

3. Hafta:

Pirometalurjik süreçler: Kavurma, kalsinasyon, ergitme, ayırma

Pirometalurji Giriş:

Kimyasal metalürjide kullanılan Pirometalurji terimi, metal üretim ve rafinasyonu sırasında yüksek sıcaklık reaksiyonları ve süreçlerinin kullanıldığını ifade etmektedir. Pirometalurjideki anahtar parametreler sıcaklık ve çevredir (ortam). Yüksek sıcaklıkların kullanılması avantajlar arasında uygun kimyasal denge ve yüksek reaksiyon hızları ile metal üretiminin ergiyik veya gaz formunda (diğer ürünlerden ayrı olarak) gerçekleşmesi sayılabilir. Pirometalurjik reaksiyon ve süreçlerin gerçekleştiği ortam; hava, redükleyici gaz karışımları, halojenür içeren reaktif atmosfer, inert gaz veya vakum olabilir. Pirometalurjik süreçler ısı enerjisi uygulamalarının dahil olduğu süreçler olarak tanımlanabilir. Bu nedenle pirometalurjik süreçlerinden bahsederken termodinamik, kinetik, ısı ve kütle transferi ile faz-denge diyagramlarının da göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

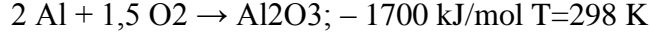
Pirometalurjik süreçlere beslenen hammaddelerin tamamının reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılması gerekmektedir. Bu nedenle hammaddede bulunan gang ve istenmeyen malzemelerin ısıtılması enerji kaybına neden olmaktadır. Cevher zenginleştirme işlemlerinde istenmeyen malzemeler uzaklaştırılarak bu durumun önüne geçilmelidir. Reaksiyon sıcaklıkları arttıkça kimyasal reaksiyon hızları ve reaktanların kütle taşınım hızları da artmaktadır. Eğer reaksiyonlar kütle taşınım olayları ile sınırlanıyorsa, reaktanların katıdan sıvı ve gaz fazlarına geçmeleri reaksiyon kinetiğini arttırmaktadır. Yüksek sıcaklıklardaki hızlı reaksiyon kinetiği nedeniyle, pek çok metalürjik süreçlerde reaksiyonlar kimyasal denge durumuna gelmektedir. Kimyasal denge her zaman istenen bir durum değildir, özellikle atılacak fazlar içerisine çözülmüş metal kaynaklı kaçakların olduğu durumlarda. Genel olarak artan sıcaklıkla her hangi bir bileşiğin belirlenen her hangi bir faz içerisindeki çözünürlüğü arttığı için seçilecek süreçlerin azalmasına neden olmaktadır. İlk bakışta reaksiyonların yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesinden dolayı pirometalurjik süreçlerin enerji yoğun süreçler olduğu fikri oluşabilir. Ama gerçekte, çok az bir enerji reaksiyonların başlaması için kullanılmakta ve çoğu reaksiyon ısı enerjisi üreterek enerji sarfiyatını azaltmaktadır. Pirometalurjik süreçlerinde ayırma, bileşik oluşturma, metal üretimi ve metal safsızlaştırma amaçlanmaktadır.

Metalurji Termodinamiği:

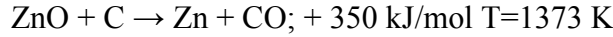
termodinamik bir reaksiyonda gerçekleşen enerji çalışmaları olarak tanımlanmakta ve reaksiyonların arkasındaki itici gücü açıklamaktadır. Enerji gereksinimleri çalışılarak, istenilen reaksiyonların oluşması için optimum koşulların yaratılmasını imkan sağlamaktadır. Enerjinin üç formu üzerinde durulur: Isı enerjisi (Entalpi, H); elektron, atom, iyon ve moleküllerin düzenlenmesi ve yeniden düzenlenmesi ile ilgili enerji (Entropi, S); yararlı bir iş üreten (mekanik veya elektrik enerjisine dönüşebilen) enerji (Serbest enerji, G).

Termokimya bir reaksiyon içerisindeki ısı enerjisi (entalpi) üzerine çalışma olarak tanımlanmakta ve bir metalürjik süreçte enerji dengesi ve yakıt gereksinimi gibi bilgilerin sağlanmasında kullanılmaktadır. Isı enerjisinin birimi genellikle jul ya da kilojuldür (J, kJ). Ticari olarak, kimyasal reaksiyonlar ya kullanışlı bir ürün elde etmek ya da enerji kaynağı olarak gerçekleşmektedir. Örneğin bir kömürün yanması ile ($C + O_2 \rightarrow CO_2 + \text{Isı}$) kimyasal enerji ısı enerjisine dönüşmektedir. Bilinen her kimyasal reaksiyon bir ısı değişimini içermektedir. Isı üreten reaksiyonlara Ekzotermik reaksiyon, oluşması için ısıya ihtiyaç duyan reaksiyonlara (genellikle

yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen) Endotermik reaksiyon denmektedir. Sistem tarafından ısı kaybı oluyorsa diğer bir deyişle çevreye ısı geçişi oluyorsa (ekzotermik) ısı biriminin önüne negatif (-) işareti konulmaktadır. Tam tersi olarak çevreden ısı kazanımı oluyorsa (endotermik) ısı biriminin önüne pozitif (+) işareti konulmaktadır. İki örnekle incelemek gerekirse:

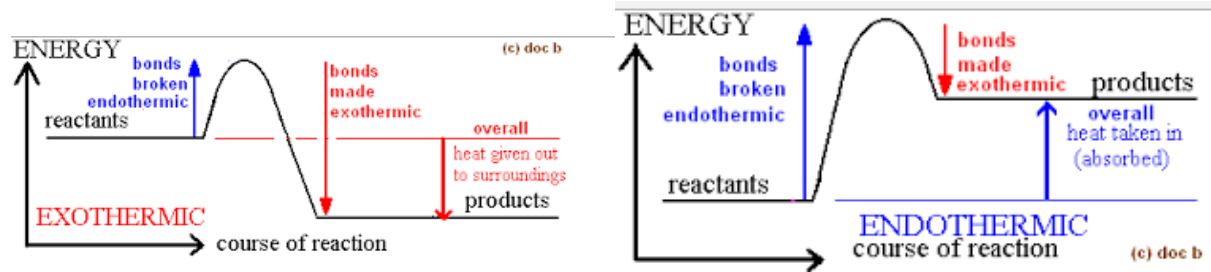


Bu reaksiyona göre Al₂O₃ üretimi sırasında enerji üretilmekte veya kaybedilmektedir. Bir metal dökümünün yapıldığı kalıbın üst kısmı, ergimiş metal gibi bir ısı kaynağı ile etkileşimde olduğu zaman ısı üretebilecek bir malzemeden imal edilmiş olsun (alüminyum tozu ve bir oksitleyici madde). Bu malzeme döküm sırasında kalıp üzerindeki metalin ergimiş halde kalmasını sağlamaktadır.



