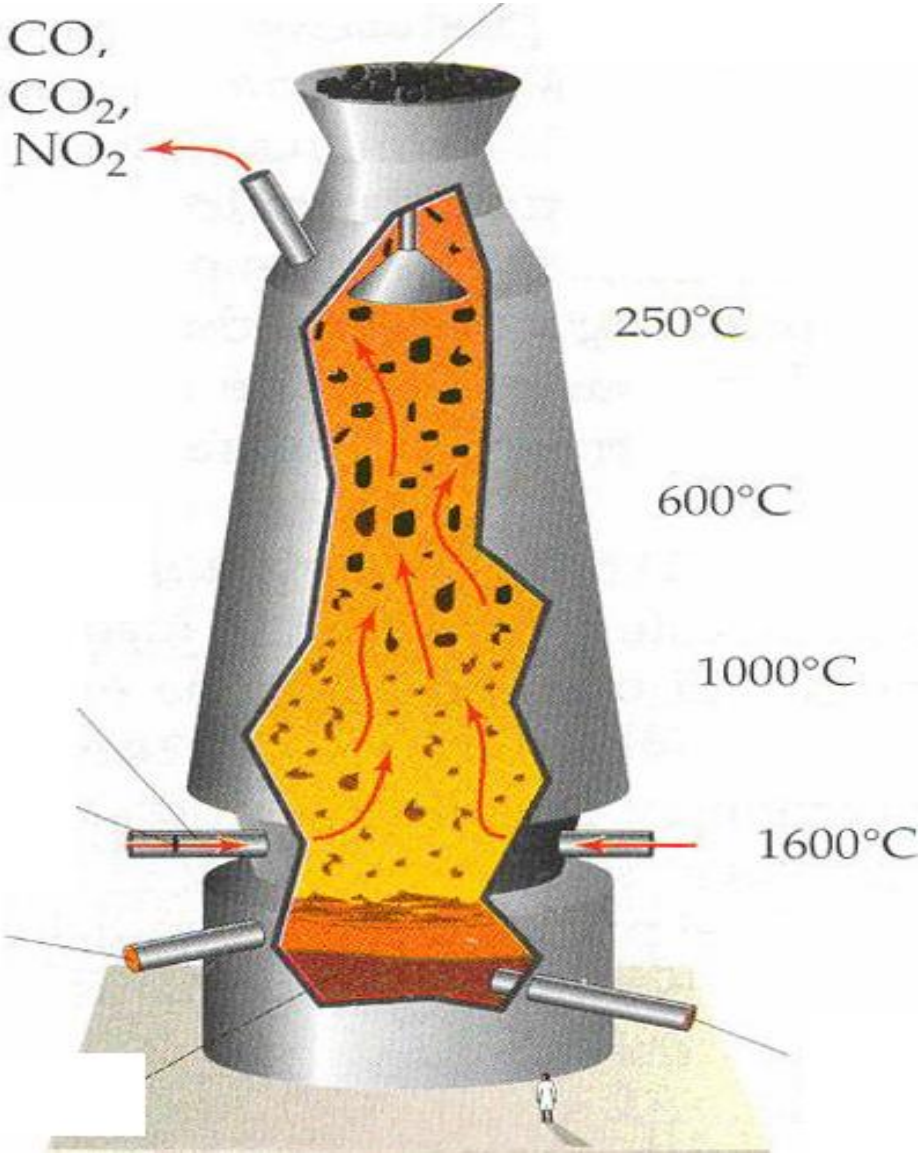


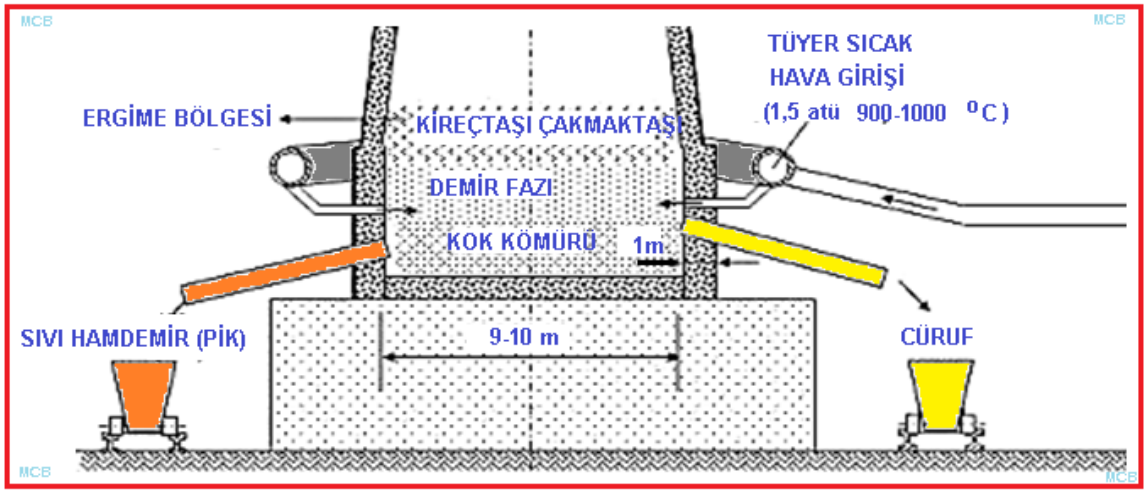
- Refrakter tuğlaların fırın içindeki kalınlıkları;
- Gövde kısmında 90-150 cm,
- Karın (Bosh) kısmında 75 cm. dir
- Gövde kısmının yukarılarında refrakter tuğla tabakaları arasına yatay olarak