

PİROMETALURJİ 2 – İNDİRGEME REAKSİYONLARI.....	2
1. Giriş.....	2
2. Isıl indirgeme.....	2
3. Oksitlerin Termodinamik Kararlılığı (İndirgemenin Termodinamiği)	3
3.1. Ellingham diyagramları.....	3
3.2. Pourbaix Diyagramları	5
3.3. Ellingham – Pourbaix diyagramı.....	6
4. Karbotermik İndirgeme	9
4.1. Karbotermik İndirgemedede Karbon – Oksijen Dengesi ve Boudouard Reaksiyonu	9
5. Hidrojen ile İndirgeme	11
6. Diğer İndirgeme Reaktifleri: Metalotermik indirgeme	13
7. Sülfürlerin Termodinamik Açısından Kararlılığı.....	14
8. Klorürlerin İndirgenebilirliği.....	16
9. Karbür ve Nitrürlerin Kararlılığı.....	19
10. Sıvı Metal Çözeltilerde ve Gaz Fazında Oksitleme-İndirgeme Reaksiyonları	19
11. Gaz halinde indirgeme - Distilasyon Metalurjisi	19
12. İndirgeme Reaksiyonlarının Endüstriyel Uygulamaları.....	20
12.1. Kroll Süreci	20
12.2. Tungsten Üretimi.....	22
12.3. Pidgeon Süreci.....	23
12.4. Çinko Üretimi: Çinko oksitlerin karbotermik indirgenmesi	25
12.4.1. Çinko oksit indirgenmenin irdelenmesi	29
12.4.2. Çinkonun yoğunlaşma sırasında yeniden oksitlenmesi.....	31
12.4.3. Çinko uçurma	31
12.4.4. Çinko bileşiklerinin indirgenmesi	32
12.4.5. Çinko indirgenmenin kinetiği.....	33
12.5. Cıva Üretimi (İndirgeme kavurması)	34
12.6. Mond Süreci İle Nikel Üretimi (Mond -Karbonil Süreci).....	34
13. Doğrudan İndirgeme	36
13.1. Demir Cevherinin Doğrudan İndirgenmesi.....	36
13.1.1. Demir cevherlerinin doğrudan indirgenmesinin çeşitli uygulamaları.....	40
14. Metalotermik İndirgeme ve ferro-krom üretimi.....	41
15. Vakum İle İndirgeme	43

PIROMETALURJİ 2 – İNDİRGEME REAKSİYONLARI

1. Giriş

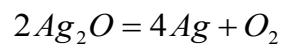
Au, Ag, Cu ve Pt metalleri gibi daha az reaktif metaller bazen doğada metalik halde bulunur. Bununla birlikte metallerin çoğu oksitler, sülfürler, karbonatlar veya silikatlar gibi genellikle mineral bileşikleri olarak bulunur; mineral bir tek bileşik veya birtakım bileşiklerin fiziksel bir karışımı olabilir. Daha önce belirtildiği üzere metallerin cevherlerinden kazanılmasında çeşitli ayırma ve zenginleştirme süreçlerinin kombinasyonu uygulanır. Fiziksel yollarla daha fazla konsantre etme mümkün olmadığında kimyasal yolla ayırma uygulanmalıdır. Metallerin büyük bir kısmı oksitli ham cevherlerden üretilir. Örneğin; Fe, Mn, Cr ve Sn neredeyse tamamen oksitli cevherlerden üretilen metallerdir. Diğer durumlarda, örneğin Pb ve Zn gibi, sülfürlü cevherlerin önce oksitler elde etmek üzere kavrulması veya karbonatların kalsinasyon yoluyla oksitlere dönüşümü yararlı metal minerallerinin daha kolayca ayrılacağı bir yapıya dönüştürülmesi için tasarlanmış tipik pirometalurjik süreçler olup, bu süreçler sonunda elde edilen oksitler metale indirgenir.

İndirgeme reaktifleri, oluşan reaksiyonlar ve ürünleri dikkate alındığında indirgeme süreçleri şu şekilde sınıflandırılabilir:

- 1 – Isıl (termal) indirgeme
- 2 – İndirgeme reaktifleri ile indirgeme
 - C, CO, H₂, CH₄ ile
 - Metalotermik indirgeme
- 3 – Doğrudan indirgeme
- 4 – Vakum indirgeme

2. Isıl indirgeme

Yalnızca daha asil metallerin oksitleri basit ısı (termal) indirgeme ile metale dönüştürülebilir. Gümüş oksit için bu durum geçerlidir ve 200 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda şu reaksiyona göre ayrışır:



Benzer şekilde PtO 500°C'nin ve PdO yaklaşık 900°C'nin üzerinde metalik hale indirgenmektedir.

Diğer tüm oksitler, indirgeme reaktifleri yardımıyla ayrıştır. Bu reaktifler, karbon (C), karbon monoksit (CO), hidrojen (H) veya özel durumlarda oksijene ilgisi daha yüksek olan diğer bazı metallere dir. Kömür, kok, petrol (yağ) ve doğal gaz gibi hammaddelerden üretilen C, CO ve H en çok endüstriyel ve ekonomik öneme sahip olan indirgeme reaktifleridir.

Bir metalin minerallerinden kazanılabilmesinin kolaylığı, mineral bileşiminin termodinamik kararlılığına dayanarak sayısal olarak hesaplanabilir ve değerlendirilebilir.

3. Oksitlerin Termodinamik Kararlılığı (İndirgemenin Termodinamiği)

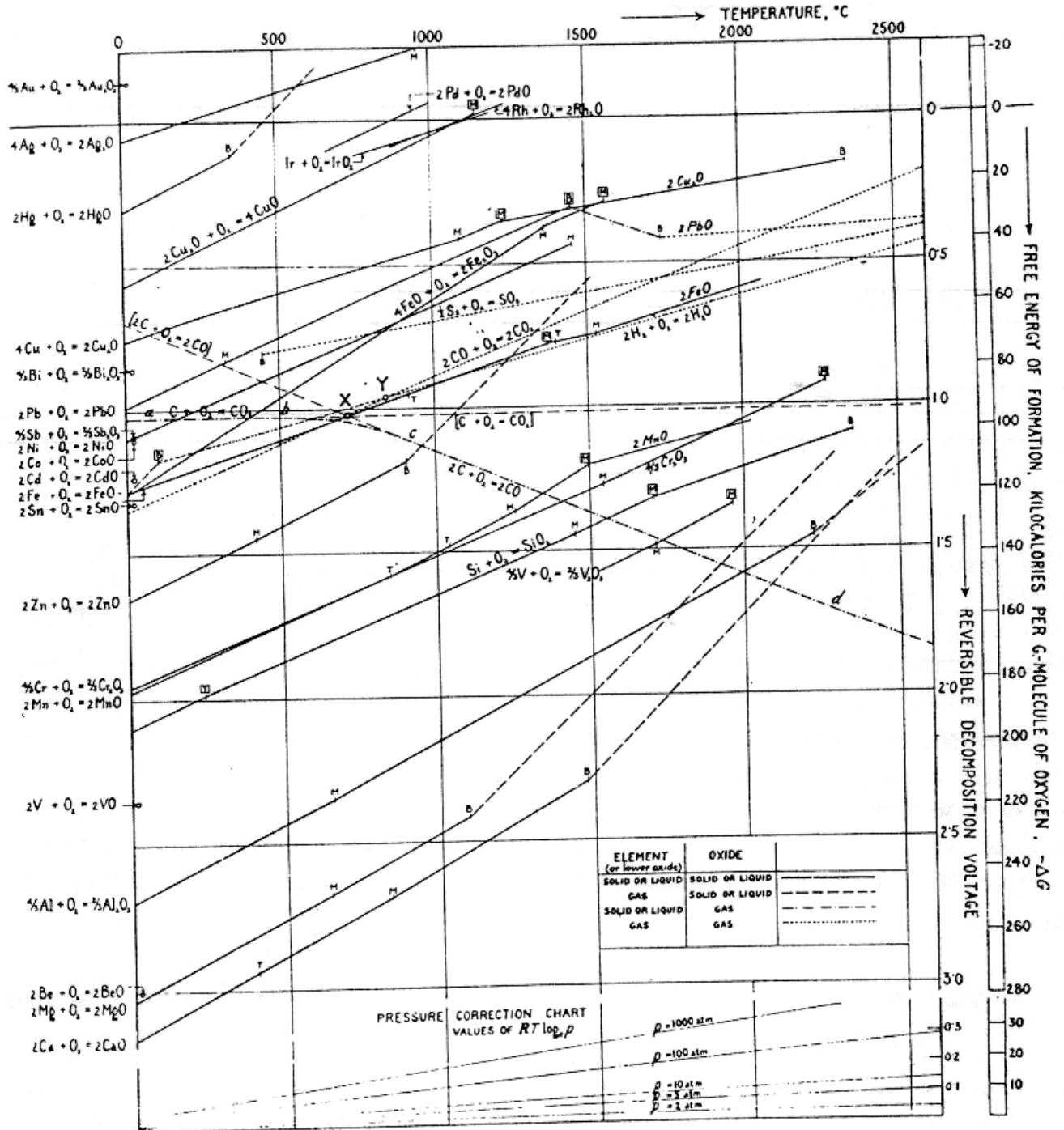
3.1. Ellingham diyagramları

Metallerin üretimi için kimyasal işlemlerin uygulanabilirliği ilgili reaksiyonların serbest enerji değişimleri esas alınarak belirlenir; serbest enerjinin negatif değişimi reaksiyonun oluşma eğilimini göstermektedir. Serbest enerji değişiminin hesaplanmasında ilk aşama standart serbest enerji (S.S.E) değişimlerini belirlemektir. Çeşitli kimyasal reaksiyonlarda görülen serbest enerji değişimlerini karşılaştırmanın uygun bir yolu grafik ile göstermektir. Bu amaçla yararlanılan Ellingham diyagramlarında, örneğin çeşitli kimyasal elementlerin oksitleri gibi, belli tip bileşik grupları için sıcaklığa (T) karşı oluşum serbest enerjilerinin (ΔG^0) değişimi grafik olarak verilmektedir. Bu grafikler, elementlerin oksitlenmeye karşı bağıl eğilimlerini ve reaksiyonların hangi koşullarda doğrudan oluşacağını göstermektedir. Böylece oksidasyon indirgeme reaksiyonları ile kimyasal ayırmanın olasılığına bir temel oluşturur. Oksitlerin oluşumu için S.S.E ni sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösteren Ellingham diyagramları Şekil 1' de verilmiştir.

Ellingham tarafından, çeşitli oksitlerin oluşumu ile ilgili olarak ortaya konan diyagramlarda, oluşum serbest enerjisi genellikle 1 mol oksijenle olan reaksiyonlara göre çizilmiştir. Bu tür bir diyagramda herhangi bir sıcaklıkta iki eğri arasındaki mesafe, bu eğrilerle temsil edilen oksitlerden üsttekinin indirgenerek alttakini oluşturma ölçüsü kabul edilebilir. Şekil 1.' de gösterilen serbest enerji-sıcaklık (ΔG^0 -T) ilişkisi yaklaşık olarak doğrusaldır. Bu doğrusallık, reaksiyona girenlerle reaksiyon ürünlerinin ısı kapasitelerinin temelde eşit olması nedeniyledir. Ellingham diyagramındaki çizimlerin eğimi,

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right)_P = -\Delta S^0 \quad (3-1)$$

termodinamik bağıntısı ile tanımlanır. Burada ($-\Delta S^0$) reaksiyona ait "Standart Entropi Değişimi" dir ve ilgili doğruların eğimidir. Şekil 1.' de görülen birçok durum için pozitif eğim, entropi değişiminin negatif olduğunu veya bu reaksiyonlar için entropide azalmanın meydana geldiğini vurgulamaktadır. Bu, entropide azalmayı sağlayan reaksiyonda bir mol oksijenin kaybolması ile uyumludur. Serbest enerji-sıcaklık ilişkilerini gösteren doğrularda bir



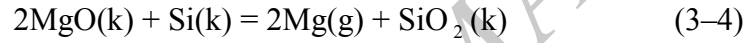
Şekil 1. Oksitlerin oluşum serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi

kırılma noktasının bulunması faz değişimini belirtmektedir. Etkileşenler arasında bir entropi değişimi olursa, örneğin katıdan sıvıya veya sıvıdan gaz fazına geçiş reaksiyona girenlerin entropisini artırır ve reaksiyonda daha fazla negatif entropi değişimine neden olur, (Zn→ZnO ergime ve kaynama noktaları gibi). Metalurjik açıdan ilgilenilen çeşitli reaksiyonlar için yüksek sıcaklıklardaki oluşum S.S.E.'leri sıcaklıkla doğrusal değişen bağıntılar ($\Delta G^0=A+BT$) şeklinde verilmektedir.

İndirgeme sürecinin tümü için SSE değişimi, ilgili oksitleme indirgeme reaksiyonu için serbest enerji değişimlerinin birleştirilmesi ile hesaplanabilir. Şu iki reaksiyon dikkate alındığında:



Magnezyum oksidin, silis ile indirgenmesinde standart serbest enerji değişimi (3-3) eşitliğinden (3-2) eşitliğinin çıkarılması ile hesaplanabilir:



Standart serbest enerji değişimi (3-2) ve (3-3) eşitliklerinin standart serbest enerjileri arasındaki fark ile verilir.

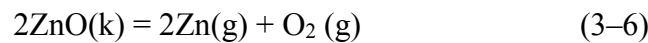
$$\Delta G^0_4 = \Delta G^0_3 - \Delta G^0_2 \quad (3-5)$$

Bu reaksiyon, magnezyum üretimi için "PIDGEON Süreci"nin temelini oluşturmaktadır. Kalsine dolomit (CaO.MgO) vakum fırınında ferrosilis ile ısıtılarak Mg ve kalsiyum silikat oluşur. Düşük basınç gerekli sıcaklığı çok daha düşük seviyelere indirmektedir.

