

Magnezyum oksidin silikotermik redüksiyonu

Metallerin redüklenmesinde vakum termik proses; magnezyum, kalsiyum, baryum ve diğer nadir metallerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Metallerin vakumda redüksiyonunda kullanılan temel hammaddeler oksitler (MeO , Me_mO_n), bazen de halojen tuzları (klorürler ve florürler) veya metal sülfatlarıdır. Redükleyici olarak kullanılan, kimyasal olarak aktif olan metaller veya alaşımlar; silisyum, karbon ve bunların metallerle yaptıkları bileşiklerdir.

Vakumda redüksiyona özgü avantajlar, sıcaklığın 1 atm de gerçekleştirilen proseslerden 500-700 °C daha düşük olması ve yüksek kazanım verimi ve redüklenen metalin yüksek saflıkta elde edilebilmesidir.

Prosesin dezavantajları ise; sınırlı uygulanabilirlik, diğerlerine göre daha az üretkenlik, redüksiyonda kullanılan teçhizatların karmaşık olması ve ek işletme giderlerinin fazlalığıdır (VOLSKY, 1978).

Göz önüne alınan fiziksel ve kimyasal karakteristikleri sayesinde vakumda redüksiyon, özellikle oksijen ve azota afiniteleri yüksek olan ve diğerlerine nazaran uçucu ve kimyasal olarak aktif olan metallerin üretiminde kullanılmaktadır (VOLSKY, 1978).

Magnezyum oksidin silikotermik redüksiyonunda reaktan ve ürünlerin standart termodinamik koşullar altında olduğu kabul edilirse (katı veya sıvı halde aktiviteleri 1 ve gaz halinde ise kısmi basınçları 1 bar olduğunda); (1) reaksiyonu ΔG 'nin pozitif değerinden ötürü gerçekleşmemektedir (MOORE).