çelik aşınma plâkaları yerleştirilmiştir.
- Ayrıca karın kısmında içi boş soğutma plâkaları vardır.

ZUBEYDE

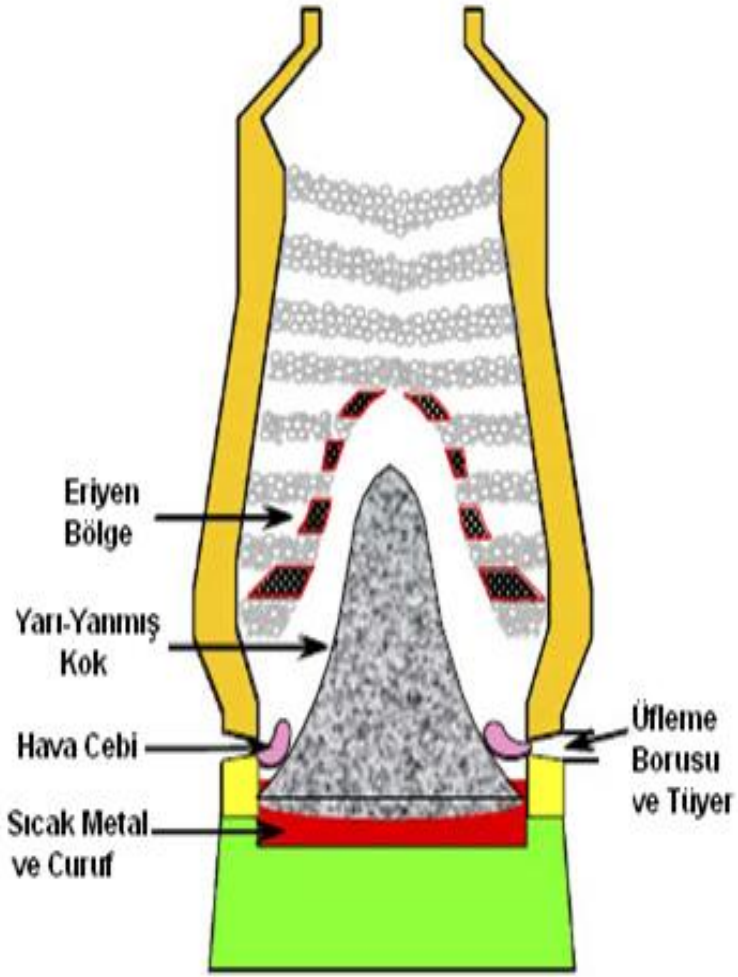

GAZLAR
ŞARJ
MALZEMELERİ
REFRAKTER
ASTAR
300 °C
900 °C
1.200 °C
1.800
SICAK HAVA
CÜRUF ALMA
DELİĞİ
SIVI HAMDEMİR
ALMA
SOBA