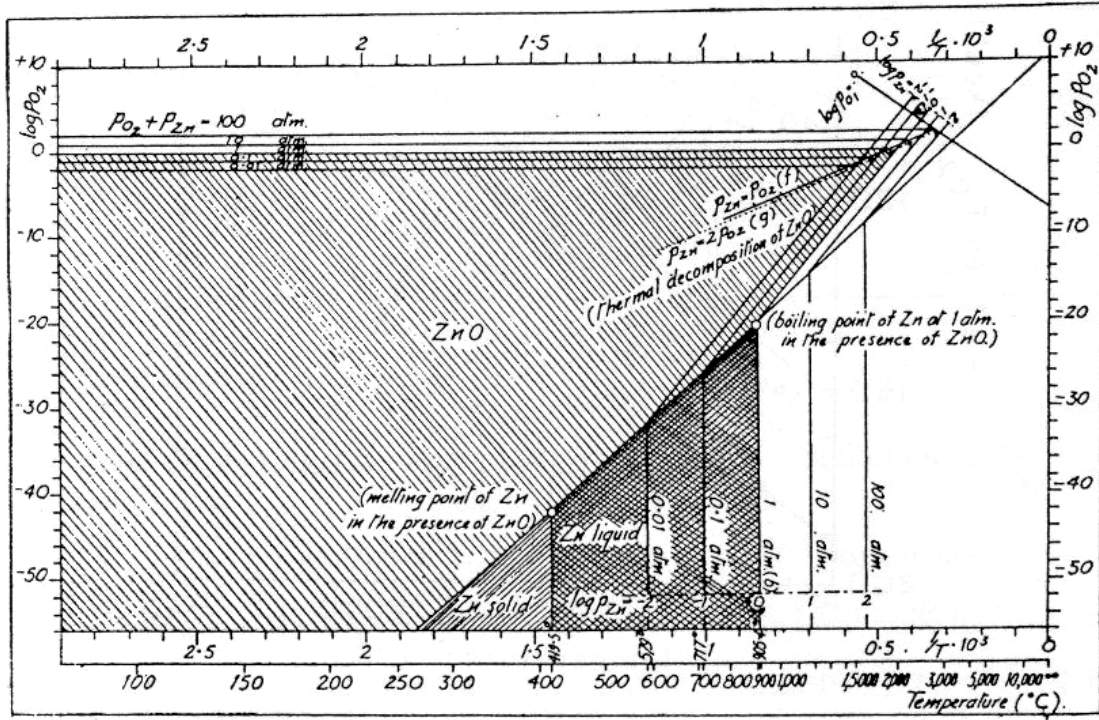
3.2. Pourbaix Diyagramları

Oksit sistemlerinde faz dengesinin incelenmesi için Pourbaix'in önerdiği başka bir diyagramda; oksijenin denge basıncının logaritması ($\log P_{\text{O}_2}$) – sıcaklığın tersine ($1/T$) karşılık grafiğe geçirilmiştir. ZnO sistemi için örnek bir Pourbaix diyagramı Şekil 2' de gösterilmiştir.

Şekil 2' deki çizgiler katı, sıvı ve gaz formu için ZnO ile Zn arasındaki faz dengesini belirtmektedir. Faz dengesi, basınç ile ötelenmekte ve bu dik çizgiler ile vurgulanmakta ve Zn buhar basıncının artan sıcaklıkla arttığını göstermektedir. Şekil 2, çinko oksidin yüksek sıcaklıklara ısıtılmasının



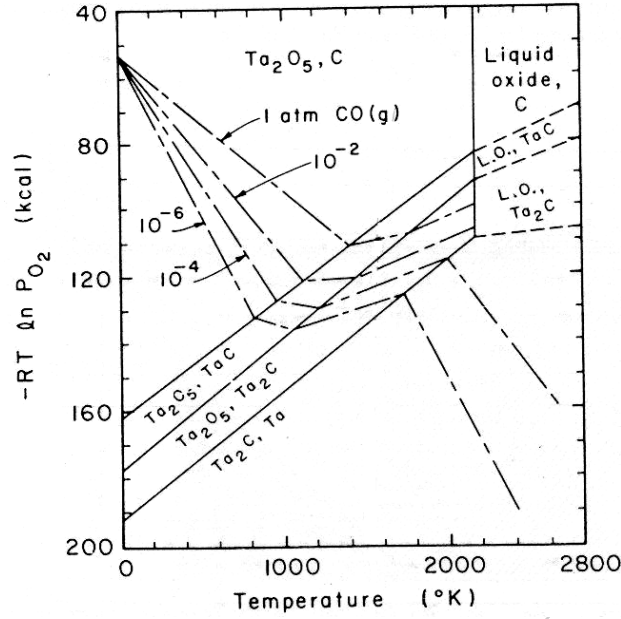
reaksiyonuna göre O_2 ve Zn 'nin kısmi basınçlarına bağlı olarak termal bozunma ile sonuçlanacağını göstermektedir. Zn-oksit, Şekil 2'deki (g) eğrisi ile gösterildiği gibi atmosferdeki Zn basıncı O_2 basıncının 2 katı olduğu yüksek vakum koşullarında ayrışır; sistemdeki ayrışma basıncı veya toplam basınç $1477^{\circ}C$ 'de 0,01 atm iken ve $1962^{\circ}C$ 'de 1 atm'e ulaşır.



Şekil 2. Zn-O sisteminde denge

3.3. Ellingham – Pourbaix diyagramı

Ellingham ve Pourbaix diyagramlarının birleştirilmesi ile türetilen çok yararlı bir faz diyagramı olan Pourbaix-Ellingham diyagramı Şekil 3'te Ta- C- O sistemi için gösterilmiştir. Ellingham diyagramındaki yaklaşık doğrusallık ve Pourbaix diyagramının faz dengesini tanımlaması birleştirilerek, dengedeki fazların 1 atm basınçta oksijen gazı oluşturarak ayrışması sırasındaki SSE'nin sıcaklıkla değişimi grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Ta-C-O sistemi için Pourbaix-Ellingham diyagramı

1500 K ve 1 atm CO basıncında tantal oksit (Ta_2O_5), tantal karbür (TaC) ile dengededir. Eğer sıcaklık 1800 K' e yükseltirse (Ta_2C) karbürü oluşacaktır veya 1500K' de CO basıncı birkaç atmosfere yükseltirse tantal karbür ayrışacak ve grafit oluşacaktır; basıncındaki azalma ise Ta_2C 'ün oluşumuna neden olacaktır.

ÖRNEK PROBLEM 1:

Şekil 3, Ta-C-O sistemi için Ellingham-Pourbaix diyagramını göstermektedir. Bu diyagramla ilgili olarak,

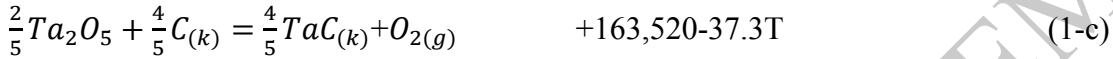
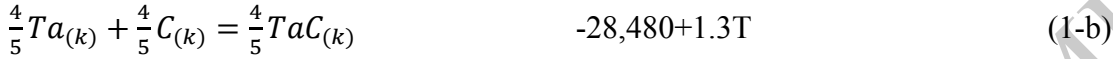
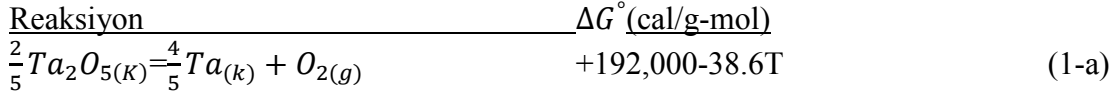
- Aşağıdaki verileri (298–2000 K aralığı için ortalama) kullanarak C, Ta_2O_5 ve TaC arasındaki gaz-katı dengesini gösteren doğrunun denklemini hesaplayınız.
- Aynı zamanda tantal oksit-grafit bölgesinde gösterilen 10^{-4} atm $CO(g)$ doğrusunun denklemini hesaplayınız.

Bileşik	ΔG_f° (cal/mol)	Ergime noktası (K)
Ta_2O_5	$-480,000+96.5T$	2145
Ta	-	3273
$Ta_2C_{(s)}$	$-47,000+0.5T$	3773
$TaC_{(s)}^a$	$-31,000+1.6T$	3983
$TaC_{(s)}^b$	$-35,600+1.6T$	-
$CO_{(g)}$	$-26,760-21.0T$	-
$CO_{2(g)}$	$-94,260-0.3T$	-

(a) Metal bakımından zengin karbür, (b) Karbon bakımından zengin karbür

Çözüm:

a) 1 mol O₂ için gaz-katı dengesinin reaksiyonları;



(1-c) reaksiyonu, (1-a) ve (1-b) reaksiyonlarının toplanması ile elde edilir. (1-c) reaksiyonu için denge sabiti:

$$K_C = P_{O_2} \quad (1-d)$$

Ta₂O₅, TaC ve C arasındaki dengeyi temsil eden doğru

$$-RT \ln P_{O_2} = \Delta G^\circ = 163,520 - 37.3T (\text{cal}) \quad (1-e)$$

şeklinde ifade edilir.

b) Ta₂O₅ –C sahasında karbonmonoksit potansiyelinin 10⁻⁴ atm de sabit olduğunu dikkate alarak C-O-CO arasındaki denge;



(1-f) reaksiyonu için denge sabiti;

$$K_f = \frac{P_{O_2} a_C^2}{(P_{CO})^2} \quad (1-g)$$

Karbonun aktivitesi '1' ve CO basıncı 10⁻⁴ atm

$$K_f = P_{O_2} \cdot 10^8 \quad (1-h)$$

10⁻⁴ atm CO basıncını temsil eden doğru

$$-RT \ln P_{O_2} = 53,520 + 42,0T + (8)(2,303)(1,987)T$$

$$-RT \ln P_{O_2} = 53,520 + 78,6T$$

4. Karbotermik İndirgeme

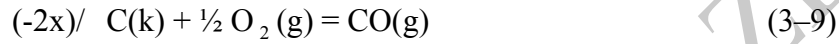
4.1. Karbotermik İndirgemedeki Karbon – Oksijen Dengesi ve Boudouard Reaksiyonu

Karbon (C), indirgeme reaktifi olarak oldukça fazla uygulama alanı bulmaktadır.

Boudouard reaksiyonu



olup karbonun, karbondioksit veya karbonmonoksit şeklinde oksitlenme reaksiyonlarından oluşur;



Karbon monoksit ve karbondioksitin oluşum standart serbest enerjileri (1500–2000 K aralığında)

$$\Delta G^0_8 = -94,755 + 0,02 T \quad (3-10)$$

$$\Delta G^0_9 = -28,200 - 20,16 T \quad (3-11)$$

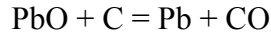
bağıntıları ile verilir. (3–10) eşitliğine ait doğrunun eğimi, Şekil 4’ de görüldüğü gibi, hemen hemen yataydır ve sıcaklık ile çok az değişmektedir. (3–11) reaksiyonuna ait doğrunun eğimi ise negatiftir; bunun anlamı sıcaklığın yükseltilmesi durumunda, metal oksitlere oranla CO’ in oldukça fazla kararlı olduğudur. Bu nedenle, sıcaklığın yüksek tutulmasıyla birçok metal oksit direkt karbon tarafından indirgenebilmektedir. Yukarıdaki verilere göre aynı sıcaklık aralığında Boudouard reaksiyonu [(3–7) eşitliği] için serbest enerji değişimi

$$\Delta G^0_7 = -38,355 + 40,34 T \quad (3-12)$$

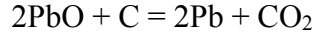
Boudouard reaksiyonu metallerin karbotermik indirgenmesi için temel oluşturur ve örneğin Fe veya Pb yüksek fırınlarda veya Sn ve Zn izabesinde olduğu gibi karbonun indirgeme reaktifi olarak kullanıldığı izabe süreçlerinde oldukça fazla önemlidir.

1 atm basınçta karbonun karbonmonoksit ve karbondioksit oluşturmasında yaklaşık 710°C’ de SSE’ nin aynı olduğu Şekil 4’den görülmektedir. Bu sıcaklığın altında ($T < 710^\circ\text{C}$), karbonmonoksit daha aktif indirgeme reaktifi iken, üzerinde ($T > 710^\circ\text{C}$) kok veya grafit daha aktif indirgeme reaktifidir. Karbonun oksitlenmesi CO ve CO₂ karışımı verecektir, fakat düşük sıcaklıklarda katı karbon ile dengedeki gaz fazında egemen bileşen CO₂ olurken, daha yüksek sıcaklıklarda gazın hakim bileşeni CO gazıdır.

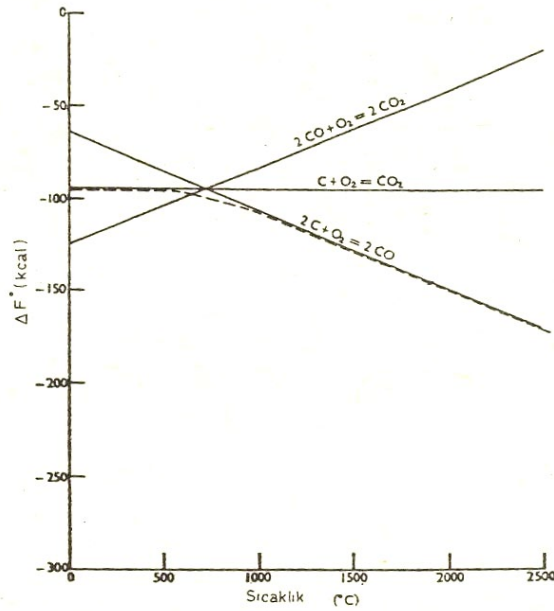
Örneğin,



reaksiyonuna ait ΔG^0 değeri 310°C 'nin üzerinde negatiftir, (Şekil 3.1). Buna karşılık,



reaksiyonuna ait ΔG^0 değeri ise 0°C 'nin üzerinde negatiftir ve dolayısıyla her iki reaksiyon da PbO indirgenmesi için uygulanabilir. Ancak, uygulamada yukarıda vurgulandığı üzere (3–8) eşitliği 710°C 'nin altındaki sıcaklıklar için geçerlidir. 710°C 'nin üzerinde CO, CO_2 'den daha fazla kararludur ve indirgeme reaktifi olarak karbonun kullanılması durumunda ürünlerden birisi CO olmaktadır.