Çinkonun bu oluşum reaksiyonu ısı kaynağı sorunlarının üstesinden gelmeli ve 1373 K sıcaklığında ticari olarak işletilebilmelidir. 350 kJ değerinde ısı enerjisi sisteme ilave edilmeli ki bu sayede 1373 K sıcaklığında bir mol karbon bir mol çinko oksiti redükleyebilsin.

Bir malzemenin entalpisi (H) bünyesindeki ısı (enerji) olarak tanımlanır. Reaksiyonlar da ise entalpi değişimi (ΔH) göz önünde bulunmaktadır. Reaksiyonlardaki entalpi değişimi; ürünlerin toplam entalpisinden girdilerin toplam entalpileri çıkarılarak hesaplanır. Ekzotermik reaksiyonlarda ΔH negatif, endotermik reaksiyonlarda pozitif olmaktadır. Şekil 21’de ekzotermik ve endotermik reaksiyonların ısı profilleri verilmektedir. ΔH değeri sıcaklık, basınç, reaktan e ürünlerin fiziksel hali ile reaksiyona giren malzeme miktarına bağlıdır.



Şekil 21. Ekzotermik ve endotermik reaksiyonların ısı enerji profilleri.

ΔH° ifadesi bir reaksiyonun 1 atmosfer basınç altında standart entalpi değişimini ifade etmektedir. ΔH°_T ise reaksiyonun T sıcaklığında gerçekleştiğini göstermektedir. Reaksiyonların standart enerji değişimlerinin yanı sıra: bileşiklerin oluşumu (formation) sırasındaki standart enerji değişimi (ΔH°_f); bir malzemenin yanması (combustion) sırasındaki standart enerji değişimi (ΔH°_c); bir elementin atomizasyonu (atomisation) sırasında standart enerji değişimi (ΔH°_A); dönüşüm (transformation) sırasında standart enerji değişimi (ΔH°_{trans}); çözeltilerde (solution) standart enerji değişimi (ΔH°_{sol}); seyreltilerde (dilution) standart enerji değişimi (ΔH°_{dil}) değerleri de literatürde verilebilmektedir.

Bir reaksiyon sırasında kazanılan veya kaybedilen ısıyı hesaplamak için basit bir kalorimetri yeterlidir. Hammaddeler (reaktanlar) hesaplanarak karıştırılır ve izolasyonu yapılmış bir kalorimetre içinde sıcaklık değişimleri kaydedilerek reaksiyona girmeleri sağlanır. Hesap şu şekilde yapılır:

$$\text{Isı kaybı veya kazanımı} = (\text{içerik malzemeleri} + \text{kalorimetre ısı kapasitesi}) \times \text{sıcaklık değişimi}$$

Isı kapasitesi = Kütle × spesifik ısı kapasitesi

Isı kapasitesi sistemin sıcaklığını 1 K arttırmak için gerekli ısı olarak tanımlanmaktadır. Spesifik ısı kapasitesi 1 kg ağırlığındaki bileşiğin; molar ısı kapasitesi ise 1 mol bileşiğin sıcaklığını 1 K arttırmak için gerekli olan ısı olarak tanımlanmaktadır. Malzemelerin ısı kapasiteleri sabit basınç ve sabit hacim altında olmak üzere tanımlanır. Metalurjik reaksiyonlar genelde sabit basınç altında gerçekleştiği için Cp değeri daha çok kullanılmaktadır. Isı kapasitesi değeri sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Entalpi değişimi de Cp değerine ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir.

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + \dots$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Herhangi bir sistemde, enerji minimum bir değere doğru azalma eğilimi göstermektedir. Dolayısıyla, kendiliğinden gerçekleşen herhangi bir süreçte sistemin enerji içeriği azalmalıdır. Kendiliğinden gerçekleşen reaksiyonda, reaksiyon süresince gerçekleşen enerji değişimi negatif olmalıdır. Kendiliğinden gerçekleşen çoğu reaksiyonlar ekzotermik olmasına rağmen bazı endotermik reaksiyonlar da kendiliğinden gerçekleşebilir. Bu nedenle entalpi değeri tek başına yeterli olmamaktadır. Entalpi değişimi sistemin potansiyel enerjisini en az indirme eğilimi sergilerken, entropi değişimi sistemin kinetik enerjisini en yükseğe çıkarma eğilimi göstermektedir.

Termodinamiğin birinci kanunu enerji korunumu yasası olarak kabul edilir; izole bir sistemdeki toplam enerji sabittir ve enerji bir formdan diğerine dönüşmektedir. Termodinamiğin ikinci kanunu ise entropi kavramı ile ilgilidir ve temel olarak bütün kendiliğinden gerçekleşen proseslerde sistem ve çevrenin entropisi artmaktadır. Bu demek değildir ki entropide azalma gerçekleşemez, aksine kanunda sistem ve çevrede entropinin arttığı belirtilmektedir. Entropi değişimi: bir malzemenin ısıtılması veya soğutulmasında; hal değişimlerinde; karıştırma işlemlerinde ve reaksiyonlarda gerçekleşmektedir. Entropi değişimi ΔS° şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\Delta S^\circ = S_2^\circ - S_1^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi için sistem ve çevrenin enerjisinde reaksiyon süresince toplam bir azalma olmalıdır. Kendiliğinden gerçekleşen endotermik reaksiyonların olması sadece entalpi değerine bakarak reaksiyonların gerçekleşmesi yönünde karar vermemizi zorlaştırmaktadır. Entropi değerini de göz önüne almamız gerekir. Birer örnekle göstermek gerekirse:

$ZnO(k) + C(k) \rightarrow Zn(g) + CO(g)$ reaksiyonu 1373 K sıcaklığında kendiliğinden gerçekleşmekte ve entalpi ve entropi değerleri pozitif olmaktadır ($\Delta S^\circ = +285 \text{ J/K.mol}$ $\Delta H^\circ = +349,9 \text{ kJ/mol}$).

$Fe(k) + 0,5 O_2(g) \rightarrow FeO(k)$ reaksiyonu 298 K sıcaklığında kendiliğinden gerçekleşmekte ve entalpi ve entropi değerleri negatif olmaktadır ($\Delta S^\circ = -71 \text{ J/K.mol}$ $\Delta H^\circ = -265,5 \text{ kJ/mol}$).