Yükseklik 40-70 m arasındadır.
300°
400°
700°
900°
1100°
1300°
1500°
1650°
1600°

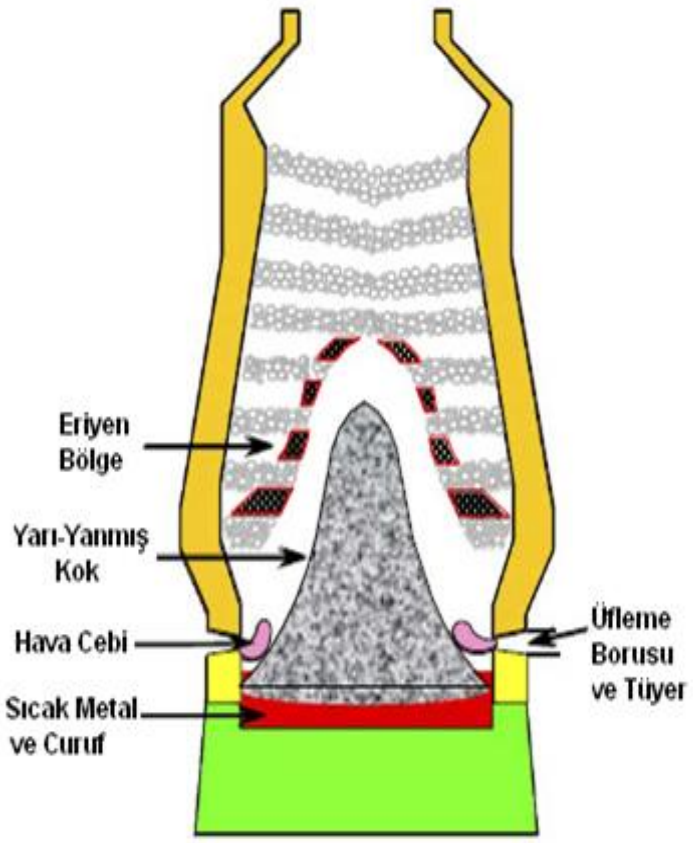

CO,
CO_2,
NO_2
250°C
600°C
1000°C
1600°C



❑Genellikle fırının en sıcak olan kısmı, hava borularının (Tüyer) bulunduğu düzeyin biraz yukarısına rastlar. Bu bölgeye Ergitme Zonu denir.



- Böylece yüksek sıcaklıktaki gazlar, fırın içinde yükselirken bir yandan istenen reaksiyonları yapar ve bir yandan da aşağıya doğru inen soğuk şarjın gittikçe ısınmasını sağlamış olur. Bu nedenle düşey fırınların termik randımanları yüksektir.