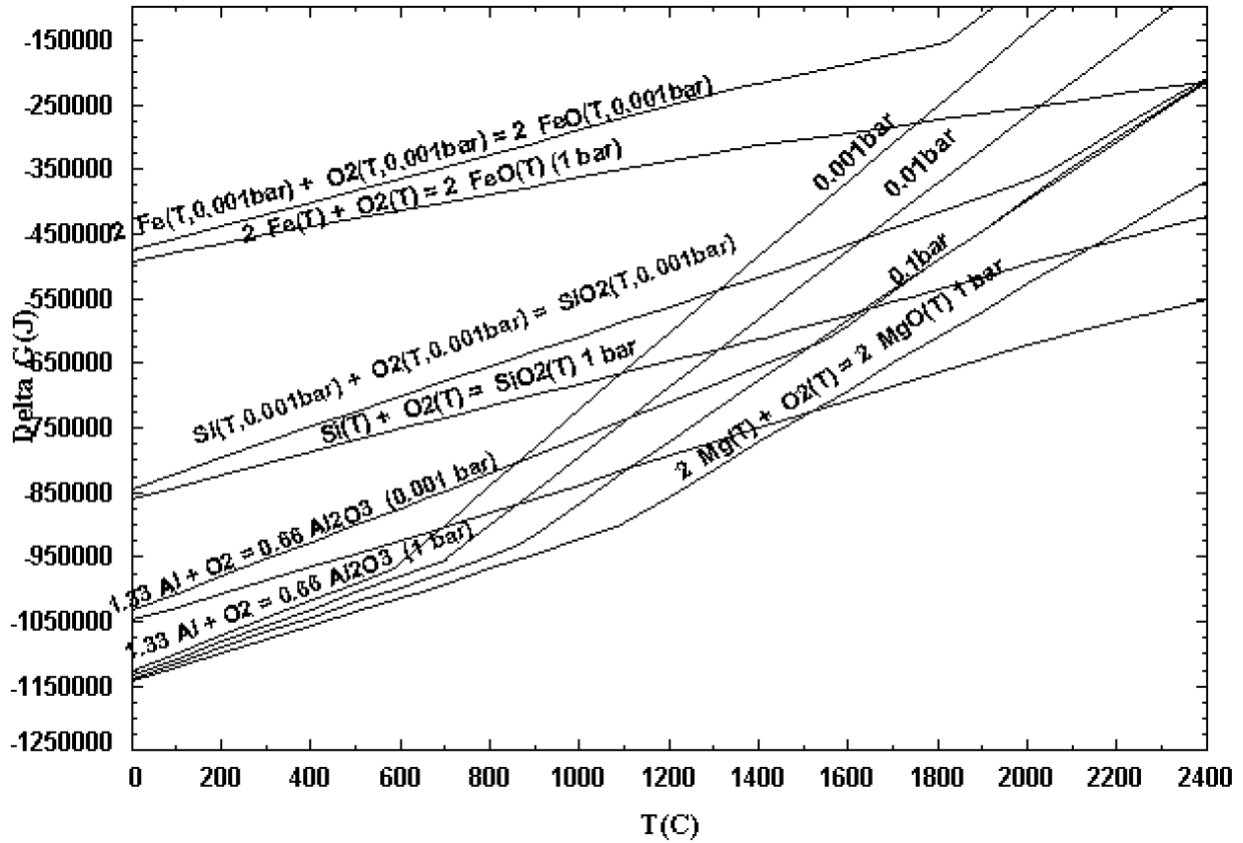


Bu aktivite ve kısmi basınçlar, Van't Hoff eşitliğine göre denge dışı koşullar için ayarlanarak ΔG 'nin negatif bir değer alması sağlanabilmekte ve yukarıda bahsi geçen reaksiyon gerçekleşebilmektedir (MOORE).

$$\Delta G_{1200^\circ \text{C}} = \Delta G_{1200^\circ \text{C}}^0 + RT \ln \left(\frac{P_{\text{Mg}}^2 \cdot a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{MgO}}^2 \cdot a_{\text{Si}}} \right) = +244000 + 8.3 \times 1473 \ln \left(\frac{P_{\text{Mg}}^2 \cdot a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{MgO}}^2 \cdot a_{\text{Si}}} \right) \quad (2)$$

Reaksiyonda magnezyumun kısmi buhar basıncı (P_{Mg}) kondensasyon tekniği kullanılarak düşürülürken, SiO_2 aktivitesi (a_{SiO_2}) ise CaO ilavesi neticesinde Ca_2SiO_4 şeklinde curuf yapılarak azaltılabilmekte, böylece redüksiyon 1200 °C sıcaklıkta gerçekleşebilmektedir (KAYA, 2003).

Magnezyumun kısmi buhar basıncı azaldıkça, MgO in ΔG oluşum eğrisi sola doğru kaymaktadır. Örneğin; $P_{\text{Mg}} = 1$ bar için MgO ile SiO_2 çizgisi ile kesişimi 2140 °C' de, $P_{\text{Mg}} = 0.001$ bar için ise 1312 °C de, Al_2O_3 çizgisiyle kesişimi 1 barda 1514 °C' de, 0.001 barda 860°C de olduğu Şekil 1'den görülmektedir (BALE, 2002).

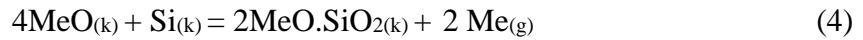


Şekil 1. SiO₂, Al₂O₃ ve MgO in farklı basınçlardaki ΔG-T oluşum çizgileri (BALE, 2002)

Toprak alkali oksitlerin silisyumla redüksiyonları teorik olarak aşağıdaki reaksiyona göre ilerlemektedir;



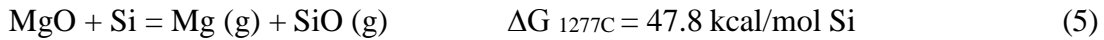
Reaksiyon geri dönüşlüdür ve genelde düşük sıcaklıklarda ısı çıkışıyla sağdan sola doğru gerçekleşirken, sadece yüksek sıcaklıklarda ısı emişiyle soldan sağa doğru gerçekleşmektedir. Fakat, redüksiyon bu basit denklemi takip etmemekte ve her zaman için ikinci bir reaksiyon (4) meydana gelmektedir. Gerçekleşen bu ikinci reaksiyon sonucunda oluşan SiO₂ (silis) reaksiyona girmemiş belirli bir miktar toprak alkali oksit ile birleşerek silikat yapısını oluşturmaktadır (PIDGEON, 1961a).