Bir sistem, sabit basınç altındaki kimyasal reaksiyonlar da dahil, ısı enerjisi mekanik enerjiye çeviriyorsa ısı makinesi olarak isimlendirilir. Bu tür cihazlarda maksimum iş (% 100 verim) beklenemez. Sistemin toplam entalpisinin bir kısmı kullanılabilir işe dönüşebilir. Toplam

entalpinin bu bölümüne serbest enerji (G) denir. G'nin değeri ölçülemez sadece serbest enerji değişimi (ΔG) ölçülmektedir. ΔG değeri ΔH , ΔS ve T'ye bağlı olmaktadır. Bu bağlantı:

$$\Delta H^\circ - \Delta G^\circ = T \cdot \Delta S^\circ \text{ [entalpi değişimi - iş yapmak için uygun enerji = düzensizliği neden olan kullanılmayan enerji]}$$

Bağlantıyı yeniden düzenlersek:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \text{ (standart termodinamik koşullar altında) ve } \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

ΔG değeri negatif ise reaksiyonun gerçekleşmesi mümkün; pozitif ise mümkün değil; sıfır ise reaksiyon her iki yöne doğru da gerçekleşebilir (kimyasal denge). Kimyasal denge halinde ileri yöndeki reaksiyon hızı ile geri yöndeki reaksiyon hızları birbirine eşittir ve reaktanların konsantrasyonu ile orantılıdır. Reaksiyon hızlarının hız sabitlerinin birbirine oranı reaksiyonun denge sabiti (K_C) olarak isimlendirilmekte ve bileşenlerin konsantrasyonlarına bağlıdır.

$$a A + b B \leftrightarrow c C + d D \text{ denge reaksiyonunun denge sabiti } K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Reaktanlar ve ürünler gaz fazlarından oluşuyorsa, reaksiyon denge sabiti gaz fazların kısmi buhar basınçlarıyla orantılı olmakta ve K_p olarak gösterilmektedir. Farklı fazlar reaksiyonda yer alıyorsa denge sabiti K ile ifade edilmektedir. Bu tür sistemlerde, reaksiyon denge sabiti konsantrasyona bağımlı olmamaktadır. Katı, sıvı ve çözeltilerde aktivite olarak adlandırılan çözeltilerin etkin konsantrasyonu devreye girmektedir. Aktivite değeri, çözeltilerin konsantrasyonu ile aktivite katsayısının (γ) çarpımından hesaplanır ve 0-1 aralığındadır. Serbest enerji ile aktivite arasındaki eşitlik (A bileşeni için) şu şekildedir:

$$G_A = G^\circ_A + RT \ln a_A$$

Burada G toplam serbest enerjiyi; a_A bileşenin aktivitesini; T kelvin cinsinden mutlak sıcaklığı; R gaz sabitini belirtmektedir. Bu ifadeyi Gibbs-Helmholtz eşitliğine uyarlayıp, reaksiyona uygularsak elde edilecek eşitlik:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \right)$$

Kimyasal dengede $\Delta G=0$ ve aktivitelerin oranı da denge sabiti K'ya eşittir. Buradan:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \text{ eşitliği elde edilir.}$$

Denge sabiti ile sıcaklık arasındaki bağıntı Van't Hoff eşitliği ile verilmektedir:

$$\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT} = -R \ln K_p - RT \frac{d(\ln K_p)}{dT}$$

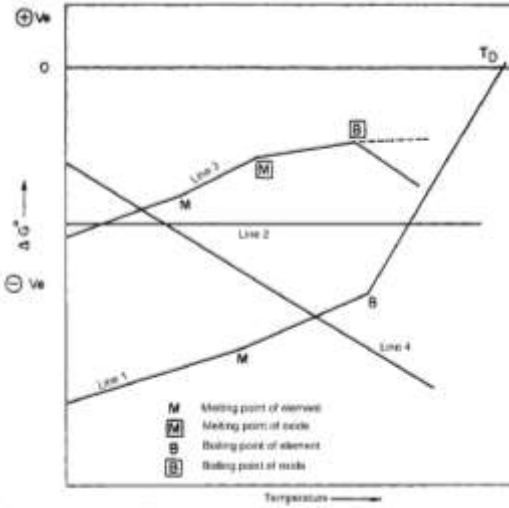
$$\text{Eşitlik düzenlenirse: } \frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \text{ veya } \ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C_{(sabit)}$$

Bu eşitliğe göre x-y grafiği çizilecek olursa: x-ekseni $1/T$, y-ekseni $\ln K_p$ seçilecek olursa, çizilen doğrunun eğimi $-\Delta H^\circ/R$ 'ni y-eksenini kestiği nokta ise C sabitini verecektir.

Metalurjik süreçlerde, bir bileşenin buhar basıncının sıcaklıkla değişimi önemlidir. Ergime sırasında malzeme kaybının hesaplanmasına yardımcı olur (örneğin vakum ergitme sırasında bir çelik içerisinde manganın uzaklaştırılması gibi). Bu değişim Clasius-Clapeyron eşitliği ile ifade edilmektedir:

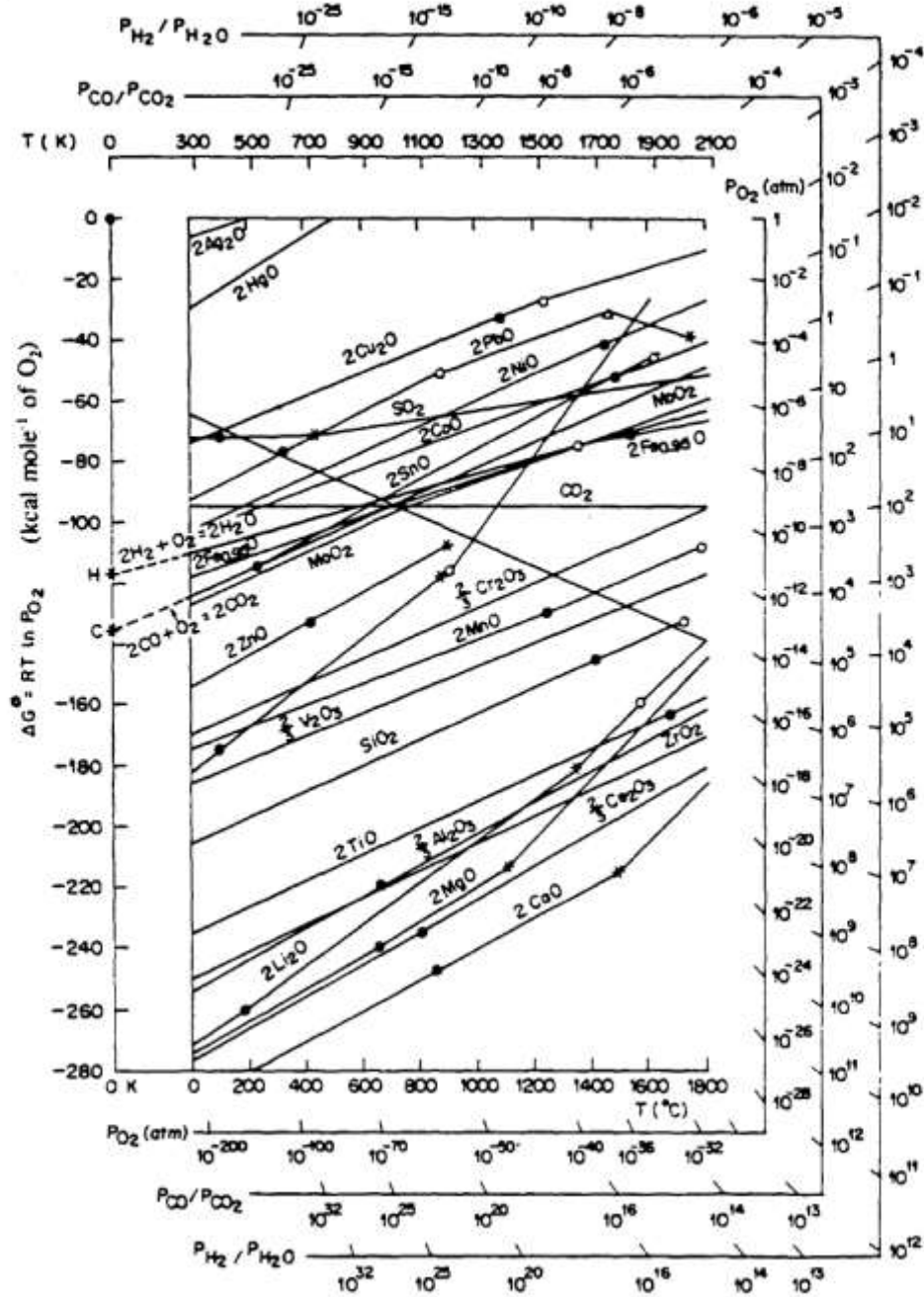
$$\frac{d(\ln p^\circ)}{dT} = \frac{L_e}{RT^2} \text{ veya } \ln\left(\frac{p_2^\circ}{p_1^\circ}\right) = \frac{L_e}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Metalik cevherler oksitli, sülfürlü, karbonatlı veya halojenürlü yapılar içerebilir. Birincil metal üretimleri genellikle oksitli yapılardan yola çıkılarak gerçekleşmektedir. Sülfürlü ve karbonatlı yapılar kavurma veya kalsinasyon işlemleri ile kolaylıkla oksitli yapılara dönebilmektedir. Oksitlerin redüklenmesi kimyasal veya elektrolitik redüksiyon yöntemleri ile olabilir. Bu işlemlerin uygulanabilir olup olmadığı reaksiyonların serbest enerji değişimi ve reaksiyon denge sabiti değerleriyle anlaşılmaktadır. Serbest enerji değişimi – sıcaklık diyagramları (Elingham diyagramı) en iyi çözümdür. Bu diyagramlarda oksit oluşum (sülfür veya karbonat) serbest enerjileri değişen sıcaklıklara göre çizilerek belirlenen herhangi bir sıcaklıktaki reaksiyonlar için bilgi vermektedir. Şekil 22’de oksit oluşumu sırasındaki ΔG° -T diyagramı (Elingham Diyagramı) verilmiştir.