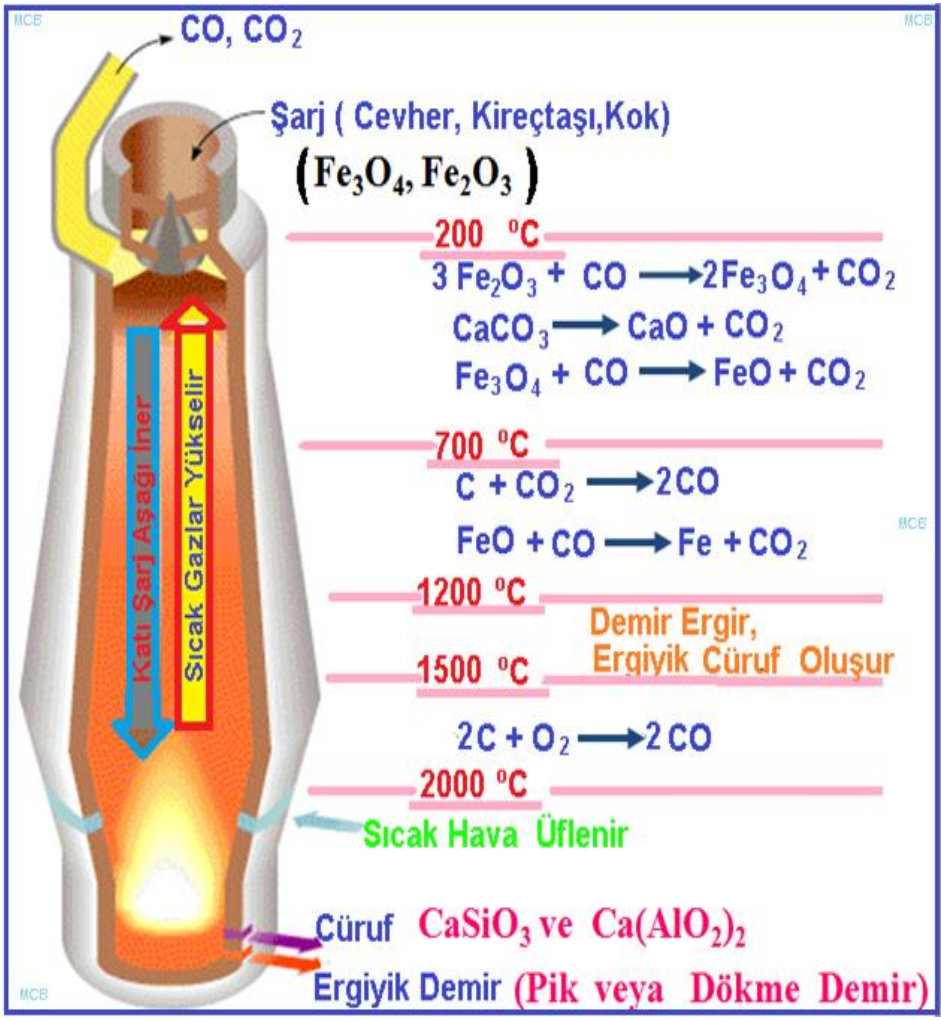
- Düşey fırınlara en iyi örnek, demir ve çelik ergitme tesislerinde kullanılan yüksek fırınlardır.

- Demir dışı metallerin üretiminde de düşey fırınlar kullanılmaktadır.
- Bakır, kurşun, çinko, nikel cevherlerinin ergitilmesinde 5-6 metre yükseklikte düşey fırınlar kullanılırlar.
- Düşey fırınlar, oksitleyici veya redükleyici gaz ortamlarında çalıştırılırlar.
- Örneğin; oksit cevherlerin ergitilmesinde fazla miktarda kok kullanmak suretiyle fırın içinde yeteri kadar redüktif bir gaz ortamı sağlanır.