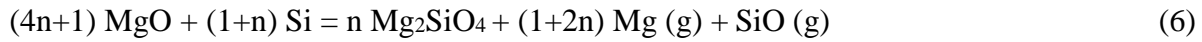
Bu sebeple, (3)'e göre hazırlanan teorik karışım kullanıldığı durumlarda, 2 mol metal oksit ve 1 mol silisyumdan sadece 1 mol metal oksit redüklenmekte ve 1 mol metal oluşmaktadır. 0.5 mol silisyum (Si) kullanılmadan kalmaktadır. Redükleyici maddenin tamamen kullanılabilmesi için oksit miktarının iki katına çıkarılması gerekmektedir. Reaksiyon 2MeO.SiO₂ (dibazik silikat) in oluşmasıyla sona ermektedir. Jander, toprak alkali oksit ve silikanın bulunduğu bir sistemde dibazik silikatın tercihli olarak oluştuğunu göstermiştir. Sonuç olarak, sadece MgO'ın kullanıldığı durumlarda reaksiyon, (4) denklemini izlemektedir (PIDGEON, 1961a).

Toprak alkali oksitlerin, redükleyici maddeyle redüklenerek uçucu bir metal ile uçucu olmayan bir oksidin oluşumu 1878'den beri bilinmektedir. Bu konu üzerinde çalışılmış ve yapılan X-ışınları difraksiyon analizleri sonucunda katı ürünün Mg_2SiO_4 olduğu saptanmıştır. Ancak bu reaksiyonun (4) denkleminde gösterildiği kadar basit olmadığını ifade etmişlerdir (PIDGEON, 1961a).

L.M. Pidgeon ve J. M. Toguri (PIDGEON, 1961a), toprak alkali metal oksitlerin (MgO) vakum altında redüksiyon mekanizmasını inceleyerek kalsine dolomit-Si redüksiyonunun ön çalışmasını yapmışlardır. Magnezyum oksidin silikotermik redüksiyon hızını, vakum altında 1140-1460°C sıcaklık aralığında reaktanların ağırlık değişimleri izlenerek saptanmıştır. Toz halindeki magnezyum oksit ve ferrosilisyum, 10 g olacak şekilde briketlendikten sonra ağırlık kaybının ölçüldüğü grafit retort içerisinde ön ısıtmaya tabii tutulmuş ve daha sonra belirlenen sıcaklıkta vakum altında redüklenmiştir. Her bir deney sonrasında kondanse magnezyum tartılmış ve retorttaki ağırlık kaybının tüm deneylerde soğutma bölgesinde toplanan magnezyumdan daha fazla olduğu bulunmuştur. 1280°C sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda yapılan tüm redüksiyon deneylerinde kondansör üzerinde kahverengi, camsı bir yapının oluştuğu tespit edilmiş ve bu yapının bahsi geçen ağırlık kaybına denk geldiği saptanmıştır. Yapılan X-ışınları difraksiyon analizleri sonucu bu maddenin Mg_2SiO_4 ve Si karışımı olduğu bulunmuştur. Mg_2SiO_4 ve Si un reaktörden uzak noktalarda toplanması gaz halindeki SiO oluşumuna bağlı olduğu tespit edilmiştir. MgO, Si, Mg_2SiO_4 ve gaz halde Mg un bulunduğu sistemlerde SiO oluşumu;



reaksiyonuna göre gerçekleşmektedir. Toplam reaksiyon;



n =1 olduğu durumda $\Delta G_{1277C} = 44.9 \text{ kcal/mol Si}$ 'dur. MgO ve Si arasında gerçekleşen reaksiyonun (6) reaksiyonuna göre ilerlediği yapılan X-ışınları difraksiyon analiz sonuçlarına göre kanıtlanmıştır. Buna göre, 1280 °C nin altında yapılan tüm deneylerde MgO, Mg_2SiO_4 ve Si, 1280 °C'nin üzerinde yapılan deneylerde ise MgO ve Mg_2SiO_4 varlığı tespit edilmiştir. Reaksiyon zonunu terk eden SiO gazı retortun soğuk bölgelerinde parçalanmakta ve oluşan SiO_2 magnezyum gazı ile reaksiyona girmektedir (PIDGEON, 1961a).