Şekil 22. ΔG° -T diyagramı

ΔG° -T diyagramında eğim $-\Delta S^\circ$ değerini, y-eksenini kestiği nokta ise ΔH°_{298} değerini vermektedir. Diyagram üzerinde eğimin değiştiği noktalarda ergime ve buharlaşma gibi hal değişiminin olduğu durumların yanı sıra süblimleşme ve allotropik dönüşümlerin gerçekleştiği durumlar da gözlemlenebilir. Ayrıca diyagram üzerinden denge oksijen buhar basıncı; metalotermik ve karbotermik redükleme yeteneği; gaz fazı ile redükleme yeteneği; hidrojen gazı ile redüksiyon sırasındaki denge H_2/H_2O kısmi basınçları; karbon veya karbon monoksit ile redüksiyon sırasındaki denge CO/CO_2 kısmi basınçları tespit edilebilir (Şekil 23).



Şekil 23. Elingham diyagramı.

Reaksiyon Kinetiği:

Termodinamik çalışmalar metalürjik reaksiyonlardaki kimyasal denge hakkında ve belirtilen koşullarda reaksiyonun ne yöne doğru ilerleyeceği üzerine bilgi sağlamaktadır. Fakat reaksiyon hızları hakkında bilgi veremez. Örneğin, alüminyumun oda sıcaklığında oksitlenerek Al_2O_3 oluşturmasında çok büyük negatif serbest enerji değişimine sahiptir. Yüzeyde oluşan Al_2O_3 film tabakası atmosferle alüminyum yüzeyi arasındaki etkileşimi keserek bir bariyer oluşturmakta ve genel reaksiyon hızının çok düşük olmasına neden olmaktadır. Aslına bakılırsa belirtilen koşullar altında alüminyum oksidasyona karşı dirençli bir malzemedir. Benzer bir şekilde sıvı çelik

içerisinde karbon ve oksijen yüksek termodinamik sürükleyici güce sahiptir, fakat oksijenin bir inert gazla baloncuk oluşturup karbon ile etkileşime girmesi gerekmektedir. Her iki örnekte de reaksiyonun ilerleme hızını kısıtlayan kinetik faktörler söz konusudur. Bu nedenden dolayı bir metalürjik süreci tanımlamak için termodinamik ve kinetik koşulların anlaşılması gerekmektedir.

Homojen reaksiyonlar tek bir faz (gaz veya sıvı) içerisinde gerçekleşirken heterojen reaksiyonlar gaz-katı gibi ayrı fazlar arasında olmaktadır. Metalürjik süreçlerde genellikle heterojen reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Gerçekleşen reaksiyonlar: gaz-katı (demir cevherinin yüksek fırın içerisinde CO gazı ile redüklenmesi veya bir metalin oksidasyonu); gaz-sıvı (çelik üretiminde oksijen lensleri veya hidrometalurjide gaz reaksiyonları); sıvı-sıvı (metal-curuf rafinasyon reaksiyonları veya solvent ekstraksiyon); sıvı-katı (çözündürme ve korozyon reaksiyonları); katı-katı (çinko oksidin kok ile redüksiyonu) şeklinde sınıflandırılabilir. Bu reaksiyonların toplam hızları her reaksiyonda gerçekleşen üç temel proses adımına bağlıdır: reaktanların reaksiyon bölgesine taşınım hızları; reaksiyon bölgesinde kimyasal reaksiyonun hızı; reaksiyon bölgesinden ürünlerin uzaklaştırılma hızı. Reaksiyon kinetiği bu üç durumdaki reaksiyon hızlarını, reaksiyonun kontrol mekanizması ile konsantrasyon ve sıcaklık değişiminin hız üzerindeki etkilerini incelemektedir.