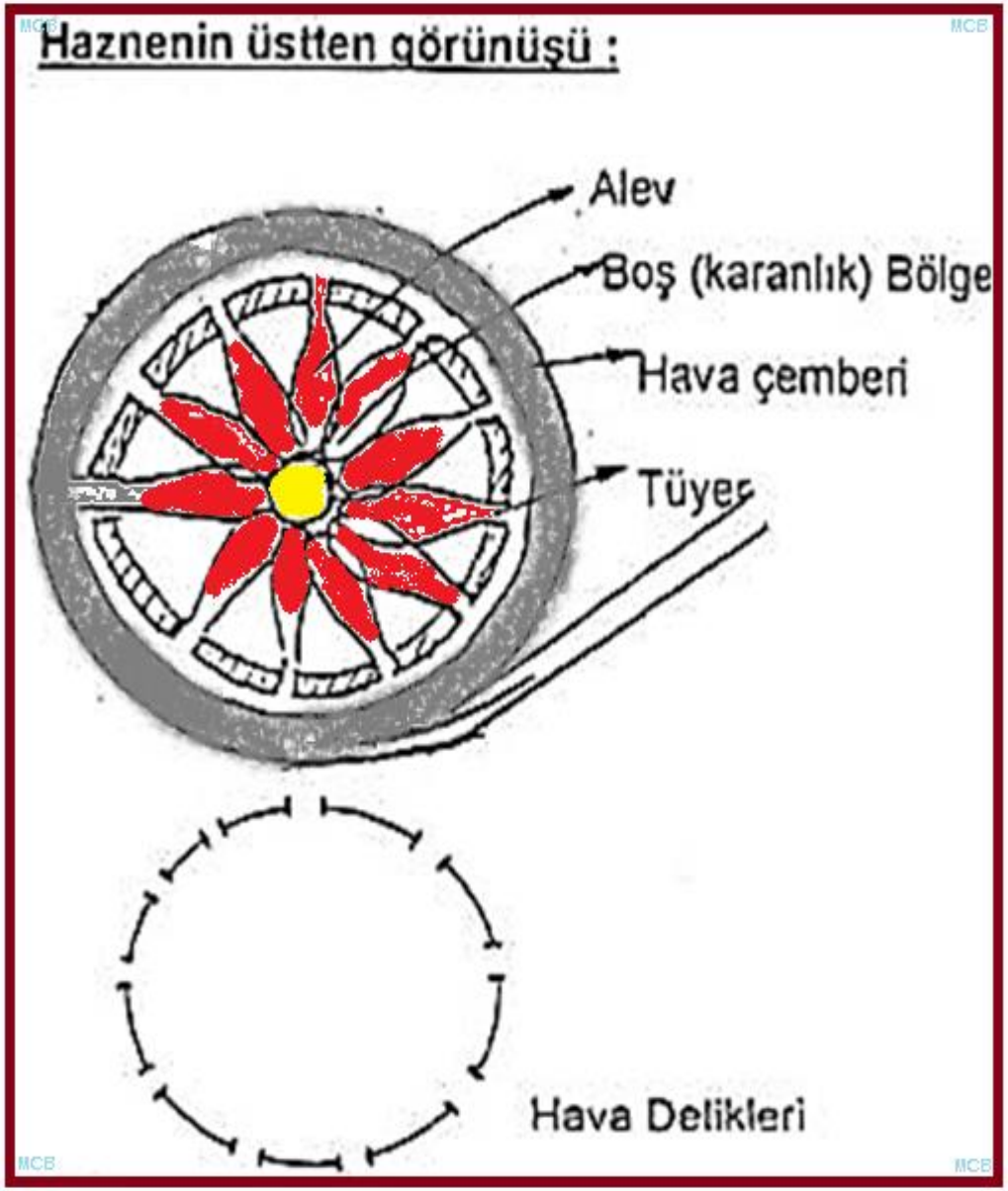
- **Oksit demir, kurşun, bakır ve çinko cevherlerinin ergitilmesinde redüktif bir gaz ortamı temin edilir.**
- Bazı durumlarda, Örneğin; piritli sülfür bakır cevherlerinin «piritik» veya «yarı piritik›› metotlarla ergitilmesinde oksidan bir gaz ortamı sağlanır ki, pirit ve bakır sülfürler kolayca okside olabilsinler.
- Böyle durumlarda, yakıta yeterinden daha fazla hava kullanılır.

- Fırının alt çevresinde homojen aralıklarla dizilmiş hava delikleri (Tüyerler) vardır ve hava homojen olarak sisteme verilir.
- Düşey fırınların Tüyer mıntıkası daima su ile soğutulan ceketlerle yapılır.
- Tüyerler bakır ya da bronzdan yapılmışlardır. Erken aşınmasını ve çabuk devreden çıkmasını önlemek için soğutma suyu sistemine sahiptirler ve çift kanallıdırlar.