Şekil 4. C-O sistemi için Ellingham diyagramı

(3–8) reaksiyonundan ortaya çıkan ısı (3–9) reaksiyonundan ortaya çıkan ısıdan daha fazladır; dolayısıyla fırın çıkış gazlarındaki CO/ CO_2 oranı sürecin termal verimi konusunda da fikir vermektedir. Bu oranın büyük olması, karbonun verimsiz olarak yandığını, dolayısıyla kok sarfiyatının fazla olacağını göstermektedir.

ÖRNEK PROBLEM 2:

CO ve CO_2 için oluşum standart serbest enerjisi 710°C 'de eşittir.

- Yalnızca oksijen ve fazla katı karbonun bulunduğu bir sistemde toplam basıncın 1 atm olması durumunda gaz fazının kompozisyonu ne olacaktır?
- 10^{-4} atm de ne olur?

Çözüm:



reaksiyonlarının ΔG° serbest enerji değişimi 710°C de eşit olduğundan farkları sıfırdır;



reaksiyonu için $\log K = 0$ dır.

710°C de,

$$K = 1 = \frac{P_{CO_2}}{(P_{CO})^2} \quad (2-d)$$

$$P_{CO} = 1 - P_{CO_2} \quad (2-e)$$

(2-e) eşitliği (2-d) eşitliğinde konularak yeniden düzenlenirse;

$$(P_{CO})^2 - 3P_{CO_2} + 1 = 0 \text{ ve } P_{CO_2} = 0,382 \text{ atm} \quad (2-f)$$

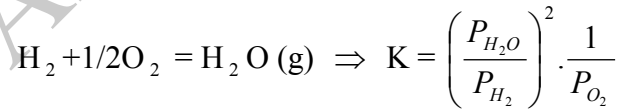
$$X_{CO_2} = 0,382$$

$$X_{CO} = 0,618$$

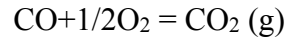
10^{-4} atm de benzer hesaplama $X_{CO_2} = 0,0001$ bu basınçta indirgeme LeChatelier prensibine uyar ve (2-c) reaksiyonu sola doğru ilerler.

5. Hidrojen ile İndirgeme

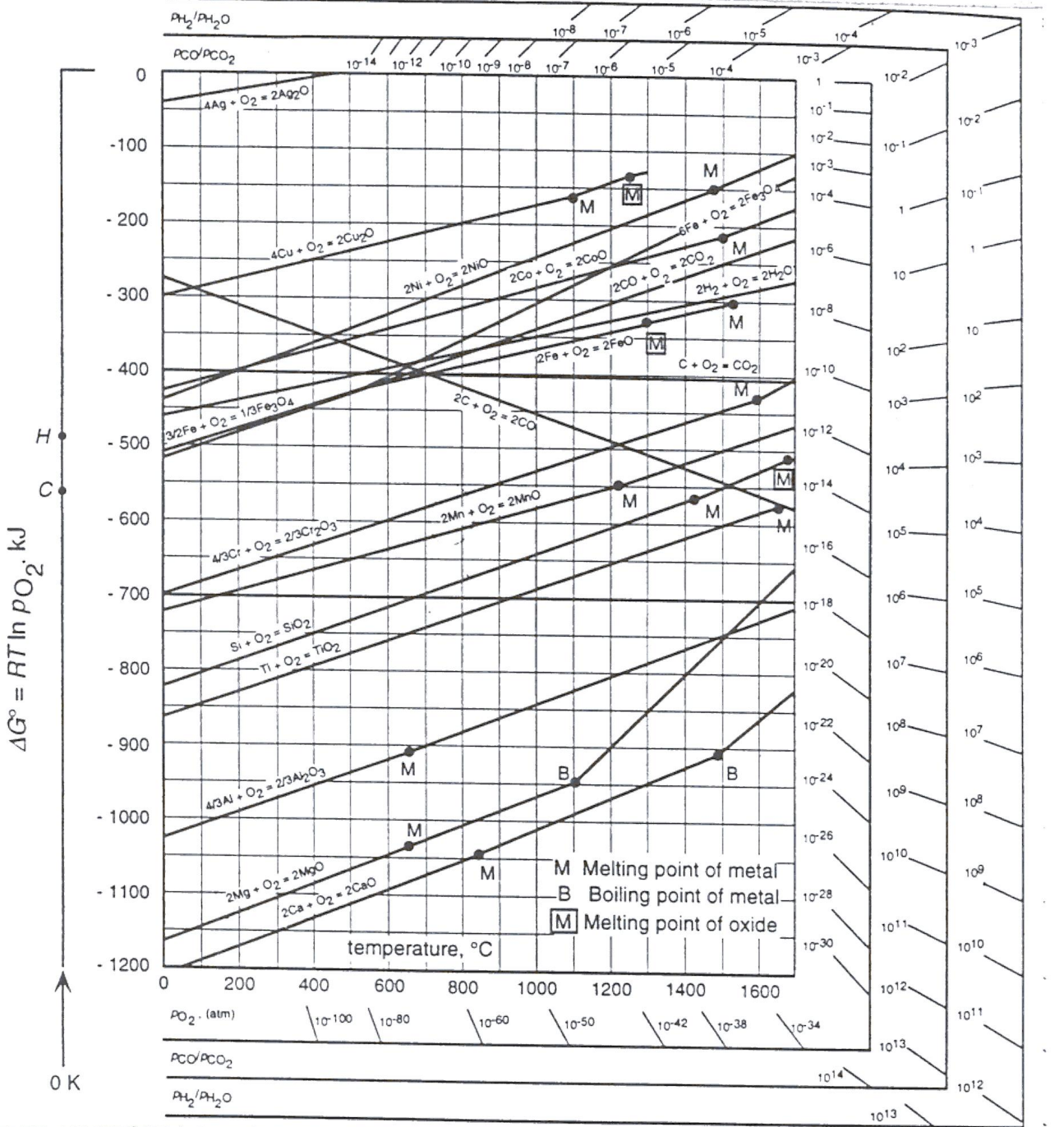
Endüstriyel olarak oksitlerin indirgenmesinde hidrojenin önemi C ve CO den azdır, fakat belli özel koşullarda kullanılabilir. Önemli metal oksitlerin indirgenmesinde gaz oranı P_{H_2O}/P_{H_2} Şekil 5’de gösterilmiştir. Eğriler CO ile indirgemedekine benzer ve bağlı sıralamaları aynıdır.



reaksiyonu

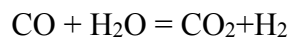


reaksiyonundan daha az ekzotermik olduğu için, MeO’in H_2 ile indirgenmesi CO ile indirgenmesine oranla daha az ekzotermiktir. Bu durum eğrilerin eğiminden ortaya konulmaktadır ve yüksek sıcaklıkta hidrojen CO’den daha iyi, fakat düşük sıcaklıkta daha zayıf indirgeyici reaktiftir.



Şekil 5. Bazı metal oksitlerin C veya H ile indirgenmesindeki gaz oranları

İndirgeme CO ve H₂ O karışımı ile gerçekleştirilirse, reaksiyon su gazında olduğu gibi denge sağlanacak şekilde oluşacaktır:



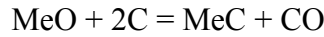
Bu reaksiyon düşük sıcaklıklarda sağa yönelecektir ki bu da “CO düşük sıcaklıklarda hidrojenden daha iyi indirgeme reaktifidir” demektir.

Dikkate değer önemde başka bir indirgeme gazı esasen metan (CH₄) içeren “Doğal gaz”dır.



reaksiyonu için denge sabiti hesaplanırsa yüksek sıcaklıklarda metanın CO ve H₂'den daha iyi indirgeme reaktifi olduğu bulunur. Bu durum, termodinamik açıdan verilerin hatalı uygulanmasıyla düşülebilecek birçok hataya örnek oluşturmaktadır. Zira metan 500°C'nin üzerinde kararsızdır ve C ile H'ne ayrışır. H ve C'nun her ikisi de kendi denge sabitlerine göre metal oksitleri indirger. Bu nedenle, örneğin sünger Fe üretiminde indirgeme reaktifi olarak doğal gaz kullanılırsa, doğal gaz önce kısmi oksidasyona uğrayarak CO ve H₂ verecektir ve dolayısıyla indirgeme bu gazlar la gerçekleşecektir.

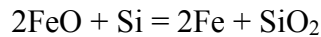
İndirgeme dengesinin hesaplanmasında diğer bir hata, hesaplamalarda dikkate alınmayan fakat gerçekte oluşan yoğun fazlardır. Metalin aynı zamanda kuvvetli karbür yapıcı unsurlar içermesi halinde birçok oksidin karbon ile indirgenmesi bu duruma bir örnek oluşturmaktadır. Bu durumda genel tüm reaksiyon:



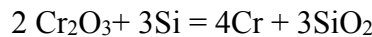
olacaktır ve ürün metal yerine metal karbür olacaktır. Bu nedenle, metal oluşturmak üzere yapılacak bir denge hesabı da gerçekçi olmayacaktır.

6. Diğer İndirgeme Reaktifleri: Metalotermik indirgeme

Bazı özel durumlarda bir metal oksit, oksijene ilgisi daha yüksek başka bir metal yardımıyla indirgenebilir ve bu yolla gerçekleştirilen indirgemeye metalotermik indirgeme denir. Şekil 1 ve 5'de görülebileceği gibi SiO₂-Si dengesi, FeO-Fe ve Cr₂O₃-Cr dengesinden daha düşük P_{CO₂}/P_{CO} oranında yani daha düşük oksijen basıncında oluşur. Bu demektir ki, silisyum FeO ve Cr₂O₃'i



ve



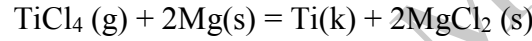
reaksiyonları yardımıyla indirger ve bu olay silikotermik indirgeme olarak isimlendirilir.

Al ve Mg gibi metallerin oksijene ilgisi çok daha kuvvetlidir ve aynı zamanda indirgeme reaktifleri olarak kullanılabilir.

Böyle bir “Metalotermik İndirgeme” asla tamamlanmaz. Bir miktar indirgeme metalinin metalik ürün içinde ve bir miktar metal oksidin indirgenmeden oksit fazı içinde kaldığı bir durumda denge kurulur. Doğal olarak bunların miktarı, indirgeme metali ile ilgili metalin oksijene olan ilgileri arasındaki farka bağlıdır.

Metalotermik indirgeme genellikle ekzotermiktir ve indirgeme metali kuvvetliyse daha da ekzotermik hale gelir. Örneğin Cr_2O_3 ve FeO ’ in aluminotermik indirgenmesi gibi bazı durumlarda indirgemenin ısısı, reaksiyon karışımını oda sıcaklığından $2000\text{ }^\circ\text{C}$ ’ nin üzerinde ısıtmaya yeterli olur ve ürünleri tamamen ergitir. Bu nedenle böyle reaksiyonlar dışarıdan ısı temin edilmeden gerçekleşebilir.

Diğer taraftan “KROLL” sürecinde, rutil veya ilmenitin klorür kavurması yoluyla elde edilen gaz halindeki $TiCl_4$ (tityumtetraklorür), $850\text{ }^\circ\text{C}$ de $MgCl_2$ $TiCl_4$ den daha kararlı olduğu için (daha negatif oluşum ΔG) Mg metali ile indirgenir:



Daha sonra sıvı $MgCl_2$ ve fazla Mg vakum distilasyon yoluyla uzaklaştırılarak, Ti’ dan ayrılması sağlanır. Benzer şekilde Na ve Ca da $TiCl_4$ ’ü indirgemek için kullanılabilir.

7. Sülfürlerin Termodinamik Açından Kararlılığı

Yaygın metal sülfürlerin oluşum SSE, Şekil 6’ daki Ellingham diyagramında verilmiştir.



reaksiyonunu gösteren doğrunun konumu, toprak alkali metaller hariç tüm metal sülfürlerdeki, kükürdün O_2 ile yer değiştireceğini göstermektedir, başka bir ifade ile daha önceki bölümde incelendiği üzere sülfürleri oksitlere çevirmek için oksitleyici kavurma uygulanabilecektir. Tersine

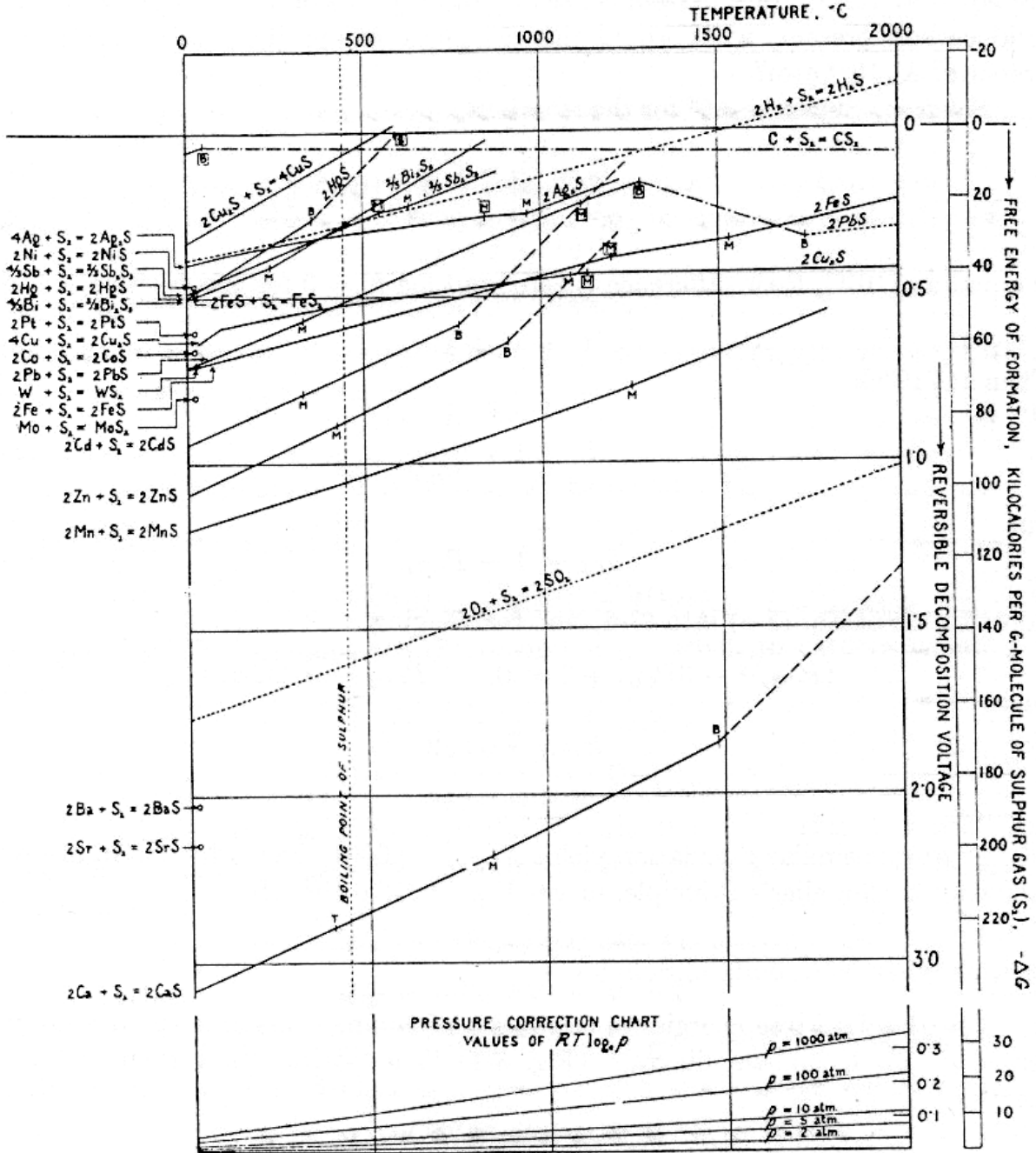


reaksiyonunu gösteren doğrunun konumundan, hidrojenin ve benzer şekilde karbonun da sülfürlerin indirgenmesi için uygun olmadığı görülmektedir.