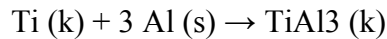
Reaksiyon hızı süreye bağlı olarak reaktanların veya ürünlerin konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler şeklinde ifade edilir. Heterojen reaksiyonlarda reaksiyonların arayüzlerde olmasından dolayı yüzey alanı reaksiyon hızını etkilemektedir. Katı-sıvı ve katı-gaz sistemlerinde katı malzeme reaksiyon hızı için önemlidir. Bir çinko yüksek fırınında hammadde çinko oksit uçup baca gazıyla kaybolmasın diye toz halinde değil yüksek yüzey alanına sahip sinter şeklinde şarj edilmektedir. Sinter malzemeler görece ağırdır ve yüksek geçirgenlik sağlamaktadır. Katı metal oksidin katı karbonla redüklendiği bazı fırınlarda:

$MeO(k) + C(k) \rightarrow Me(l) + CO(g)$ ve $MeO(k) + CO(g) \rightarrow Me(l) + CO_2(g)$ reaksiyonları gerçekleşebilir. İlk reaksiyonda iki katı arasında daha az temas yüzeyi olduğundan reaksiyon daha yavaş gerçekleşirken; gaz içeren ikinci reaksiyon daha hızlı olmaktadır. Katalizör ilavesi reaksiyonun hızını değiştirirken, reaksiyon sonunda değişmeden kalmaktadır. Örneğin MnO_2 ilavesi H_2O_2 'nin parçalanmasında; V_2O_5 ilavesi ise SO_2 'nin oksitlenerek SO_3 dönüşümü sırasında reaksiyon hızlarını arttırmaktadır. Değişik koşulların reaksiyon hızlarına etkisinin gözlenmesi için yapılan bir başka seçenek süreye karşı konsantrasyon (ağırlık, hacim gibi) değişiminin grafiğinin çizilmesidir. Reaksiyon hızları konsantrasyonların üstel fonksiyonu ile orantılı olmaktadır. Bazı bileşiklere birinci dereceden bazı bileşiklere ise karmaşık ve bir çok adımla orantılı olabilir. Reaksiyon hızı konsantrasyonla birlikte k ile gösterilen bir spesifik hız sabitiyle de orantılıdır.

Sıfırıncı dereceden (zero order) reaksiyonlarda; $A \rightarrow \text{Ürün}$ reaksiyonunda hız sabittir.

$$d[A]/dt = -k$$

Bu durum bazı heterojen reaksiyonlarda gözlenebilir. Örnek olarak 1073 K sıcaklığında sıvı alüminyum içerisine katı titanyum daldırıldığında şu şekilde reaksiyon gerçekleşmektedir.



Katı $TiAl_3$ titanyum yüzeyinde bir kabuk şeklinde oluşmaktadır. Reaksiyon sadece Ti yüzeyinde oluşupundan uzun sürmektedir; yüzey alanı sabit kalmaktadır. Ayrıca $[Ti]$ ve $[Al]$ konsantrasyonları da sabit kaldığından hız sabit olmaktadır. Süreyle konsantrasyon doğru orantılı olarak değişmektedir. $[A]$ -t diyagramı çizildiğinde eğim $-k$ değerini vermektedir.

Birinci dereceden (first order) reaksiyonlarda; $A \rightarrow \text{Ürün}$

$$d[A]/dt = -k[A]$$

Birçok fiziksel ve kimyasal reaksiyon birinci dereceden reaksiyonlardır. Çelik içerisindeki kükürdün cürufa geçmesi ve dekarbürizasyon birinci dereceden reaksiyonlardır. Eşitlik düzenlenirse:

$$kt = \ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) \rightarrow [A] = [A]_0 e^{-kt} \rightarrow \ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

$\ln[A]$ -t grafiği çizildiğinde doğrunun eğimi $-k$ değerini y-eksenini kesen nokta ise $\ln[A]_0$ değerini vermektedir.

İkinci dereceden (second order) reaksiyonlarda; $2 A \rightarrow \text{Ürün}$

$$d[A]/dt = -k[A]^2$$

$$\int_{[A]}^{[A]_0} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_t^0 dt \rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$1/[A]$ -t diyagramı çizildiğinde eğim k değerini, y-eksenini kesen nokta ise $1/[A]_0$ değerini vermektedir.

Değişen sıcaklıkla reaksiyon hızlarının değişimini Arrhenius eşitliği ile hesaplamaktayız. Kimyasal dengede ileri reaksiyon hızı ile geri reaksiyon hızları arasında belli bir oran olmaktadır. Arrhenius eşitliğinin genel görüntüsü: (E_A : aktivasyon enerjisi)

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \rightarrow \ln k = -\frac{E_A}{RT} + C_{(sabit)} \text{ veya } k = Ae^{-E_A/RT}$$

Aktivasyon enerjisi $\ln k - 1/T$ grafiği çizilerek hesaplanabilir. Çizginin eğimi $-E_A/R$ değerini vermektedir.

Kütle Taşınımı:

Heterojen reaksiyonlarda homojen sistemlerden ayrı olarak iki faktör daha etkilidir: malzemenin bir fazdan diğer faza hareketi (kütle transferi), çok fazlı yüzeyler arasındaki temas yüzeyleri. Bir heterojen sistemi şu şekilde ele alalım: $X(1) + Y(2) = XY(1)$. Parantez içerisindeki rakamlar fazları temsil etmektedir. X 2 numaralı faz içerisinde, Y ise 1 numaralı faz içerisinde çözünmemektedir. Arayüzeyde X ve Y atomlarının taşınımı gerekmektedir. Ayrıca XY ürünlerinde ara yüzeyden uzaklaşması gerekmektedir. Aksi takdirde yüzeyde XY'nin oluşmasıyla reaksiyon durma noktasına gelmektedir. Bahsi geçen her bir süreç reaksiyon kinetiğinde rol oynamakta ve bu aşamalar şu şekilde sınıflanmaktadır: (a) X'in 1 faz içerisinde ara yüzeye taşınımı, (b) Y'nin 2 faz içerisinde ara yüzeye taşınımı, (c) ara yüzeyde gerçekleşen kimyasal reaksiyon, (d) XY'nin ara yüzeyden 1 fazına taşınımı. (a), (b) ve (d) kütle transfer adımı, (c) ise kimyasal reaksiyon adımı olmaktadır. En yavaş kinetik adım genel hızı vermektedir ve hız kontrol adımı olarak isimlendirilmektedir. Kütle transferi difüzyon ile tanımlanmaktadır.

Difüzyon atomik veya moleküler seviyede kütle transferi olarak tanımlanır. Gazlar ve sıvılarda molekül veya atomlar daima hareket halindedir. Katılarda ise latis pozisyonlarında salınmaktadır. Bir parçanın birim alandaki Konsantrasyon değişimi ve akışkanlığı şu reaksiyonla ilişkilidir:

$$J_A = \frac{dn_A}{d\theta} = -D_A \frac{dC_A}{ds}$$

JA konsantrasyon değişimini, DA difüzyon katsayısını, CA A'nın konsantrasyonunu, ds birim alanı belirtmektedir. Bu ifade birinci Fick kanunu olarak da tanımlanmaktadır. Yüksek konsantrasyonlu bölgede sürekli bir A temini varsa ve düşük konsantrasyonlu bölgede sürekli bir uzaklaştırma söz konusuysa akış zamanla birlikte sabit olmaktadır. Eğer difüze edecek malzeme sürekli beslenmiyor veya uzaklaştırılmıyorsa konsantrasyon değişimi zamanla birlikte değişecektir. İkinci Fick kanunu:

$$\frac{dC_A}{d\theta} = D_A \frac{d^2C_A}{ds^2}$$

Metalurjik süreçlerde karşılaşılan heterojen reaksiyonlar Çizelge'de verilmektedir.