- Fırın içindeki metalurjik kok sıcak hava ile yakılır ve meydana CO_2 çıkar.
- Bu CO_2 yüksek sıcaklıklarda C ile yeniden bir reaksiyona girerek CO oluşturur.
- Doymamış bir bileşik olan CO yanıcıdır ve oksijenle birleşme eğilimindedir.
- Bu nedenle de çok iyi bir redükleyici ortamdır.
- Değişik sıcaklık basamaklarında kademeli olarak redüksiyonları meydana getirir.
- Bu arada fırın içerisine giren azotun hiçbir reaksiyonda rolü yoktur.



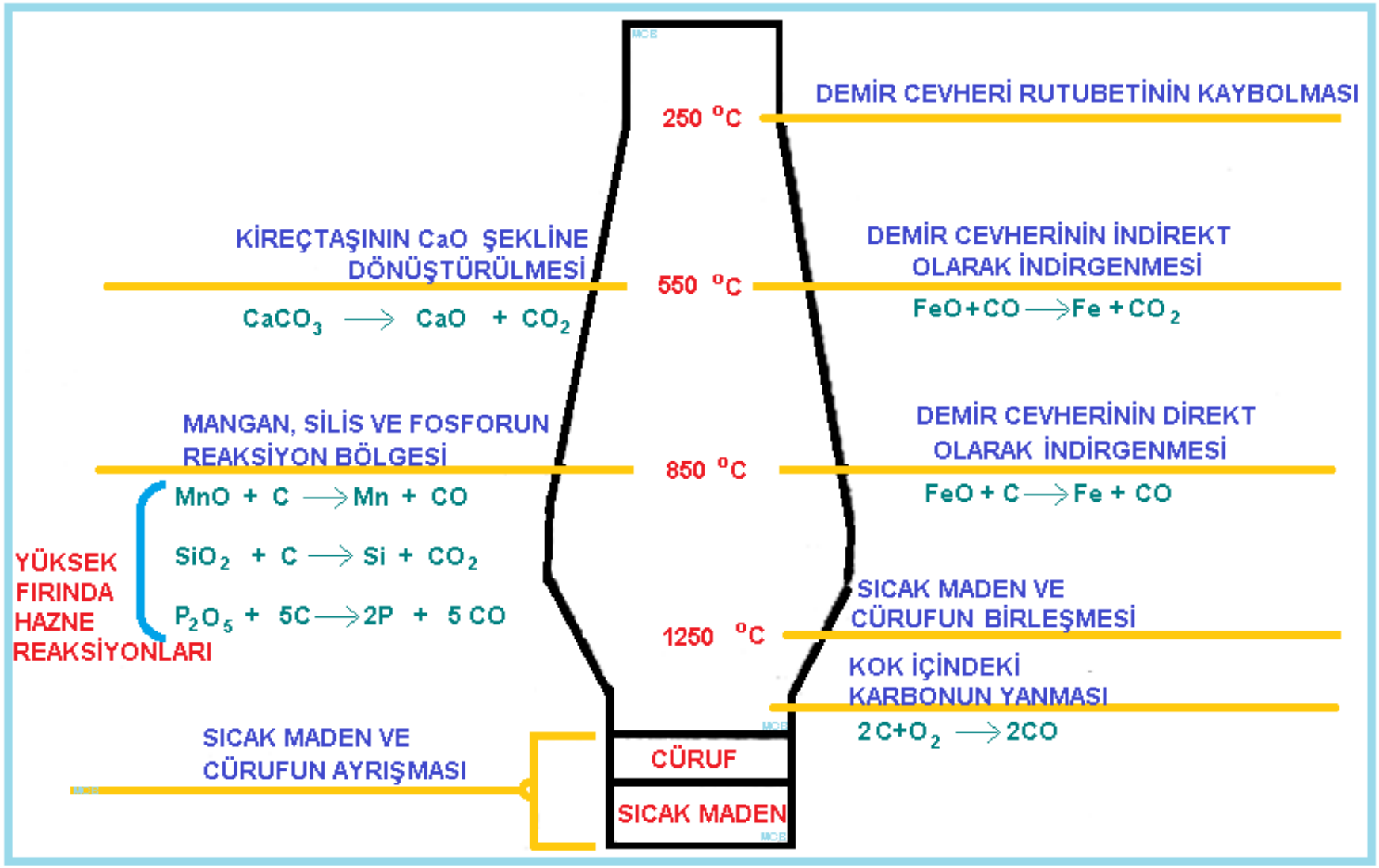
- Hava çemberinde yanma başlar. Alev çemberi, fırın içinde çok önemlidir.
- Tüyerler sıcak hava sobalarında ısıtılan havayı fırının içerisine üflemek için kullanılırlar.
- **Hava; gazlar yukarı çıkarken alevde yukarı doğru olacağından basınçlı olarak verilmelidir.**
- **Alev sıcaklığının çok yükselmesi, bu bölgedeki refrakterlerin dayanıklı olmasını gerektirir.**