Çeliklerde, Ca ile kükürt giderme olasılığı;



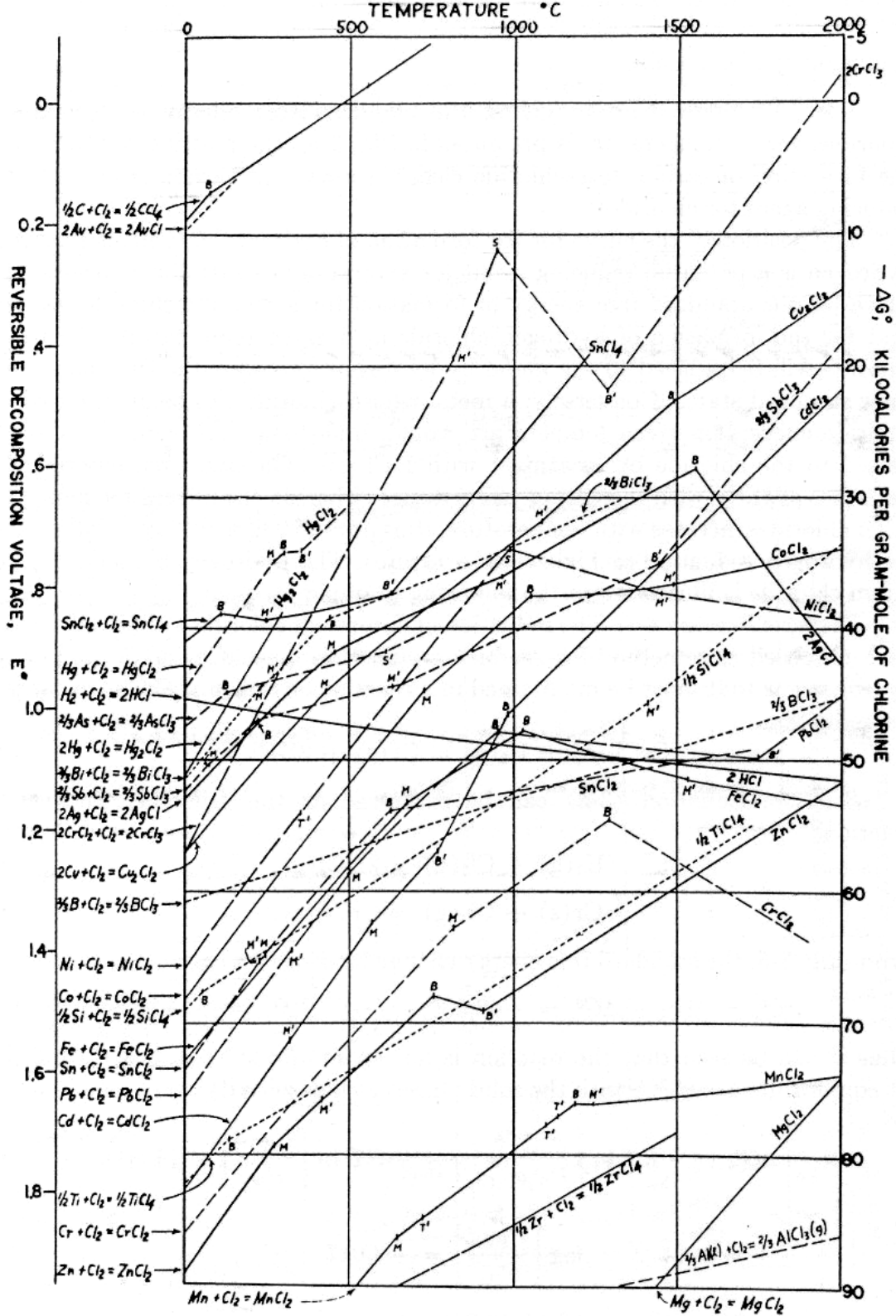
reaksiyonu için verilen doğrunun konumu ile açıkça gösterilmektedir. Sıcak haddeleme sırasında çelikteki Mn' in Mn-sülfür oluşturma yeteneği, mangan sülfür oluşum eğrisinin konumu dikkate alındığında, demir sülfür veya çeliklerde yaygın olarak bulunan diğer elementlerin sülfürlerine göre daha fazladır.

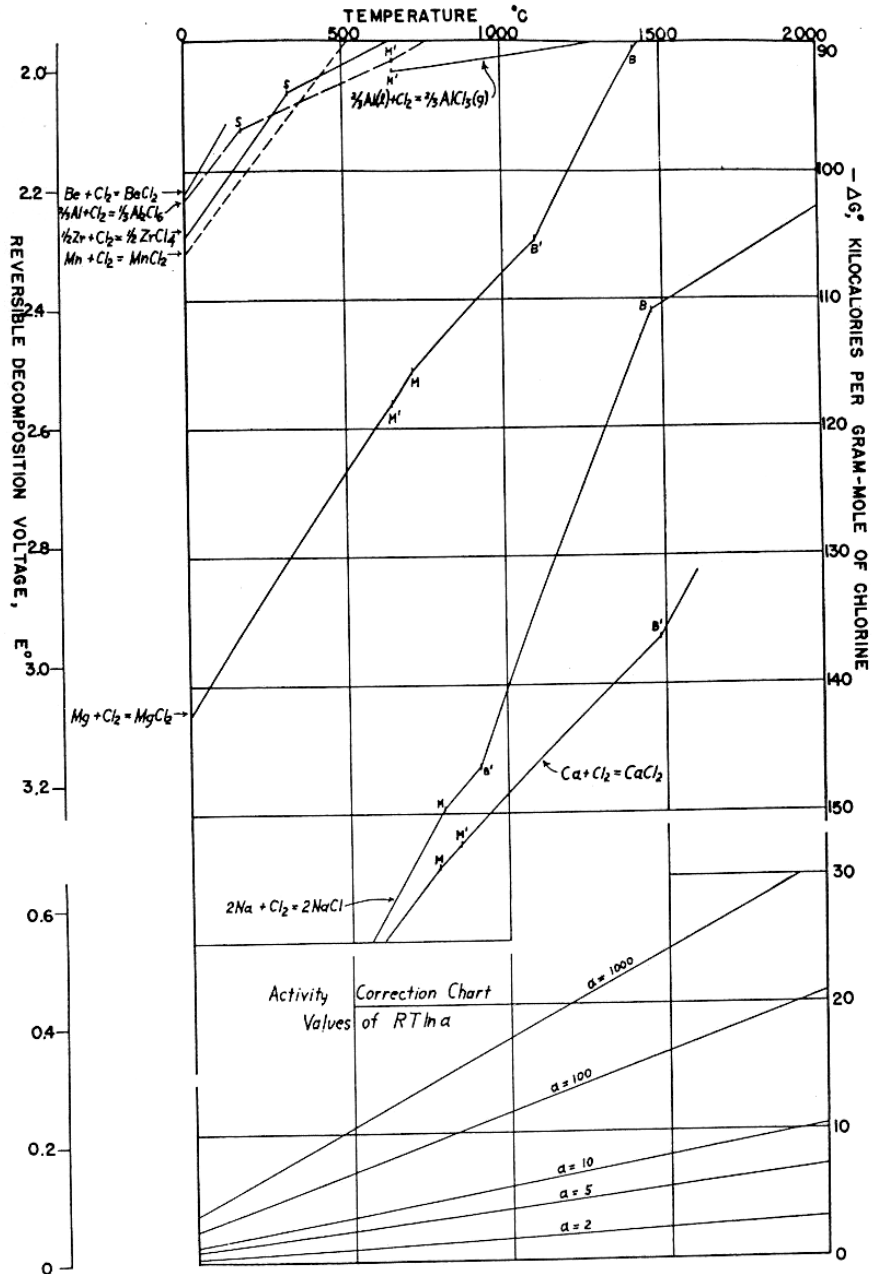


Şekil 6. Sülfürlerin serbest oluşum enerjileri

8. Klorürlerin İndirgenabilirliği

Klorürlerin oluşum SSE veren Ellingham diyagramı Şekil 7’de görülmektedir.





Şekil 7. Klorürlerin serbest oluşum enerjileri

Karbondiklorür (CCl_2) eğrisinin konumu, karbonun klorürler için uygun indirgeme reaktifi olmadığını göstermektedir.

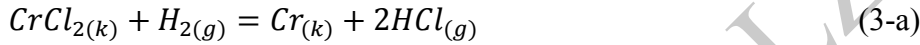
Hidrojen klorür (HCl) için oluşum eğrisinin konumu, hidrojenin çeşitli metal klorürler için olası indirgeme reaktifi olduğunu vurgulamaktadır. Eğer belli bir sıcaklıkta, metal klorür SSE eğrisi HCl' ününün üzerinde ise metal klorür "H" tarafından indirgenir. Aksine, klorürü HCl eğrisinin altında olan bir metal, belli bir sıcaklıkta ve standart koşullarda, HCl gazı ile klorür haline dönüştürülür, başka bir ifade ile klorürleştirme kavurması gerçekleşir. HCl eğrisi, sıcaklık artışı

ile yavaşça azalmakta iken, diğer birçok klorürlerin eğrileri sıcaklıkla artar, böylece yüksek sıcaklıklarda hidrojen ile indirgeme için çok daha uygun koşullar oluşur.

Na ve Ca klorür ile birlikte $MgCl_2$ Şekil 7’de gösterildiği gibi çok kararlı bir klorürdür. Daha önce metalotermik indirgemedede açıklandığı gibi, $MgCl_2$ ’ ün yüksek kararlılığı, $TiCl_4$ ’ ün Mg ile indirgenmesiyle “Sünger Ti” üretiminin gerçekleştirildiği KROLL sürecinin temelini oluşturmaktadır.

ÖRNEK PROBLEM 3

Saf krom üretilmesi için önerilen bir metot kromkarbürün hidrojen gazı ile indirgenmesidir. Bu amaçla,



reaksiyonunun $800^\circ C$ de gerçekleşmesi için hidrojen gazının saflığını hesaplayınız.

Çözüm:

(3.a) eşitliği,



reaksiyonlarının farkı şeklinde ifade edilebilir. Şekil 7’den (3-a) eşitliğinin standart serbest enerjisi;

$$\Delta G_a^\circ = \Delta G_b^\circ - \Delta G_c^\circ = -48,500 - (-63,300) = 14,800 \text{ cal} \quad (3-d)$$

Böylece standart koşullarda reaksiyonun kendiliğinden oluşamayacağı görülebilir.

$800^\circ C$ dengede ve katı fazın aktivitesi ‘1’ olduğundan,

$$\Delta G_a^\circ = -RT \ln \left[\frac{P_{HCl}^2 P_{Cr}}{a_{CrCl_2} P_{H_2}} \right] = -RT \ln \left[\frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2}} \right] = 14.800 \quad (3-e)$$

$$\log \left[\frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2}} \right] = -3,017 \quad (3-f)$$

Sistemin toplam basıncının 1 atm olduğu kabul edilirse

$$P_{HCl} + P_{H_2} = -3,017 \quad (3-g)$$

(3.f) ve (3.g) eşitliklerinden

$$P_{HCl} = 0,031 \text{ atm ve } P_{H_2} = 0,969 \text{ atm}$$

bulunur. Reaksiyonun yazıldığı gibi gerçekleşmesi için, örneğin HCl’i uzaklaştırarak veya sisteme kuru hidrojen ilave ederek, HCl derişimi %3,1 den aşağıda tutulmalıdır.

9. Karbür ve Nitrürlerin Kararlılığı

Çeşitli metal karbürlerin ve nitrürlerin oluşum SSE'leri bazı kaynaklarda verilmiştir. Tipik pirometalurjik işlem sıcaklıklarında, karbür ve nitrürlerinin çok kararlı olduğu görülecektir. Bu, Al, Ti veya Zr oksitlerin yüksek sıcaklıklar dışında karbotermik indirgeme olasılığı olmadığını göstermektedir. Diğer taraftan Fe-nitrür metalik nitrürler arasında en az kararlı iken Cr, V ve Al-nitrürler çok daha kararlıdır ve çelik içinde inkluzyonlar halinde bulunur.