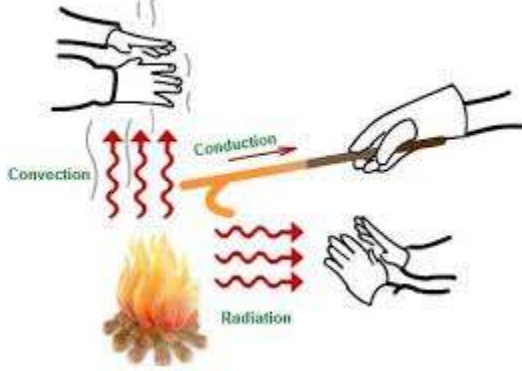
Çizelge : Kimyasal metalürjide önemli heterojen reaksiyon türleri.

Reactions	Type	Examples
Solid (S) → Gas (G)	1. Adsorption (physical and chemical)	Carbon reactions $C + 0.5 O_2 \rightarrow CO$ Carbonyl formation $Ni + 4 CO \rightarrow Ni(CO)_4$
	2. $S + G_1 \rightarrow G_2$	Chlorination $Nb + 2.5 Cl_2 \rightarrow NbCl_5$ $Nb_2O_5 + 5 C + 5 Cl_2 \rightarrow 5 CO$ Fluorination $UF_4 + F_2 \rightarrow UF_6$
Solid (S) → Gas (G)	3. $G_1 \rightarrow S + G_2$	Decomposition of metal carbonyl $Ni(CO)_4 \rightarrow Ni + 4 CO$
	4. $S_1 + G \rightarrow S_2$	Oxidation of metals $NX + 0.5 m O_2 = X_m O_m$ (where X represents a metal)
		Reaction of oxides with sulfur oxide $2 Fe_2O_3 + 0.5 O_2 = 3 Fe_2O_4$
		Oxidation of sulfides to sulfates $XS + 2 O_2 \rightarrow XSO_4$ (where X represents a metal)
		Hydration of oxides $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$
	5. $S_1 \rightarrow S_2 + G$	Formation of calcium carbonitride $CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$
		Formation of complex chlorides $2 KCl + TiCl_4 \rightarrow K_2TiCl_6$
	6. $S_1 + G_1 \rightarrow S_1 + G_2$	Ammoniation of phosphates $NH_4H_2PO_4 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4$
		Decomposition reactions upon heating $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 2 SiO_2 + 2 H_2O$ (kaolin) $FeS_2 \rightarrow FeS + S$ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ $Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3 SO_2$
		Reduction of oxides $MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O$
Reduction of halides $FeCl_2 + H_2 \rightarrow Fe + 2 HCl$		
Reduction of sulfides $FeS_2 + H_2 \rightarrow FeS + H_2S$		
Oxidation of sulfides $NiS_2 + H_2 \rightarrow NiS + SO_2$		
Miscellaneous $2 TaC + 4.5 O_2 \rightarrow Ta_2O_5 + 2 CO_2$ $ZrC + 2 O_2 \rightarrow ZrO_2 + CO_2$		
Solid (S) – Liquid (L)	1. $S \rightarrow L$	Melting
	2. $S + L_1 \leftrightarrow L_2$	Dissolution–crystallization
	3. $S + L_1 \rightarrow L_2$	Leaching $CaCO_3 + 2 H^+ \rightarrow Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$
	4. $S_1 + L_1 \rightarrow S_2 + L_2$	Cementation $Cu + ZnSO_4 \rightarrow CuSO_4 + Zn$
Solid (S) – Solid (S)	1. $S_1 \rightarrow S_2$	Sintering; phase transformation
	2. $S_1 + S_2 \rightarrow S_3 + G$	Reduction of oxides by carbon $CaO + 3 C \rightarrow CaC_2 + CO$
	3. $S_1 + S_2 \rightarrow S_3 + S_4$	Reduction of oxides by halides by metals $Cr_2O_3 + 2 Al \rightarrow Al_2O_3 + Cr$
Liquid (L) – Gas (G)	1. $L \leftrightarrow H$	Distillation–condensation absorption
	2. $L_1 + G_1 \rightarrow L_2 + G_2$	Steelmaking pneumatically L-D process for steelmaking
	3. $L_1 + G \rightarrow L_2$	Absorption of gases in water Dissolution of gases like hydrogen chloride, ammonia and carbon dioxide in water
Liquid (L) – Liquid (L)	1. $L_1 \leftrightarrow L_2$	Solvent extraction $UO_2^{2+} (aq) + 2 NO_3^- (aq) + 2 TBP (org) \rightleftharpoons UO_2(NO_3)_2 \cdot 2 TBP (org)$
		Slag-metal reactions Electroslag refining
		Liquid metal-liquid metal extraction Parkes process, (molten Zn is added to molten Pd containing Ag which is selectively transferred to Zn)

Enerji Taşınımı:

Kütle taşınımı yanı sıra metalürjik süreçlerde enerjinin (ısının) taşınımı da göz önünde bulundurulmalı. Metalürji, kimya, mühendislik ve benzeri disiplinlerde meydana gelen işlemlerde enerjinin üretimi veya tüketimi ısı şeklinde olmaktadır. İki farklı sıcaklıktaki parçacık temas ettiği durumda ısı transferi yüksek sıcaklıktaki parçacıktan düşük sıcaklıktakine doğru gitmektedir. Üç adet ısı transfer mekanizması mevcuttur: kondüksiyon (conduction – ısı iletimi), konveksiyon

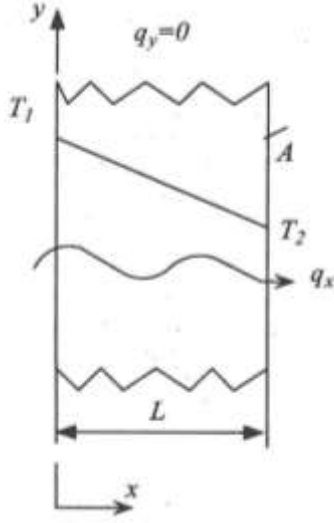
(convection – ısı yayılımı) ve radyasyon (radiation – ısı ışınımı). Isı iletimi mekanizmaları Şekil’de gösterilmiştir.