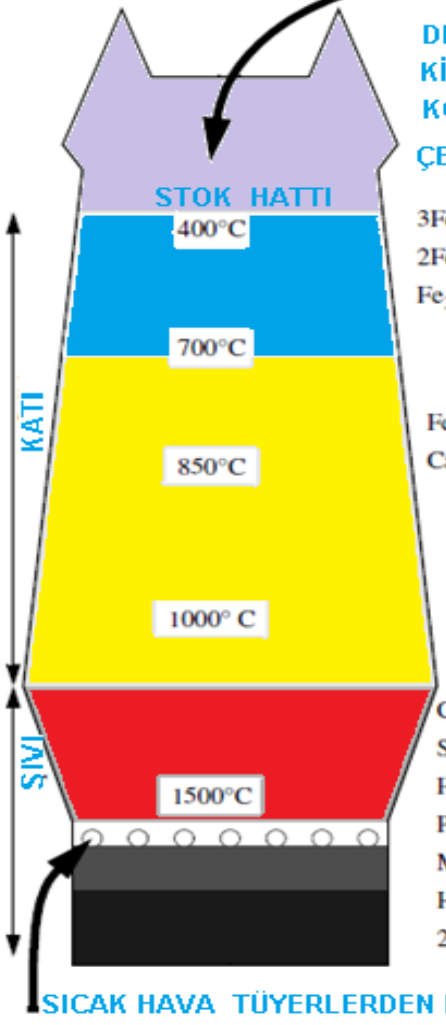


- Fırın içerisinde yanmayı sağlayan hava, kok tasarrufunda bulunmak ve fırın içi sıcaklığını düşürmemek amacıyla sobalarda ısıtılarak fırın içerisine gönderilir.
- Yüksek fırına yukarıdan kok şarj edilir.

- Hava Alev
- **$C + O_2 + 3{,}76\ N_2 \Rightarrow CO_2 + 3{,}76\ N_2$**
- Bu reaksiyon -3400 cal veren ekzotermik (ısı veren) bir reaksiyondur. Bu reaksiyon sonucu alev meydana gelir (1600 - 1700 °C)

- **YÜKSEK FIRINDA ANA REAKSİYON BÖLGELERİ**





BESLEME ŞARJI

DEMİR CEVHERİ (Fe_2O_3) — DEMİR KAYNAĞI

KİREÇTAŞI ($CaCO_3$) — FLAKS (Cüruf oluşumu için)

KOK (C) — Redükleme elemanı ve yakıt

ÇEŞİTLİ EMPÜRİTELER — (SiO_2 FeS P_2O_5 MnO)