Toplam reaksiyon;



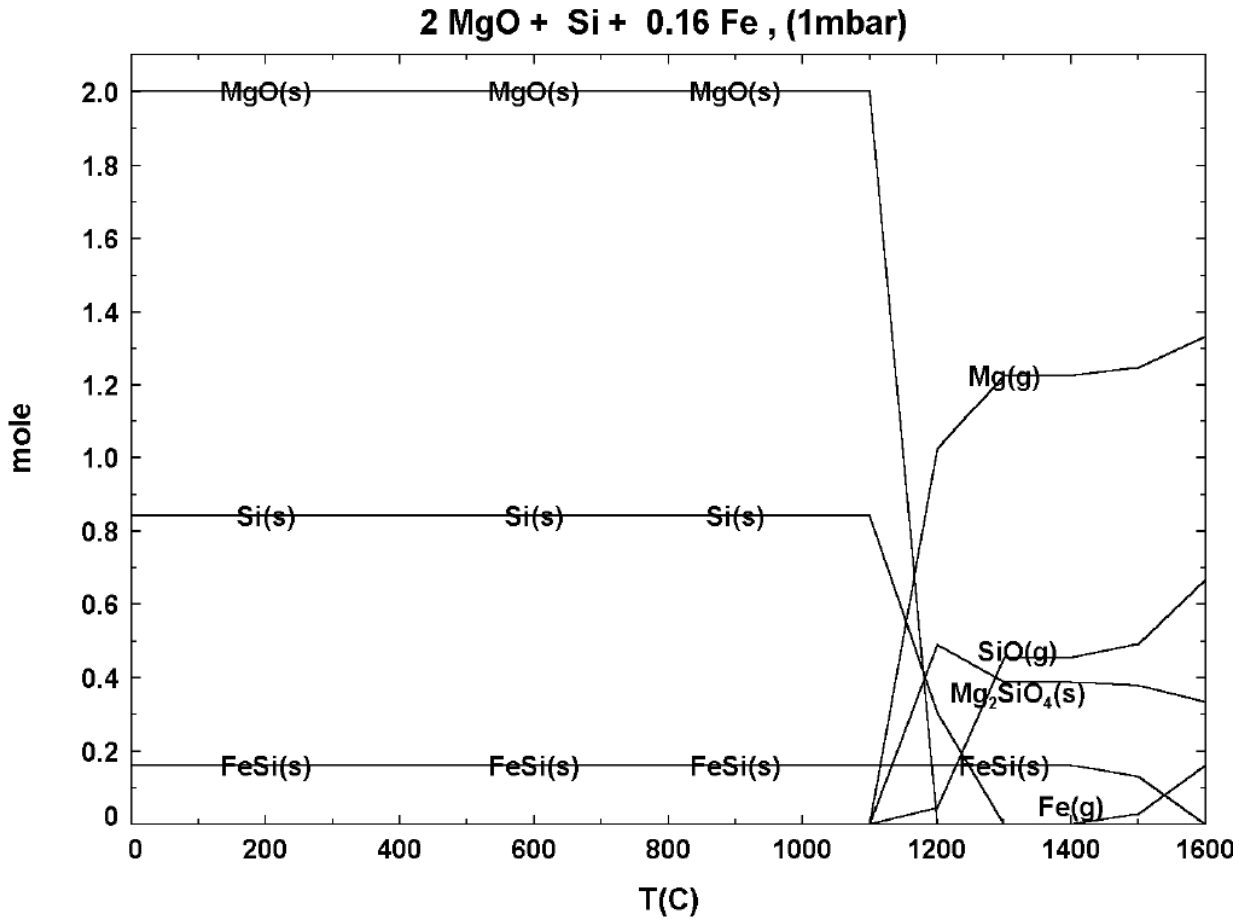
şeklinde gerçekleşmektedir.