10. Sıvı Metal Çözeltilerde ve Gaz Fazında Oksitleme-İndirgeme Reaksiyonları

Önceki incelemelerde, örneğin saf metaller gibi en yaygın olarak karşılaşılan durumlardaki reaksiyonlar ve ürünlerin SSE değişimleri dikkate alınmıştır. Metalurjik işlem uygulamalarında, reaksiyonlar sıklıkla mevcut reaktiflerin ve ürünlerin belli bir çözünürlüğe sahip olduğu sıvı metal fazında gerçekleştirilmektedir. Bu koşullar altında çeşitli bileşenlerin aktivitelerindeki değişimin dikkate alınması gerekir. Bazı durumlarda termodinamik hesaplamaların yararı standart durumlardan sapma olması halinde daha iyi anlaşılmaktadır.

11. Gaz halinde indirgeme - Distilasyon Metalurjisi

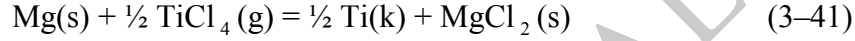
Birçok indirgeme süreci sırasında metalin buhar basıncının göz ardı edilebilir olduğu varsayılır. Bu Fe ve Cu gibi metaller için geçerli bir durumdur. Örneğin, Hg (357 °C), Cd (765 °C), Zn (905 °C), Mg (1107 °C), Cs (690 °C), K (774 °C), Na (892 °C) ve As (610 °C) gibi bazı metallerin buharlaşma sıcaklıkları çok düşüktür. Bu gibi metaller için buhar basıncı kabul edilebilir seviyelere çıkabilir ve Kroll sürecinde Ti için olduğu gibi Zn ile Hg'nin pirometalurjik süreçlerle üretiminde metal sıvı durumda değil bir gaz olarak elde edilir. Yukarıda verilen elementlerden Na ve K ergimiş hidroksit veya klorürlerinden elektrolitik olarak indirgenirken diğerleri oksitli bileşiklerinden uygun indirgeme reaktifler kullanılarak ortaya çıkan gazlarından yoğunlaştırma yoluyla elde edilir. Benzer şekilde ferroalaşımların, ferrosilis üretimi gibi bazı durumlarda da buharlaşabilen metal bileşikleri oluşabilir ve bunlar indirgeme sürecini büyük oranda etkileyebilir. Ayrıca, metal ve bileşiklerinin buharlaştırılmasından arıtma süreçlerinde de yararlanılabilir. Bunun tipik örneği saf olmayan Zn'nin distilasyon yoluyla arıtılması olup, daha sonra incelenecektir.

12. İndirgeme Reaksiyonlarının Endüstriyel Uygulamaları

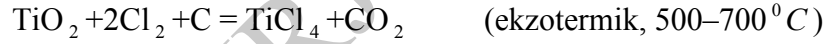
İndirgeme reaksiyonlarının termodinamiği çeşitli endüstriyel uygulamalarda yer almaktadır. Bu bölümde hidrojen, karbon gibi indirgeme reaktifleri ile Mg ve Si gibi metalik elementlerle metalotermik ve doğrudan indirgemenin endüstriyel uygulamalarından örnekler verilmiştir.

12.1. Kroll Süreci

Kroll süreci, gaz halindeki Ti veya Zr tetraklorürlerin Mg metali ile indirgenmesi sürecidir. Şekil 7’de gösterildiği üzere $MgCl_2$ ’ün yüksek kararlılığı



reaksiyonunun Ti üretimi için uygun olduğunu göstermektedir. Bu süreç için bir akım şeması Şekil 8’de verilmiştir. Susuz $MgCl_2$ yan ürünü Mg metali ve klor gazı üretilmek üzere yeniden işlenir. Kroll sürecinde kullanılan $TiCl_4$, önce titanyum oksit (rutil-titinia) ile C’nun bir elektrik fırınında (Şekil 9) ısıtılarak titanyum karbür haline dönüştürüldükten sonra klor gazı ile reaksiyona sokularak elde edilir.

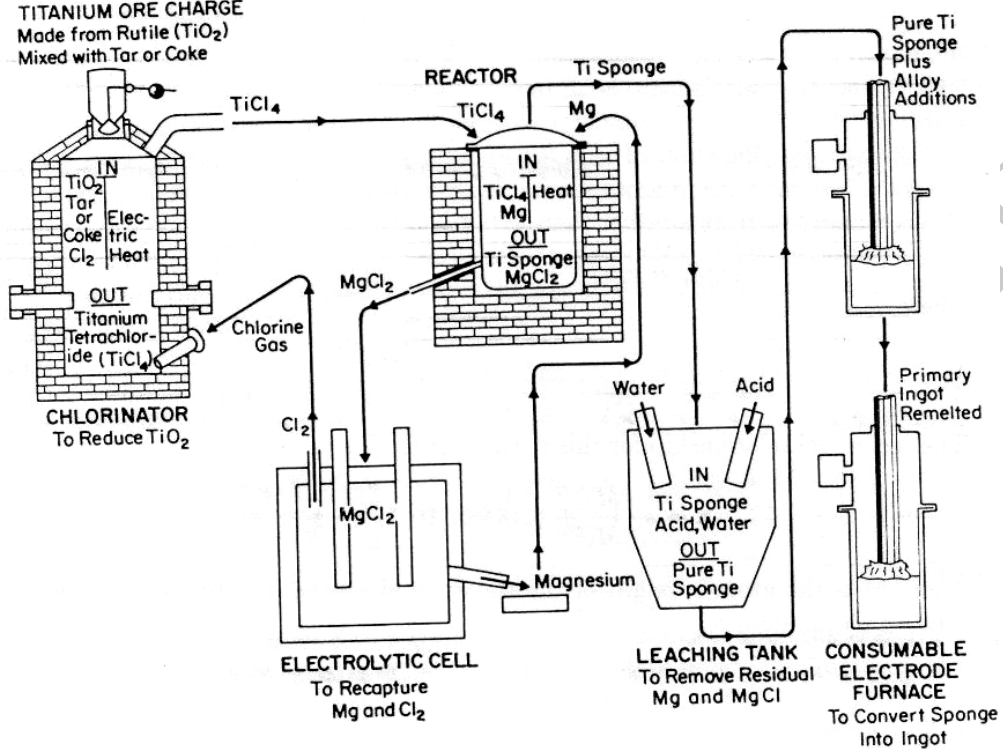


$TiCl_4$ ekzotermik reaksiyon ile buharlaştırılır ve ardından sıvı hale yoğunlaştırılır. Tetra klorürün yeniden distilasyonu, kendisinden üretilcek titanyumun saflığını geliştirecektir.

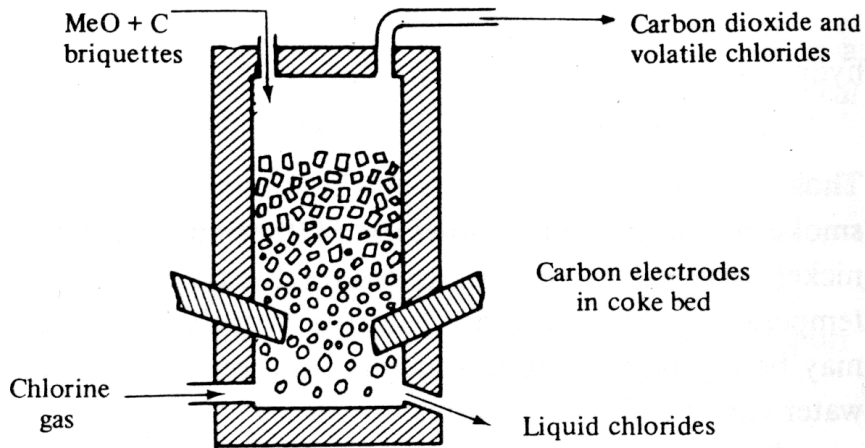
Kroll süreci, $750^\circ C$ civarında sıcaklığı korunan çelik bir oda içinde yapılır. Mg çubuklar, içi boşaltılarak He(g) ile doldurulan odanın tabanına yerleştirilir; bazen oda duvarlarından oksijeni uzaklaştırmak üzere sıcakta hidrojen püskürtülür (Şekil10). $TiCl_4$, Mg ingotların üzerine damlatılır ve burada ekzotermik olarak reaksiyona girerek katı sünger Ti ve sıvı $MgCl_2$ oluşturur. Klorür bileşiği şeklinde işlenmesi titanyum metalinin kırılgenliğini arttıran C, N ve O_2 ile kirlenmesinden kaçınılmasını sağlar.

Sünger Zr da benzer yolla elde edilir. $ZrCl_4$ normal sıcaklıklarda katı haldedir ve kapalı bir odanın yüksek bölgelerinde ısıtılarak buharlaştırılır. $ZrCl_4$ buharı, kapalı odanın altına doğru

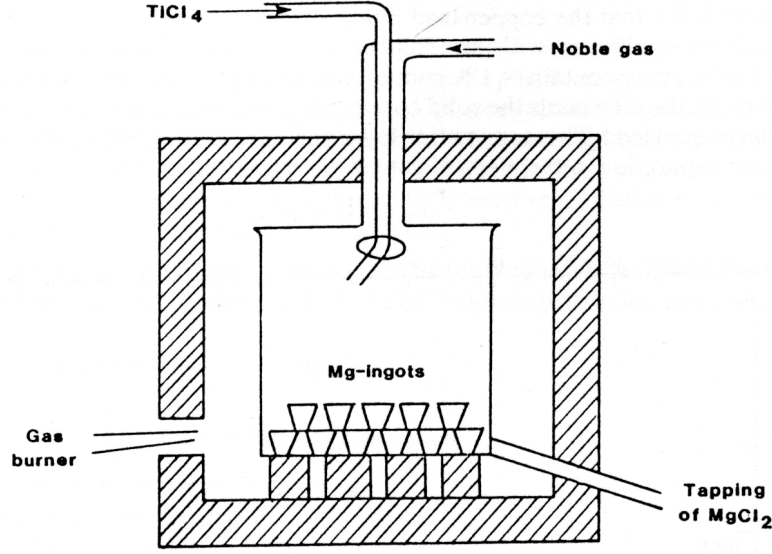
yayınarak burada $800^{\circ}C$ civarında sıvı Mg ile reaksiyona girer. Zirkon, zirkonyanın Ca veya kalsiyum hidrit ile indirgenmesiyle de üretilebilir.



Şekil 8. Kroll süreci akım şeması



Şekil 9. Kroll sürecinde klorürleme fırınının şematik görünüşü



Şekil 10. Kroll sürecinde $TiCl_4$ 'ün Mg metali ile indirgenerek titanyum metalinin üretildiği reaksiyon odasının şematik görünümü

12.2. Tungsten Üretimi

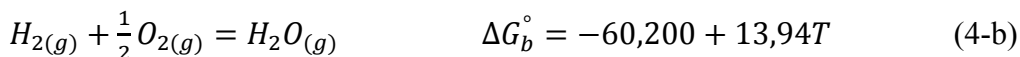
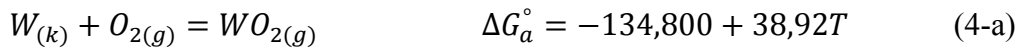
Tungsten, volframit ($FeWO_4$) ve şelit ($CaWO_4$) minerallerinden ticari olarak üretilmektedir. Uygun kimyasal işlemlerle, W bu minerallerinden ayrılır ve sodyum tungstata dönüştürülerek saf oksit halinde çöktürülür. Oksit daha sonra $1200-1400\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında kuru H_2 ile metalik tungstene indirgenir.

ÖRNEK PROBLEM 4:

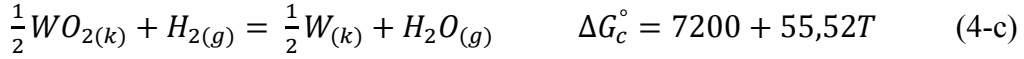
Tungsten üç oksitin $1400\text{ }^\circ\text{C}$ de H_2 ile indirgenmesinde sınırlayıcı aşama WO_2 nin metalik W' e indirgenmesidir. İndirgeme atmosferinde izin verilen maksimum su buharı derişimi nedir?

Çözüm:

(Pehlke, p.291, ek Tablo A.II) den:



(4-a) ve (4-b) eşitliklerini birleştirirsek



1400°C de (4-c) eşitliğinin denge sabiti

$$K_c = \frac{a_w^{1/2} P_{H_2O}}{a_{WO_2}^{1/2} P_{H_2}} \quad (4-d)$$

$$\log K=0,266$$

Bu durumda W ve WO₂'in aktiviteleri '1' dir.

$$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 1,84$$

1400°C ve herhangi bir H₂ ve H₂O toplam basıncında indirgeme gazının metalik tungstene dönüşümü etkilemesi için su buharı yaklaşık %65'ten daha az olmalıdır.