Isı iletimi (conduction) bir malzeme içerisindeki bir molekülden bir diğerine enerji transferini içermektedir. katılardaki tek ısı aktarım mekanizmasıdır. Bir fırın duvarındaki tuğla içerisindeki ısı taşınımı katı bir malzeme söz konusu olduğu için kondüksiyon sayesinde gerçekleşir. Sıvılarda ve gazlarda (akışkanlarda) kondüksiyon diğer mekanizmalarla birlikte gerçekleşmektedir. Isı yayılımı (convection) bir akışkan içerisinde yüksek sıcaklık bölgesinden düşük sıcaklık bölgesine doğru olan ısı transferini içermektedir. Bir akışkan içerisinde konveksiyon akımını oluşturan iki tür kuvvet vardır: doğal yayılım, zorlamalı yayılım. Doğal yayılımda sıcaklık farkına bağlı olarak akışkan içerisinde yoğunluk farkı oluşmakta ve bu yoğunluk farkından kaynaklanan kaldırma kuvveti ise ısı yayılım akımını oluşturmaktadır. Zorlamalı yayılımda ise akım, yoğunluk farkından bağımsız olarak, bir pompa veya karıştırıcı gibi mekanik bir aletten kaynaklı hareketten oluşmaktadır. Sıcak bir yüzey tarafından suyun ısıtılması en çok karşılaşılan konveksiyon ile ısı transferi örneğidir. Isı ışınımı (radiation) elektromanyetik dalgalar halinde enerjinin boşlukta taşınımını ifade etmektedir. Radyasyon boş uzayda yol alırken herhangi bir ısı veya enerjiye değişmeden yoluna devam eder. Yoluna bir malzeme çıkarsa radyasyon iletilebilir, geri yansiyabilir veya emilebilir (absorbe edilir). Absorbe edilen enerji ısıya dönüşmektedir.

ISI İLETİMİ (KONDÜKSİYON)

Bir cismin farklı sıcaklıktaki bölgeleri arasında, birbirleriyle temas halindeki parçacıklardan, yüksek enerji seviyesinde bulunanlardan, düşük enerji seviyesinde bulunanlara doğru geçen enerji, iletimle ısı geçişi olarak ifade edilir. Enerji geçişi katı, sıvı ve gaz ortamında gerçekleşebilir.



Fourier Isı İletim Yasası

Yukarıdaki şekilde gösterilen ve iki boyutu l kalınlığına göre oldukça büyük olan düz bir levha örnek alınsın. A levhanın yüzey alanı, T_1 ve T_2 levha yüzey sıcaklıkları ($T_1 > T_2$) olsun. Sıcaklık geçişi T_1 (sıcak yüzeyinden T_2 (soğuk) yüzeyine doğru olacaktır. Sıcaklık zamanla değişmemektedir. Deneyler ısı geçişinin,

$$q = A \frac{T_1 - T_2}{L}$$

şeklinde olduğunu göstermiştir. Yukarıdaki ifadede görüldüğü gibi, katı bir cisimden ısı geçiş hızı ($T_1 - T_2$) sıcaklık farkı ve A yüzeyi ile doğru, levha kalınlığı L ile ters orantılıdır. Orantı kat sayısı k, yukarıdaki ifadenin içerisine yerleştirilirse

$$q = -kA \frac{(T_2 - T_1)}{L}$$

şeklinde elde edilir. Burada k malzemenin bir özelliği olup, ısı iletim katsayısı olarak tanımlanır. Termodinamiğin 2.yasası gereği ısı iletimi sıcaklığın azaldığı yönde olacaktır. Bu nedenle sıcaklık farkı ile ısı akışı ters işaretlidir. Pozitif yönde ısı geçişi elde etmek için, yukarıdaki ifadenin önüne (-) işareti konulmuştur. Verilen ifade gerçekte aşağıda gösterildiği gibi, ısı iletim katsayısının bir tanımı olup,

$$k = -\frac{(q / A)L}{(T_2 - T_1)}$$

şeklinde yazılabilir. k ısı iletim katsayısının boyutu SI birim sisteminde **W/mK** veya **W/m°C**'dir.

Isı iletim katsayısı birim kalınlıkta sıcaklık artışı için iletilen ısı transfer hızıdır ve malzemeden malzemeye değişir. Basınca göre değişimi sıcaklığa göre değişiminden daha az olması nedeniyle ihmal edilir. Bu sebeple, ısı iletim katsayısı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kabul edilebilir. Birçok durumda ısı iletim katsayısı aşağıda verilen ifadede görüldüğü gibi sıcaklığa göre lineer olarak değişir.

$$k(T) = k_0(1 + \beta T)$$

burada $k_0 = k(T_0)$ olup, T_0 referans sıcaklığıdır. β bir sabittir ve ısı iletiminin sıcaklık katsayısı olarak adlandırılır. Birimi $1/K$ 'dir. Isı geçişi Fourier ısı iletim yasasında k yerine yukarıdaki ifade konulursa,

$$q = \frac{k_0 A}{\Delta x} (T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2)$$

bağıntısı elde edilir.

ISI TAŞINIMI (KONVEKSİYON)

Bir ortamda iletim ve ışınlama ısı geçişinin yanında, eğer ortam hareketli ise, bu takdirde taşınım ısı geçişi olur. Taşınım ısı geçişi akışkan özelliklerine, akış hızına ve sıcaklık farkına bağlıdır. Taşınım, sıcaklıkları farklı hareketli bir ortam ile bu ortamı çevreleyen yüzey arasında gerçekleşir.

Newton'un Viskoz Gerilimler Yasası

Newtonien akışkanlarda viskoz gerilimler için bir boyutlu olarak,

$$\tau = \frac{dF}{dA} = \mu \frac{du}{dy}$$

bağıntısı yazılabilir. Burada μ akışkanın özelliği ile ilgili dinamik viskoziteyi, y cidardan olan uzaklığı, dA diferansiyel alanı dF diferansiyel kayma kuvvetini, ve τ kayma gerilmesini gösterir.

Viskozite : Akışkanın akışa karşı gösterdiği direncin bir ölçümüdür. Sıvıların viskozitesi sıcaklıkla azalır, gazların viskozitesi ise sıcaklıkla artar. Birim boya karşı gelen kütle akış hızı dinamik viskozite olarak adlandırılır ve μ ile gösterilir. Birimi Ns/m^2 veya kg/ms dir. Kinematik viskozite,

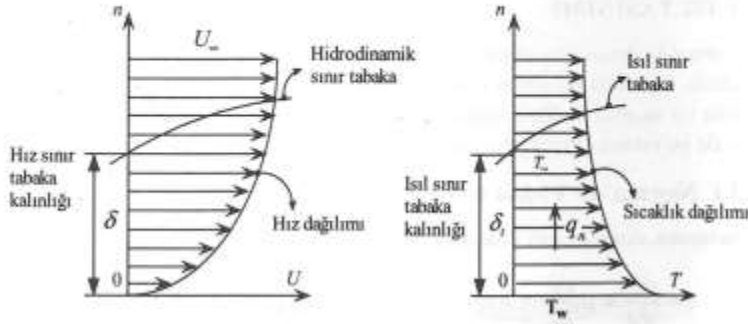
$$\nu = \mu / \rho$$

şeklinde verilir. Birimi m^2/s dir.