1300°C nin üzerindeki sıcaklıklarda (5) reaksiyonuna göre oluşan SiO'nun denge buhar basıncı yüksek olduğundan SiO ortamdaki MgO ile (10) nolu denkleme göre reaksiyona girmektedir (Pidgeon & Toguri 1961).



FactSage 5.2 termodinamik programı kullanılarak yapılan simulasyon çalışmasında, 1mbar vakum altında 2 mol MgO in redüksiyonu için gerekli 1 mol ticari kalite FeSi (ağ. % 75 Si) ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler hesaplanmış ve Şekil 2'de gösterilmiştir. Mg'un redüksiyonu ve buhar fazına geçişi 1100°C de başlamakta ve yaklaşık 1200 °C de tümüyle tükenen katı MgO in yerini buhar fazındaki Mg ve katı halde Mg_2SiO_4 almaktadır. Ortamda ayrıca önemli miktarda

SiO gazı varlığı da görülmektedir (BALE, 2002).



Şekil 5.2. 1 mbar vakum altında magnezyum oksidin FeSi ile redüksiyonu (BALE, 2002).

Reaksiyon katı-katı ve katı-gaz mekanizmasıyla ilerlemekte ve (5) ve (10) reaksiyonları sırasıyla her ikisinde de Si, oksit yapısında Mg'un yerini almakta ve ortosilikat yapısını oluşturmaktadır. (10) reaksiyonuna göre MgO ile serbest Si oluşturmak için reaksiyona giren SiO molekülleri diğer reaksiyonlar için çekirdek görevi görmektedir (PIDGEON, 1961a).

L.M. Pidgeon ve J. M. Toguri yaptıkları ikinci çalışmada (PIDGEON, 1961b) kalsine dolomitin (CaO.MgO) silisyum ile redüksiyonunda reaksiyon hızını reaktanların ağırlık değişimini izleyerek saptamışlardır. Reaktanların partikül boyutu, şarjın ise boyut ve şekli sabit tutularak, 1050-1560 °C sıcaklık aralığında, $1,33 \times 10^{-3}$ mbar basınç altında, % 18,7-96,7 Si içeriğine sahip FeSi ve CaF₂ katalizör ilavesi yapılmış ve bu değişkenlerin redüksiyon hızı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yapılan bir önceki çalışmaya benzer olarak, toz halindeki şarj hammaddeleri karıştırıldıktan sonra her biri 17 g ağırlığında olacak şekilde briketlenmiş ve retort içerisine yerleştirilmiştir. Kalsine dolomit redüksiyonunun aşağıdaki reaksiyona göre ilerlediği bilinmektedir;