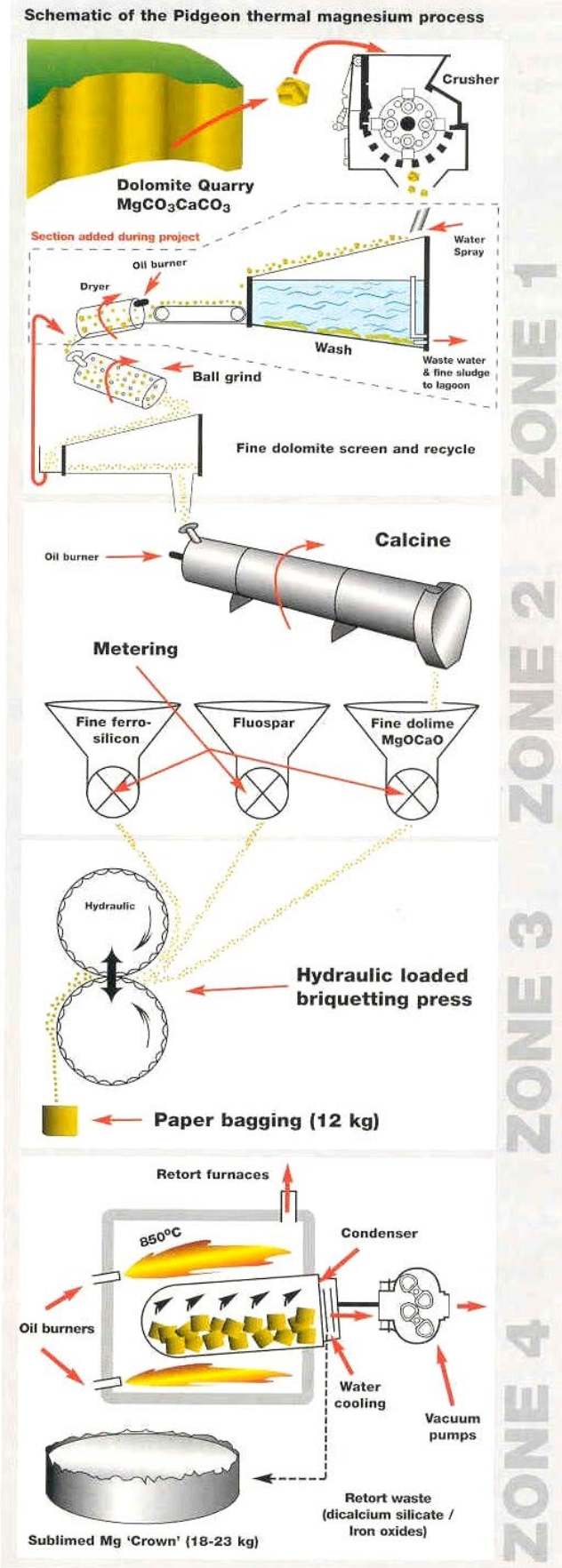
12.3. Pidgeon Süreci

Pidgeon süreci magnezyumun



reaksiyonuna göre kalsine dolomitten elde edilmesi için uygulanmaktadır. Mg katı fazdan buharlaşarak ayrışır ve reaksiyon kabı (retort) düşük kısmi basınçlarda (vakum, ~ 1–5 torr) çalıştırılarak reaksiyon için serbest enerji değişimi düşürülür. Ayrıca, (3–42) reaksiyonu için serbest enerji değişimi kalsiyum oksit ile silisyumun reaksiyona girerek bir silikat oluşturması nedeniyle de azalır.

Magnezyumun silikotermik indirgeme sürecinde, tek gaz ürün Mg buharıdır. Bu nedenle, gazın soğuması ve yoğunlaştırılması sırasında ters yöndeki reaksiyonların oluşma riski yoktur ve bu durum sürecin avantajlarından biridir. İşlemler, daha sonra Zn uçurmada inceleneceği gibi bir fırın içine yerleştirilen çok sayıda retortta yapılır. Retort içinde sıcaklık 1170 °C civarındadır. Retort içindeki çalışma basıncı magnezyumun ergime sıcaklığındaki buhar basıncından düşük olduğu için metal bir kabuk oluşturacak şekilde yoğunlaşır. İndirgeme tamamlandıktan sonra vakum kaldırılır, magnezyum kabuk ve şarj alınarak retort yeniden doldurulur (Şekil 11).



Şekil 11. Pidgeon sürecinin akım şeması

Pidgeon Süreci

Yüksek tenörlü dolomitlerden saf magnezyum üretimi II. Dünya savaşı sırasında Dr. Lloyd Pidgeon tarafından geliştirilmiştir. Kırma ve öğütme işlemlerinden sonra kalsinasyon ile elde edilen kalsine dolomit (dolime MgO/CaO) ferrosilis ve az miktarda flospar ile karıştırılarak hadde preslerde briketlenerek 12 kg'lık kağıt torbalarda paketlenir. Su soğutmalı kondenser ve vakum pompasına bağlı paslanmaz çelik retort içine 20 veya daha fazla torba yüklenir. Soğutulan ucu hariç tüm retort, yaklaşık olarak 800–950 °C'ye ısıtılan fırın içine yerleştirilerek yaklaşık 6saat tutulur. Retort 1–5 torr vakumda çalıştırılır. Ferrosilis yukarıdaki reaksiyon gereğince sinter dolomiti indirger. Buradan elde edilen ürünler magnezyum metali, di kalsiyum silikat ve demir oksitlerdir. Magnezyum kondenserde yaklaşık 20 kg'lık bir taç halka şeklinde katlaşırken retort içinde toz ve kısmen sinterlenmiş di kalsiyum silikat ve oksitler kalır. İşlem sonunda bu taç alınarak retort temizlenir ve tekrar yüklenir. Sistemde oluşan gaz fazı tek bileşenli olup yalnızca magnezyum buharından oluşmaktadır. Bu nedenle üretilen magnezyum doğal olarak yüksek saflıktadır.

Son zamanlara kadar Pidgeon süreci kesikli çalışılması ve emek yoğun olması nedeniyle nadiren uygulanmaktadır. Ancak Çin'in koşullarına oldukça uygun olan bu süreçle çalışan yüzlerce tesis kurulmuş ve dünya üretiminin yaklaşık yarısı bu ülkede gerçekleştirilmektedir.

ÖRNEK PROBLEM 5:

Katı fazlar üzerindeki magnezyum kısmi basıncının 1mmHg olması durumunda Pidgeon sürecinin gerçekleştirilebileceği minimum sıcaklık kaç derecedir? (1 atm = 760 mm Hg)

Çözüm:

(3-42) reaksiyonunun standart serbest enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\Delta G^\circ = 122,400 + 11.74T \log T - 100.38T \quad (5-a)$$

Denge sabiti (katı reaktantlar için aktivite '1' alınırsa)

$$K = \frac{P_{Mg}^2 a_{CaO}^2 a_{SiO_2}}{a_{MgO}^2 a_{CaO}^2 a_{Si}} = (P_{Mg} \text{ (atm)})^2 \quad (5-b)$$

Magnezyumun kısmi denge basıncı, torr (mm Hg) cinsinden;

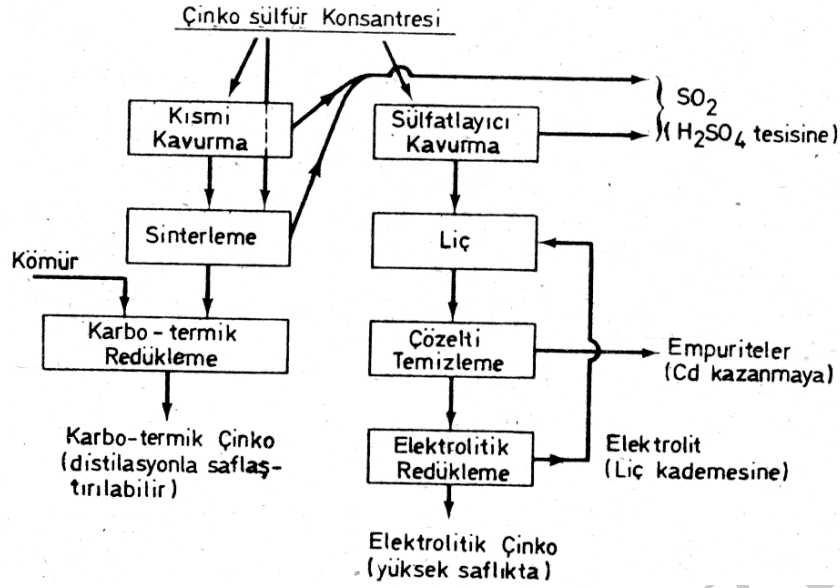
$$\log P_{Mg} = \frac{-\Delta G_a^\circ}{2(4.575)T} + 2.88 \quad (5-c)$$

yazılabilir. Son terim basınç birimi atmosferin mm Hg olarak dönüştürülmesinden kaynaklanmaktadır. (5-c) denkleminin deneme yanılma metodu ile çözümünden 1mm lik spesifik kısmi basınç 1250°C sıcaklık ile elde edilmektedir.

12.4. Çinko Üretimi: Çinko oksitlerin karbotermik indirgenmesi

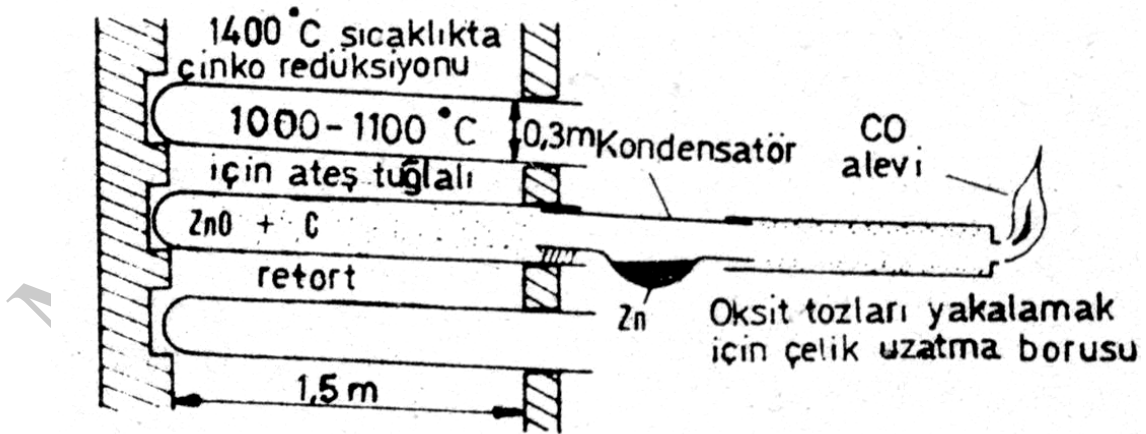
Dünya Zn üretiminin yaklaşık yarısı hidrometalurjik süreçlerle, liç çözeltilerinden metalin elektroliz yoluyla kazanılması şeklinde gerçekleştirilmektedir. Geri kalanı, sinterleme kavurması uygulanmış oksitlerin veya sülfürlerin karbon ile indirgenmesi yoluyla üretilmektedir (Şekil 12). Karma Pb-Zn cevherleri bu amaç için uyarlanmış yüksek fırınlarda avantajlı bir şekilde işlenebilmektedir, (Imperial Smelting Process).

Oksitli Zn cevherlerinin (veya ZnO'in) karbonla "C" indirgenmesi genellikle retort fırınlarda gerçekleştirilmektedir. Retort fırınlar çeşitli tasarımlardadır, klasik tip yatay ve düşey tip fırınlar şematik olarak Şekil 13 ve 15'te gösterilmiştir. Retort fırınlar, şarj malzemesinin fırın atmosferi ile temas etmesinin istenmediği, başka bir ifade ile ürünün gaz olması ve bu durumda reaktivitesinin yüksek olması nedeniyle, şarj ve reaksiyon ortamının dışarıdan ısıtıldığı (indirekt-dolaylı ısıtılan) fırınlardır (Şekil 14). Gaz halindeki ürün dışarıya açılan bir kanaldan alınmakta ve uygun şekilde yoğunlaştırılmaktadır. Bu amaçla şarj ve indirgeme reaktifi tavalarda retortlara yerleştirilir ve işlem kesikli olarak yapılır (Şekil13, 14 ve 15a).



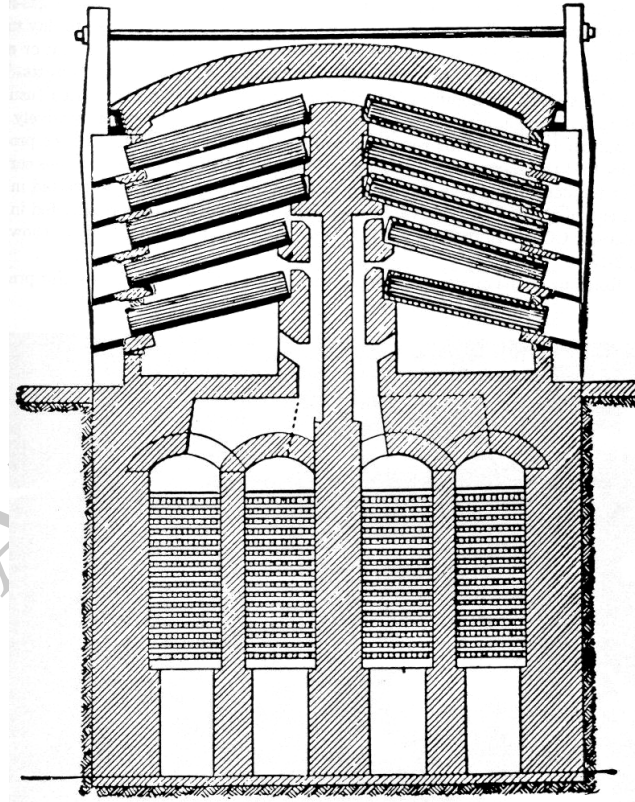
Şekil 12. Çinkonun piro ve hidrometalurjik süreçlerle üretimi (M.A.)

Şarj malzemesi Şekil 16'da görüldüğü gibi, yine dıştan ısıtılan düşey fırının (düşey retort) üstünden sürekli olarak beslenir ve artık alttan, metal buharı olan ürün ise fırının yukarisından alınarak işlem kesintisiz olarak sürdürülür. Zn üretiminde kullanılan yatay retortlar yaklaşık 2–3 m. uzunluğunda ve 0.25–0.30 m çapındadır. Retortun duvarları yaklaşık 1 inç kalınlığında ve genellikle SiC ve kil karışımı refrakter malzemeden yapılmıştır. Bunların ve şarjın kendisinin düşük ısı iletkenliğine sahip olması nedeniyle ve ayrıca süreçte yer alan endotermik reaksiyonlar nedeniyle retort çapının küçük olması gerekmektedir.