Newton'un Soğuma Yasası

Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi bir katı yüzey üzerinden T_∞ sıcaklıkta bir akışkan aksın. Yüzey ile temasta olan akışkan parçacıklarının hızları sıfırdır. Diğer akışkan parçacıkları durgun parçacıklar üzerinden kayarlar. Viskoz kuvvetler nedeniyle, cidarda parçacıkların sürüklenmesi engellenir. Viskoz kuvvetlerin etkisi yüzeyden başlayarak akış merkezine doğru azalır ve nihayet sınır tabaka kalınlığından sonra, parçacıkların hızı akışkan hızına ulaşır. Eğer katı yüzey sıcaklığı ile akışkan sıcaklığı arasında bir sıcaklık farkı varsa, bu takdirde yüzeyden durdun akışkan parçacıklarına doğru iletimle ısı geçişi olacaktır. Bu durumda yüzeydeki akışkan parçacıkları T_w yüzey sıcaklığına eşit olur ve sınır tabaka kalınlığı içinde asimtotik olarak serbest akış sıcaklığı olan T_∞ değerine ulaşır ve aşağıdaki gibi yazılır.

$$q_n = -k_f \left(\frac{\partial T_f}{\partial n} \right)_w$$



Burada k_f akışkanın ısı iletim katsayısı, T_f akışkan sıcaklığını, n yüzeye dik doğrultu ve w türevin yüzey boyunca olduğunu gösterir. Newton katı bir yüzeyle temasta olan hareketli bir akışkan arasında birim alandan birim zamana geçen ısı akısını,

$$\dot{q} = h(T_w - T_f)$$

Bağıntısıyla verilmiştir. Burada T_w yüzey sıcaklığını, T_f sınır tabaka dışındaki akışkan sıcaklığını ve h taşınım katsayısını gösterir. Bu ifade **Newton'un soğuma yasası** olarak adlandırılır.

Isı taşınım katsayısının hesaplanması oldukça karmaşıktır. Deneysel olarak elde edilen ampirik bağıntılar yardımıyla bulunabilir. Isı taşınım katsayısı akışkanın özellikleri olan viskozite, yoğunluk, ısı iletim kat sayısı, akışkanın şekli, akış geometrisi ve akışkanın hızına bağlıdır. Boyutu **SI** birim sisteminde **W/m² K** dir.

Isı taşınım katsayısı yüzey üzerinde lokal olarak farklı değerler alır. Mühendislik uygulamalarında yüzey boyunca ortalama ısı taşınım kat sayısı kullanılır. Yüzey boyunca ortalama ısı taşınım kat sayısı,

$$\bar{h} = \frac{1}{A} \int h dA$$

bağıntısı ile verilir.

ısı transferi proseslerinde, akışkanın hareketi bir pompa veya fan yardımıyla gerçekleştirilirse, bu **zorlanmış taşınım** olarak adlandırılır. Eğer akışkan hareketi yoğunluk farkı nedeniyle kütleli bir kuvvet etkisiyle gerçekleşirse, bu tür ısı taşınım olayına **doğal taşınım** denir. Yukarıdaki bağıntı ile verilen yüzey boyunca aşağıdaki gibi yazılır.

$$q_n = hA(T_w - T_\infty) = \frac{T_w - T_\infty}{\frac{1}{hA}}$$

yukarıdaki ifadede verilen **R=1/hA** değeri **ısı taşınım direnci** olarak adlandırılır.

ISI İŞİNİMİ (RADYASYON)

Isı ışınımında enerji, fiziksel bir ortam olmaksızın elektromanyetik dalgalar yardımıyla yayılarak geçer. Tüm cisimler (katı,sıvı,gaz) yüksek sıcaklıklarda elektro manyetik dalgalar şeklinde enerjiji

hem yayar hem de yutarlar. Yüzeğe gelen ışınımın bir kısmı geri yansır, bir kısmı cisim tarafından soğurulur ve geri kalan kısmı ise yüzeyden geçer. Yüzeği geçen ışınım çok kısa bir kalınlıkta yutulur. Yutulan ışınım iç enerjiye dönüşürse böyle cisimler **opak (donuk)** yüzey adını alırlar. Donuk yüzeyler arasındaki ışınım **yüzey ışınımı** adı verilir. Yüzeğe gelen ışınımın yansıyan kısmı (reflektiviti) **yansıma katsayısı p** , yutulan kısmı (absorbtiviti) **yutma katsayısı a** ve geçen kısmı (transmissiviti) geçirme katsayısı τ ile verilir. Gelen ışınım 1 birim ise

$p+a+\tau=1$ yazılabilir. opak cisimler için $\tau=0$ dır. Siyah bir cisim için $a=1$ alınır. Siyah cisme en yakın yüzeyler siyah karbon ve siyah platindir.

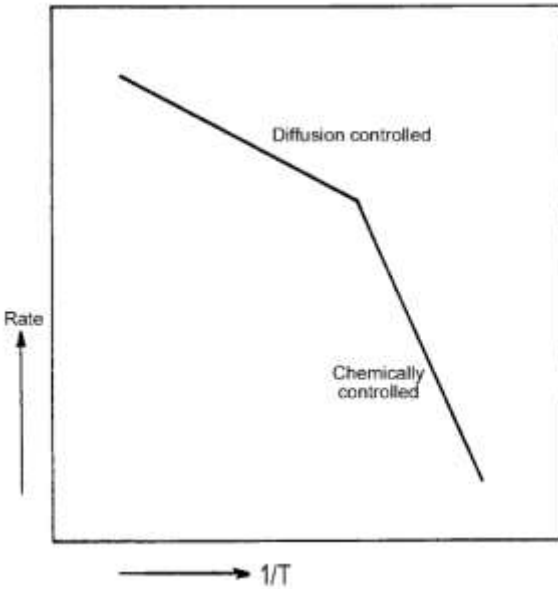
Stefan-Boltzmann Yasası

Bir yüzeyin birim alanından birim zamanda ışınım yayma gücü, yüzeyin mutlak sıcaklığının dördüncü kuvveti ile orantılıdır. Bu ifade,

$$E_b = \sigma T^4$$

Şekinde verilir. 1879 da Stefan tarafından verilen ve 1884’de Boltzmann tarafından teorik olarak elde edilen bağıntı Stefan-Boltzmann yasası olarak adlandırılır. Burada σ Stefan-Boltzmann sabiti T mutlak sıcaklık ve E_b siyah cisim için yayma gücüdür. **SI** birim sisteminde $\sigma=5,67.10^{-8} W/M^2 K^4$ şeklindedir.

Tipik bir heterojen reaksiyonunu hızına sıcaklığın etkisi Şekil’de verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda reaksiyon hızı kimyasal reaksiyon kontrollü, yüksek sıcaklıklar da ise difüzyon veya taşınım kontrollü olmaktadır. Kimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjileri kütle transferinin aktivasyon enerjilerinden çok daha yüksek olmaktadır. Bunun sonucu olarak, kimyasal reaksiyon kontrollü reaksiyonlarda görece çok düşük olan sıcaklık değişimlerinde reaksiyon hızları çok fazla artmaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda difüzyon, reaksiyon hızını kontrol etmektedir.



Şekil . Heterojen sistemlerde sıcaklığın reaksiyon hızına etkisi.