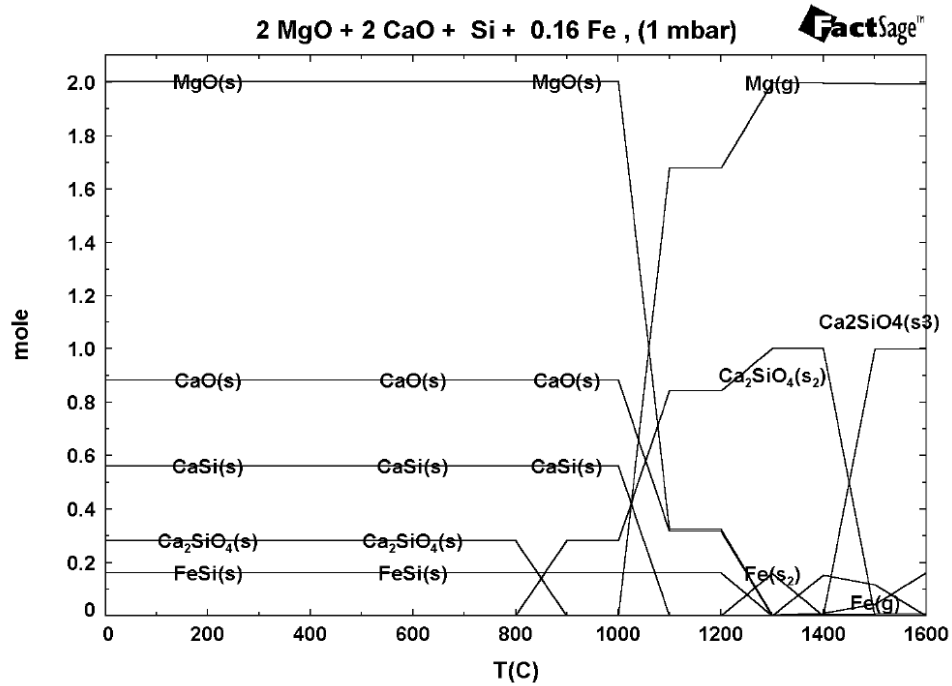
Bu reaksiyon endotermiktir ve iki toprak alkali oksitten daha bazik olanı, silika (SiO₂) ile birleşerek dibazik silikatı oluşturmaktadır. Magnezyumun bu reaksiyon üzerindeki denge buhar basıncı 1100°C de 13,46 mbar iken, CaO'in olmadığı koşullarda 1200°C de MgO ve Si sistemindeki Mg buhar basıncı 2,5 mbar olarak bulunmuştur. Denge basıncının yüksek olmasının

yanı sıra, CaO in varlığı dolomitin hammadde olarak kullanılmasını kolaylaştırmaktadır. Reaksiyonun tamamlanabilmesi için ortam basıncının denge basıncından daha düşük olması gerekmektedir ve bu durum bir vakum sistemiyle veya süpürücü inert bir gaz yardımıyla sağlanmaktadır (PIDGEON, 1961b).

1200-1500°C sıcaklık aralığında magnezyum kazanım veriminin sıcaklıkla artışının fazla olmadığı tespit edilmiştir. Şarjın ağırlıkça % 2,5'u oranında katalizör (CaF₂) ilavesinin hızı arttırdığı saptanmıştır. Örneğin; 1400 °C de 10 dak. sonunda verim % 62,5'ten % 87'ye artmıştır. Toprak alkali tuzların varlığında (CaF₂, MgF₂, BaF₂), redüksiyon sonucu oluşan kalıntıya mikroskopta bakılmış ve camsı bir yapının oluştuğu görülmüştür. Az miktarda silikat oluştuğundan sonra CaF₂ ile düşük ergime noktalı bir ötektik oluşturmuş ve kalıntıdaki camsı yapı bu şekilde açıklanmıştır. Katalitik etki için yapılan muhtemel diğer bir açıklama ise; florür anyonlarının silisyum katyonlarını çevreleyerek silisyum difüzyon hızını arttırdığı şeklindedir. Yukarıda bahsi geçen faktörlerin incelenmesi yüksek reaksiyon hızlarını açıklamakta yetersiz kalmıştır. Bu sebeple farklı gaz veya sıvı ara fazlar oluştuğu ileri sürülmüştür. Sadece MgO'in kullanıldığı şartların aksine CaO'in varlığında SiO in 1565 °C gibi yüksek sıcaklıklarda bile oluşmadığı saptanmış, çok az miktarda oluşsa bile bazik CaO birleşerek silikat yapısını oluşturduğu ifade edilmiştir;



FactSage 5.2 termodinamik programı kullanılarak yapılan çalışmada 1 mbar vakum altında 2 mol kalsine dolomitin (CaO.MgO) ve Mg redüksiyonu için gerekli 1 mol ticari kalite FeSi (ağ.% 75 Si) ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler hesaplanmış ve Şekil 3'te gösterilmiştir. Mg'un redüksiyonu ve buhar fazına geçişi 1000°C de başlamış ve Mg un tümü 1300°C' de gaz fazına geçmiştir. CaO ise SiO₂ ile birleşerek Ca₂SiO₄ formunu oluşturmuştur. Sistemde ayrıca SiO formu gözlenmemiştir (BALE, 2002).