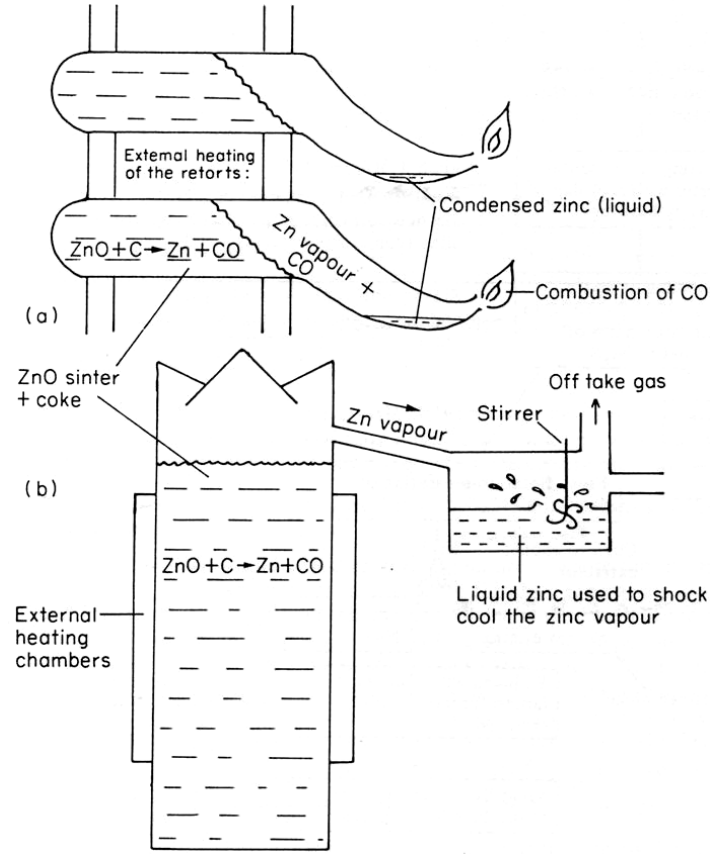


Şekil 13. Yatay tip çinko retortu

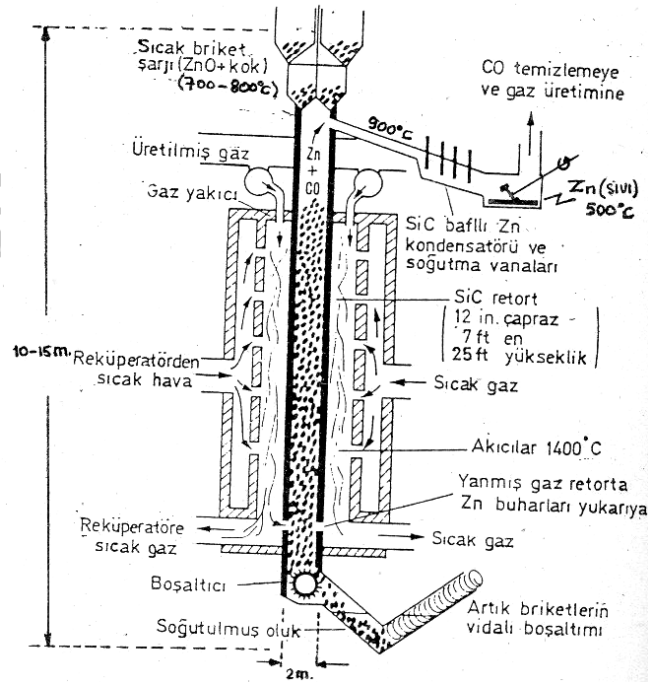
Retortlar çinko oksit ve toz kömür veya kok ile birlikte yüklenir ve sonra birkaç yüz retort barındırabilen fırın içine yerleştirilir (Şekil 14). Zn-oksit indirgenmesi, Zn'un buharlaşma noktasının (907°C) üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden retortun açık ağzına bir yoğunlaştırıcı konur. Zn buharı, sıvı Zn halinde yoğunlaşır ve burada toplanır. Kondenserden yayılan CO gazı Şekil 13'de görüldüğü gibi çıkış ağzında yakılarak havaya verilir. Retortlar her 24–48 saatte yüklenir ve boşaltılır. Etkin indirgeme, şarj içindeki indirgeme reaktifinin %20'den bile az olması durumunda gerçekleştirilebilir. Ancak, şarj miktarı yalnızca 50–70 kg. civarındadır. Bu nedenle bu süreç yüksek verimlilikte değildir. “St. Joseph Lead Company” sürekli çalışan ve çok sayıda retort kullanılmasını gerektirmeyen bir “elektro termik süreç” geliştirmiştir. Bu sürecin akım şeması Şekil 17'de verilmiştir. Fırının ısıtılması elektrik enerjisiyle sağlanır ve indirgeme bu süreçte de kok ile gerçekleştirilir.



Şekil 14. Çinko retort fırını (şeklin alt kısmı artık ısı geri kazanım odalarını göstermektedir.)



Şekil 15. ZnO'nin karbon ile indirgenmesinde kullanılan (a) yatay retort ve (b) dikey retortların şematik görünüşü



Şekil 16. Briketlenmiş çinko kalsinesinin kok kömürü ile indirgenmesinde kullanılan düşey tip retort firmı (M.A.)

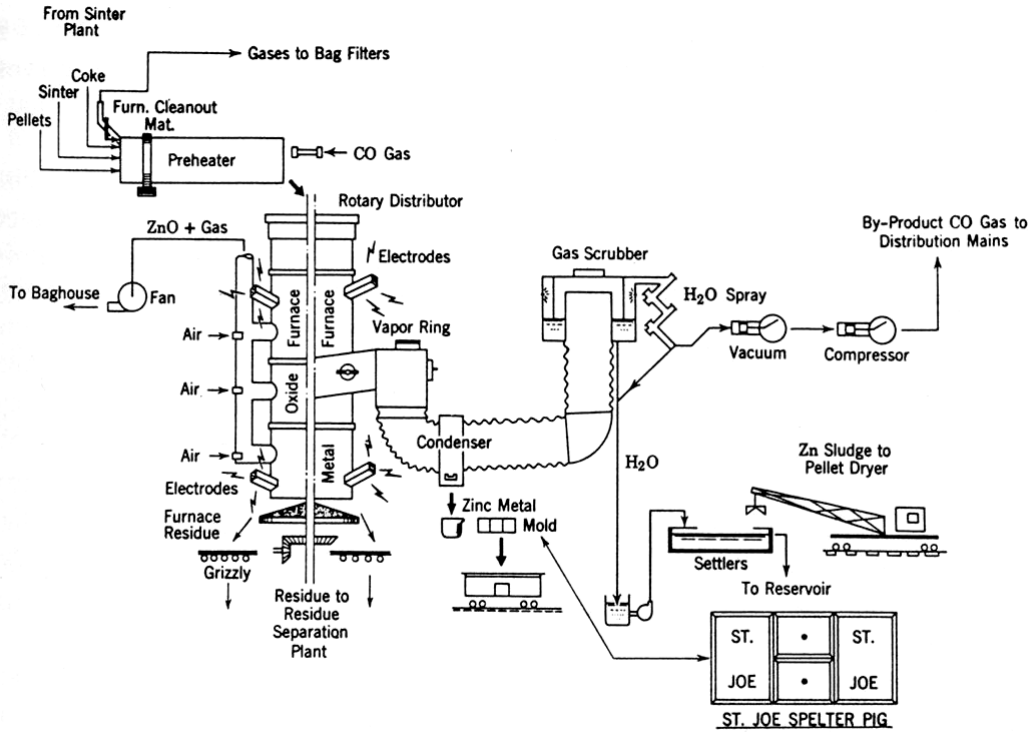


Fig. 3-14. Electrothermic Zinc Process

Şekil 17. Çinkonun elektrotermik yolla üretimi

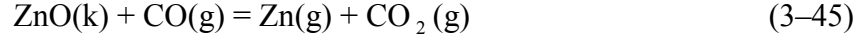
12.4.1. Çinko oksit indirgenmenin irdelenmesi

ZnO'in ve CO'in oluşum SSE'nin karşılaştırılması 935°C civarında eşit olduklarını göstermektedir (Şekil 1). Başka bir ifade ile



reaksiyonu için SSE değişimi 935°C'de sıfırdır. Dolayısıyla işlemin bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi gerekir ve Zn'un buharlaşma sıcaklığı (907 °C) olduğundan elde edilen Zn ürünü gaz halindedir. Standart halde gaz bileşenlerin basıncı 1 atm olduğundan reaktifler ile standart haldeki ürünlerin toplam denge basıncı 2 atm olacaktır. Eğer sistemin toplam basıncı 1 atm'e düşürülerek Zn ve CO'in kısmi basınçları 0.5 atm olarak sabitlenirse denge sıcaklığı 900 °C'nin altına düşer, fakat buna karşılık 0.5 atm'de Zn'nun kaynama noktası 840 °C'dir. Buradan anlaşılacağı üzere, basınçtaki daha fazla azalma yalnızca denge sıcaklığı ile Zn'un buharlaşma sıcaklığı arasındaki farkın artmasına neden olur. Bu nedenle indirgeme işlemi, reaksiyon ürünü Zn buharı verecek şekilde gerçekleşmesi gerekmektedir.

Alternatif olarak, sistem üzerindeki basınç Zn sıvı fazda üretilecek şekilde arttırılabilir. Ancak indirgeme işlemi (3–44) eşitliği ile tamamen açıklanamaz ve indirgemenin tamamlanmasını engelleyecek şekilde bazı komplikasyonlar doğar. Bu nedenle Boudouard reaksiyonu ile Zn-oksitin gaz halinde indirgenmesini gösteren reaksiyon birlikte dikkate alınmalıdır;

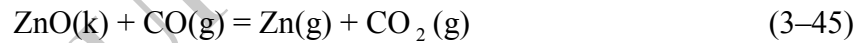


Sistem üzerindeki basınç arttıkça, Boudouard reaksiyonu, (3–7) bağıntısı, sağa doğru zorlanarak gaz fazındaki CO₂ 'in kısmi basıncını göreceli arttırır ve (3–45) reaksiyonu için dengeyi sola doğru ötelir. Bununla birlikte, karbotermik indirgeme sürecinde sıvı Zn üretimi birkaç atm basınçta ve 1040 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi olasıdır.

Çinkonun yüksek fırında indirgenerek üretimi çeşitli kereler denenmiştir. Büyük hacimde N₂ ve CO bulunması nedeniyle metal yoğunlaşmasındaki güçlükler bu sürecin gelişimini önlemiştir. Alternatif olarak Zn'un, sıvı Pb absorpsiyonu ile yoğunlaştırıldığı "Imperial Smelting Süreci" geliştirilmiştir.

ÖRNEK PROBLEM 6:

Zn retortundaki reaksiyonlar



bağıntısı ile gösterilebilir. Reaksiyon ürünleri 950 °C'de kondensere girmekte ve 450 °C'de terk etmektedir. Yoğunlaşmanın dengede olduğu varsayılarak kondenserdeki Zn kazanımının verimini hesaplayınız.

Çözüm:

Saf sıvı Zn üzerindeki dengedeki Zn buharının kısmi basıncı:

$$\log P_{mmHg} = \frac{-6670}{T} + 12.00 - 1,126 \log T$$

bağıntısı ile verilmektedir. 450°C de

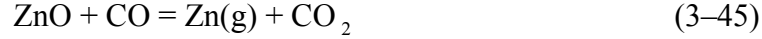
$P_{Zn}=0,36\text{mm Hg}$ bulunur. 1 atm de kaçan gazlar her CO molü için;

$$\frac{0,36}{760 - 0,36} = 4,75 \times 10^{-4}$$

Her mol CO için 1 mol Zn (3–44 bağıntısı ile), böylece %0,0475 Zn kaybolur, başka bir ifade ile bu şartlar altında kazanım verimi %99,95 olacaktır.

12.4.2. Çinkonun yoğunlaşma sırasında yeniden oksitlenmesi

Burada Zn-CO-CO₂ gaz karışımının reaksiyon sıcaklığından soğuması sırasında oluşan olaylar incelenecektir. İlgili sıcaklıklarda, kimyasal denge tamamen sağlandığında



ve



reaksiyonları soğuma sırasında tersine dönecek ve (ZnO + C) reaksiyonunu verecektir, kısaca söylemek gerekirse başlanılan yere geri dönecektir. (3-7) reaksiyonunun tersi çok yavaştır ve gazın soğumasında oluşan is (kurum) miktarı genellikle çok azdır. (3-45) reaksiyonunun tersi çok daha hızlıdır ve özel önlemler alınmadıkça reaksiyon gazındaki CO₂'in çoğu, soğuma sırasında eşdeğer miktardaki çinko buharı ile reaksiyona girer. Zn yoğunlaşması kısmen “mavi toz”(blue powder) oluşumu ile sonuçlanır. Her Zn işleminde bir miktar “Mavi toz” denilen oksit ile kaplı Zn-damlaları oluşur ve gaz içindeki CO₂ içeriğinin artmasıyla mavi tozun miktarı genellikle artar. Eğer gaz yaklaşık %50’şer Zn(g) ile CO ve %1 CO₂ içeriyorsa çinko içeriğinin %2’si soğuma sırasında yeniden oksitlenecektir. Fazla “C” ve yüksek sıcaklık yardımıyla gaz fazının CO₂ içeriği %0.1’e düşürülürse yalnızca %0.2 çinko yeniden oksitlenir.

Oluşan ZnO miktarı küçük olsa da, çinko buharının yoğunlaşması için çekirdek görevi yapması nedeniyle süreç üzerinde kötü bir etkisi vardır. Oluşan damlalar ince bir Zn-oksit tabakası ile kaplanır ve bu onların büyümesini ve dolayısıyla sıvı fazda toplanmasını önler.

12.4.3. Çinko uçurma

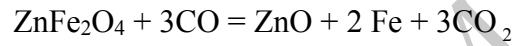
Zn-Oksit, dermatolojik ilaçlar dahil birtakım uygulamalarda ticari olarak kullanılır. Başka oksitler içinden Zn kazanımı için uygulanan bir teknik Zn uçurmaktır, (fuming). Zn içeren bir oksit karışımı yüksek sıcaklıkta bir indirgeme reaktifi ile ısıtılırsa, Zn buharlaşır ve buhar halinde oksitlenir. Zn oksit, gerçekte uçucu değildir, fakat uçurma yoluyla metalin buharlaştırılması ve ardından oksitlenmesi mekanizması ile ZnO uçurulmuş olur. Uçurma işlemleri, hem Zn-oksit üretmek için hem de cürufur gibi düşük tenörlü malzemelerden Zn kazanımı için uygulanan bir süreçtir. Zn uçurmak üzere Pb yüksek fırın cürufunun hava ve pulverize kömür karışımı ile işleme tabi tutulması birçok Pb izabehanesinde gerçekleştirilen bir

uygulamadır. Zn dumanı genellikle filtrelerde toplanır ve bunlardan Zn kazanılır. Bu amaçla tasarlanan süreçlerden Weathril sürecinde Zn tozu, kömür veya diğer katı indirgeme reaktifleri ile karıştırılmış kalsine malzemenen elde edilir. Waelz sürecinde bu amaçla döner fırınlar kullanılır.