$3Fe_2O_3 + CO \Rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$	(ΔH = -27.8 Kcal)	(1)
$2Fe_2O_3 + 8CO \Rightarrow 7CO_2 + Fe + C$	(ΔH = -67.9 Kcal)	(2)
$Fe_3O_4 + CO \Rightarrow 3FeO + CO_2$	(ΔH = +5.9 Kcal)	(3)
$FeO + CO \Rightarrow Fe + CO_2$	(ΔH = -3.9 Kcal)	(4)
$CaCO_3 \Rightarrow CaO + CO_2$	(ΔH = +41.8 Kcal)	(5)
$C + CO_2 \Rightarrow 2CO$	(ΔH = +41.5 Kcal)	(6)
$SiO_2 + 2C \Rightarrow Si + 2CO$	(ΔH = +145 Kcal)	(7)
$FeS + CaO + C \Rightarrow CaS + Fe + CO$	(ΔH = +34.8 Kcal)	(8)
$P_2O_5 + 5C \Rightarrow 2P + 5CO$	(ΔH = +234 Kcal)	(9)
$MnO + C \Rightarrow Mn + CO$	(ΔH = +64.4 Kcal)	(10)
$H_2O + C \Rightarrow H_2 + CO$	(ΔH = +31.4 Kcal)	(11)
$2C + O_2 \Rightarrow 2CO$	(DH = -58.3 Kcal)	(12)

DEMİR YÜKSEK FIRININDA REAKSİYONLAR VE SICAKLIKLAR

DEMİR OKSİTLERİN REDÜKLENMESİ

$$3 \langle Fe_2O_3 \rangle + [H_2] \text{ (veya } [CO]) \rightleftarrows 2 \langle Fe_3O_4 \rangle + [H_2O] \text{ (veya } [CO_2])$$

Hematit Manyetit

$$2 \langle Fe_3O_4 \rangle + H_2 \text{ (veya } CO) \rightleftarrows 6 \langle FeO \rangle + 2 [H_2O] \text{ (veya } [CO_2])$$

Manyetit Wüstit

$$6 \langle FeO \rangle + 6[H_2] \rightleftarrows 6 \langle Fe \rangle + 6 [H_2O] \text{ (veya } [CO_2])$$

Wüstit Demir

- Demir cevherinin yüksek fırında izabe işlemi sonucunda elde edilen metalik ürüne PiK denir.
- Pik Bileşimi :
- **% 90 – 95 Fe**
- **% 3,50 - 4,5 C**
- **% 0,50 – 0,80 Mn**
- **% 0,70 – 3,50 Si**
- **% 0,02 - 0,12 S**
- **% 0,10 - 0,90 P**

Ham malzemeler (Girdiler)	ton
Cevher	1,7
Kok	0,5-0,65
Flaks (kireçtaşı)	0,25
Hava	1,8-2,0
Ürünler	
Pikdemir	1
Cüruf	0,2-0,4
Baca tozu	0,05
Yüksek fırın gazı	2,5-3,5

1 ton pik demir üretmek için kullanılması gereken malzeme ve elde edilen ürün miktarları

Yüksek fırında kullanılan kokun tipik bir analizi

Bileşim	Miktarı (%)
C	90,0
SiO_2	4,4
Fe	1,3
Mn	0,07
P	0,03
Al_2O_3	2,8
CaO	0,3
MgO	0,2
S	0,9
H_2O	1,5

Yüksek fırın gazlarının tipik analizi

Bileşim	VOL. (%)
CO	27
CO_2	12
N_2	60
H_2	1
$(CN)_2$	Eser miktarda
Toplam	100

Yüksek fırında kullanılan kireçtaşının tipik bir analizi

Bileşim	(%)
CaO	51,5
MgO	1,7
CO_2	41,4
SiO_2	3,4
Fe	0,3
Mn	0,1
P	0,006
Al_2O_3	0,9
SO_3	0,06
Na_2O+K_2O	Eser miktarda
H_2O	0,5

Yüksek Fırına Yüklenen Şarj Boyutları

	cm
Pelet	0,476-1,9
Sinter	0,476-3,17
Parça Cevher	0,95-3,17

Yüksek fırın cürufunun optimum bileşimi

Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2
5	43	16	36
10	44	14	32
15	44	12,5	28,5
20	45	11	24
25	48	8	19
30	56	5	9
35	54	4	7