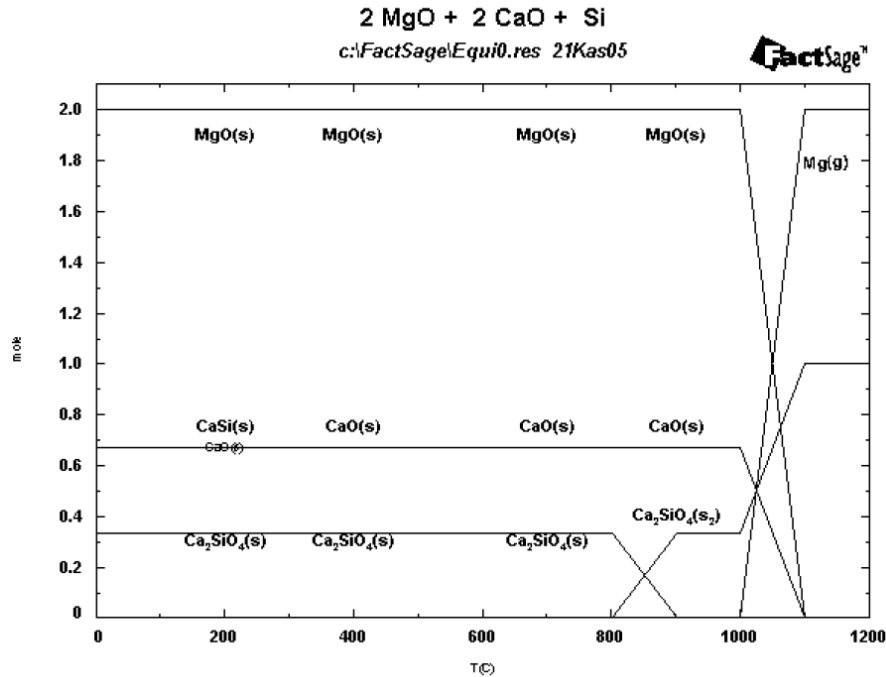
Şekil 3. 1 mbar vakum altında kalsine dolomitin FeSi ile redüksiyonu (BALE, 2002).

I. M. Morsi, K. A. El-Barawy, M.B. Morsi ve S.R. Abdel-Gawad (MORSI, 2001), dolomit cevherinin inert atmosfer altında ferrosilisyumla redüksiyonunda silisyum stokiyometrisi, ön ısıtma sıcaklığı ve süresi, CaF_2 ilavesi, CaO/MgO molar oranı, inert gaz akış debisi, briketleme basıncı, sıcaklık ve sürenin etkilerini incelemiştir.

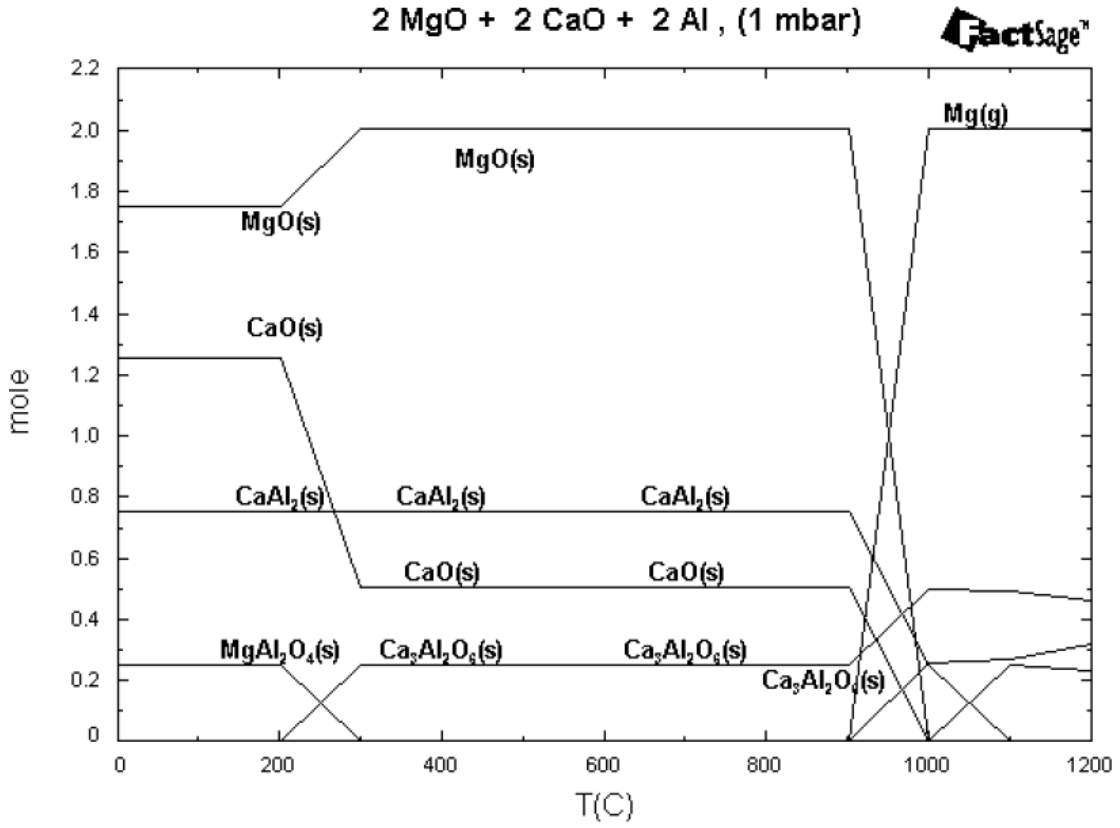
Şarjın yaklaşık olarak 10 g'ını bir kayık içersine koymuş ve daha sonra kayıkçı oda sıcaklığında retort içersine yerleştirmişlerdir. 0.08-0.25 L/dak aralığında değişen hızlarda şarjın üzerine argon gazı üflenmiştir. Şarjı, 600-1000 °C arasında değişen sıcaklıklarda, maksimum 3 saate kadar olan farklı sürelerde ön ısıtmaya tabii tutulmuştur. Şarjı, argon gaz atmosferi altında oda sıcaklığına soğuturken fırın sıcaklığını da 1150-1300°C aralığında değişen redüksiyon sıcaklıklarına yükseltmişlerdir. İstenilen redüksiyon sıcaklıklarına ulaştıktan sonra ön ısıtmaya tabii tutulmuş şarjı tekrar fırına koyularak maksimum 8 saate kadar olan farklı periyotlarda redüklenmiştir. Redüksiyon deneyleri sonunda retort fırından çıkarıldıktan sonra redüklenmiş şarj argon atmosferi altında oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğutma işleminden sonra kondanse olmuş magnezyumu toplanarak tartımı yapılmıştır (MORSI, 2001).

Çalışma sonucunda maksimum redüklenme verimi % 92 olarak belirlenmiştir. Bu verime şarjın briketler halinde, ağırlıkça % 2.5'nun CaF_2 , CaO/MgO molar oranının 1.6 ve redükleyici olarak kullanılan Si'un ağırlıkça MgO 'e oranının 1.45 olduğu koşullar altında 1300°C de 300 dakikalık deneyler sonucunda ulaşılmıştır. Dolomit cevherinin silikotermik redüksiyon prosesinin, reaksiyona girmiş maddelerin difüzyonu ile kontrol edilen katı hal reaksiyonu olduğunu bulmuş ve reaksiyonun aktivasyon enerjisi 306 kJ/mol olarak hesaplamışlardır (MORSI, 2001),

Bu çalışmada kullanılmak üzere, 1 mbar vakum altında 2 mol MgO.CaO 'in redüksiyonu için gerekli stokiometrik Si ve Al miktarı ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler hesaplanmış ve Şekil 4 ve Şekil 5 'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 1 mbar vakum altında kalsine dolomitin Si ile redüksiyonu (BALE, 2002).



Şekil 5. 1 mbar vakum altında kalsine dolomitin Al ile redüksiyonu (BALE, 2002).