12.4.4. Çinko bileşiklerinin indirgenmesi

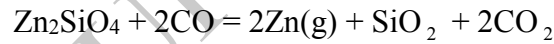
Kavrulan çinko cevherleri, ZnO ile birlikte çeşitli empüriteler ve ferrit ($ZnFe_2O_4$), silikat (Zn_2SiO_4), sülfür (ZnS) veya sülfat ($ZnSO_4$) olarak diğer çinko bileşikleri içermektedir. Kavurma ürünlerinde yer alan bu bileşiklerden çinkonun indirgenerek kazanılması gerekir. Bu amaçla aşağıdaki durumlar dikkatte alınmalıdır:

Fe, Zn'dan daha asil olduğu için, çinkoferrit $900\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin altında şu reaksiyona girer:



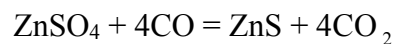
Bu reaksiyon ZnO'yi serbestleştirir ve çinko ferrit, çinkonun karbotermik indirgenmesinde kısmen zararlı değildir. Ancak, Zn buhar elde edilmediğinden sonuçta net Zn kaybı söz konusudur.

Silikat, çinko oksitten daha kararlı olduğu için, çinko silikat şu reaksiyonla indirgenir:

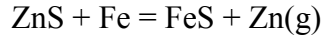


Oksitlerden Zn_2SiO_4 oluşumunda serbest enerji yaklaşık (-7) kcal'dir. Belli bir çinko basıncı için bu, saf ZnO'in indirgenmesindeki yarısı olan bir CO/CO₂ oranı verir ve bu demektir ki; çinko silikatı karbon ile $P_{top}=1\text{ atm}$ 'de indirgemek için daha yüksek sıcaklık, yaklaşık $1000\text{ }^\circ\text{C}$ gereklidir. Bu nedenle çinkosilikat istenmeyen bir bileşendir ve eğer mümkünse sinterleme sürecinde kireç ilave edilerek bozunmalıdır.

Retorta yüklemek üzere cevherin kavrulması kritik bir işlemdir. Zira kalsine, sülfat veya kavrulmamış sülfür olarak herhangi bir şekilde sülfür içeriyorsa bu işlem sıcaklığında karbon ile indirgeme sırasında ayrışmaz. Ayrıca, çinko sülfat sülfür haline indirgenir:



Bu nedenle kalsine içindeki sülfür ve sülfatın her ikisi de uzaklaştırılmaz ve eşdeğerleri kadar çinko kaybına yol açar ve bu nedenle sülfür ve sülfatlardan kaçınılmalıdır. Çinko sülfür, şarj içinde mevcut Fe-oksitlerdeki Fe ile



reaksiyonuna göre etkileşir ve daha fazla Zn'yu serbest bırakacak şekilde "S" ile reaksiyona girerek, ayrışabilir. Ancak; **(1)** Bu reaksiyon için yaklaşık 1200 °C'lik bir sıcaklık gerekir ve bu sıcaklığa normal retort sürecinde ulaşılamaz ve **(2)** cüruf oluşturan Fe oksitler refrakterle etkileşerek retort ömrünü azaltır.

12.4.5. Çinko indirgenmenin kinetiği

ZnO'in "C" ile indirgenmesi;

1. ZnO yüzeyinde "C" ile indirgeme,
2. "C" yüzeyinde Boudouard reaksiyonu,
3. İki yüzeyden gazların yayınması

şeklinde üç aşamada gerçekleşir. Bu üç aşama seri olarak birleşir ve en yavaş aşama indirgenmenin kinetiğini kontrol eder. Yapılan ölçümler, tüm reaksiyon hızının ZnO ve C yüzeylerindeki reaksiyonların her ikisinden de daha yavaş olduğunu göstermektedir. Bu durum, her iki yüzeydeki yayınmanın hızı kontrol ettiğini göstermektedir. Bu nedenle, örneğin ZnO ve C'dan oluşan sabit veya akışkan yatak içine CO üflenerek, teorik olarak gaz hızını artırarak, reaksiyon hızını artırmak olasıdır. Toplam hızı artırmanın bir başka yolu, yüzey alanını artırmak ve her iki yüzey arasındaki mesafeyi (yayınma mesafesini, reaksiyon tabakası kalınlığını) azaltmaktır. Bu ince kırılmış (öğütülmüş) oksitli sinter ile kokun çok iyi karıştırılmasıyla sağlanır.

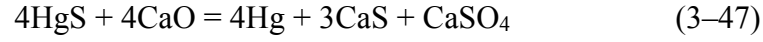
İndirgeme için denge sıcaklığında itici güç ve dolayısıyla reaksiyon hızı sıfırdır. Kabul edilebilir bir indirgeme hızı elde etmek için 1000 °C veya 1100 °C sıcaklığa aşırı ısıtma gereklidir. Bu sıcaklıklarda ZnO yüzeyindeki gazın bileşimi ZnO ile dengeye yaklaşırken "C" yüzeyindeki gazın bileşimi de "C" ile dengeye yaklaşır. Yayılan gaz iki yüzey için uygulananlar arasında bir CO₂/CO oranına sahip olacaktır ve bu oran en yüksek reaksiyon hızına sahip olana daha yakın olacaktır. ZnO indirgenmesinde birim alandaki doğal reaksiyon hızı Boudouard reaksiyonundan daha büyüktür. Aşırı kok kullanarak toplam kok yüzey alanı, ZnO yüzey alanından birkaç kat daha büyük hale getirilir ve sonuçta gaz karışımı C ile dengedekine yakın CO₂/CO oranına sahip olabilir. Uygulamada gaz içerisinde düşük CO₂ içeriği istenir ve bu stokiometrik karbon miktarının 2 ile 3 katı karbon kullanılarak gerçekleştirilir.

12.5. Cıva Üretimi (İndirgeme kavurması)

Cıva doğada genel olarak sinobar (HgS) halinde bulunur ve cıva kolayca oksitlenmediğinden sülfürlü mineralin kavrulması



reaksiyonuna göre doğrudan metal oluşumuna olanak sağlar. Sülfür aynı zamanda kireç ile



reaksiyonuna göre ayrışabilir. Diğer bir seçenek olarak Fe, sülfürü indirgemek için



reaksiyonuna göre kullanılabilir. Bu reaksiyonlar, Hg'nin kaynama noktasının, 375°C, üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve bu nedenle cıva buharının yoğunlaştırılması sağlanmalıdır. Düşey fırınlar, küçük döner fırınlar ve çok katlı fırınlar Hg içeren cevherlerin işlenmesinde kullanılmaktadır.

12.6. Mond Süreci İle Nikel Üretimi (Mond -Karbonil Süreci)

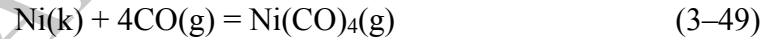
Ni düşük sıcaklıklarda karbon monoksit ile birleşerek buharlaşabilen Ni-karbonil, Ni(CO)₄, oluşturur. Süreç doğrudan cevherlere veya serbest oksit şeklinde Ni içeren kavrulmuş kalsinelerle uygulanır (Şekil 18).



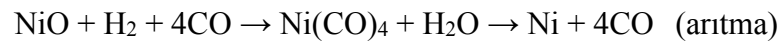
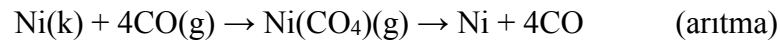
Ni oksit, 350–400 °C de H ve CO içeren indirgeme atmosferinde ısıtılarak Ni haline indirgenir.

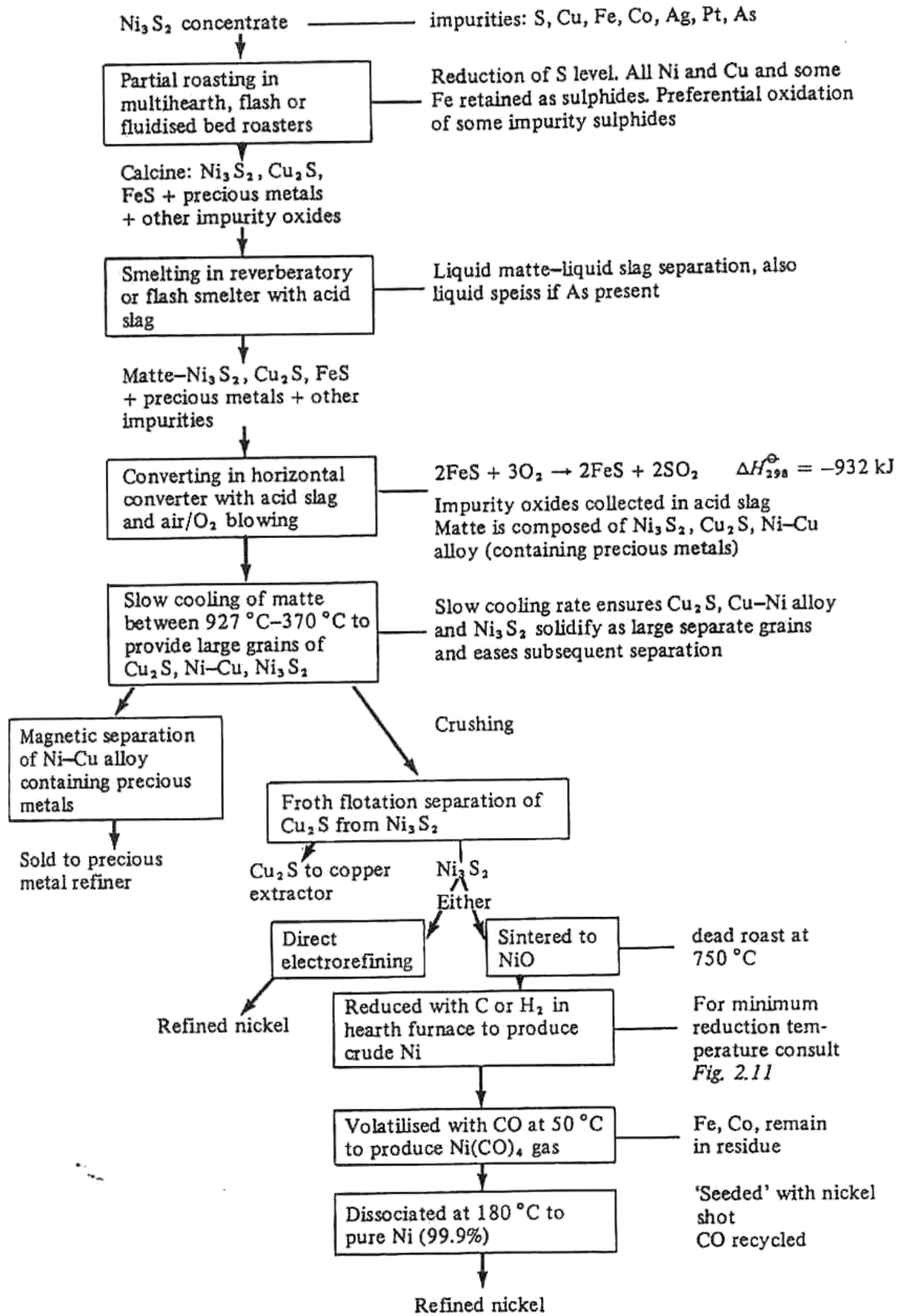


Buradan ham nikel elde edilir. Eğer, CO gazı 60 °C civarında bu Ni üzerinde dolaştırılırsa



reaksiyonuna göre Ni-karbonile dönüşür. Uçucu karbonil gazı 180 °C civarında nikel peletlerinin üzerinden geçirilerek reaksiyon terse döndürülür; karbonil bozunarak Ni peletlerinin üzerinde toplanır. Süreç çok etkindir; Ni %95 mertebesinde kazanılır ve ürün çok saftır.





Şekil 18. Sülfürlü nikel konsantrelerinden pirometalurjik süreçlerle nikel kazanımı

13. Doğrudan İndirgeme

“Doğrudan İndirgeme” terimi, metalin veya herhangi bir bileşik empüritenin ergime noktasının altındaki sıcaklıklarda oksitlerin metale indirgenmesini ifade etmektedir. Doğrudan indirgeme süreçlerinde şarj bileşenlerinin bazılarının ergitilmesini içeren teknikler de geliştirilmiştir. Doğrudan indirgeme sürecinin en önemli üstünlüğü az miktarda ürün, yüksek fırın için gerekli olandan çok daha düşük yatırım ile gerçekleştirilmesidir.

13.1. Demir Cevherinin Doğrudan İndirgenmesi

Fe üretiminde yüksek fırınlar en önemli süreç olup, büyük olasılıkla gelecekte de böyle olmaya devam edecektir. Yüksek fırınlara en önemli alternatif “Doğrudan İndirgeme” (Direct reduction-DR) veya “Doğrudan izabe”(Direct Smelting-DS) süreçleridir. Fe üretiminde yüksek fırın dışındaki diğer seçeneklerin şu koşullar altında uygulanma potansiyeli olabilir:

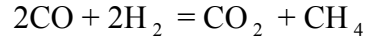
1. İyi koklaştırılabilir kömür bulunmaması,
2. Ucuz kömür, petrol veya doğal gaz veya ucuz elektrik enerjisi ve diğer indirgeme reaktiflerinin temin edilmesi,
3. Sınırlı üretim kapasitesi ve büyük esneklik gerekliliği,
4. Yüksek tenörlü Fe-cevheri konsantrelerinin temin edilebilirliği.

Doğrudan indirgeme sürecinde “karbon” kömür tozu, kok tozu, odun kömürü veya antrasit gibi katı halde veya CO, H₂ ve CH₄ gibi gaz indirgeme reaktifleri indirgeme ünitesine ilave edilir ve sonuçta oksitler bir aşamada doğrudan “Sünger Fe” veya çeliğe dönüştürülür. Yüksek tenörlü cevher veya konsantrelerden elde edilen “Sünger Fe”, elektrikli çelik üretim fırınlarında doğrudan çelik haline arıtılabilir veya toz metalurjisinde bile doğrudan kullanılabilir.

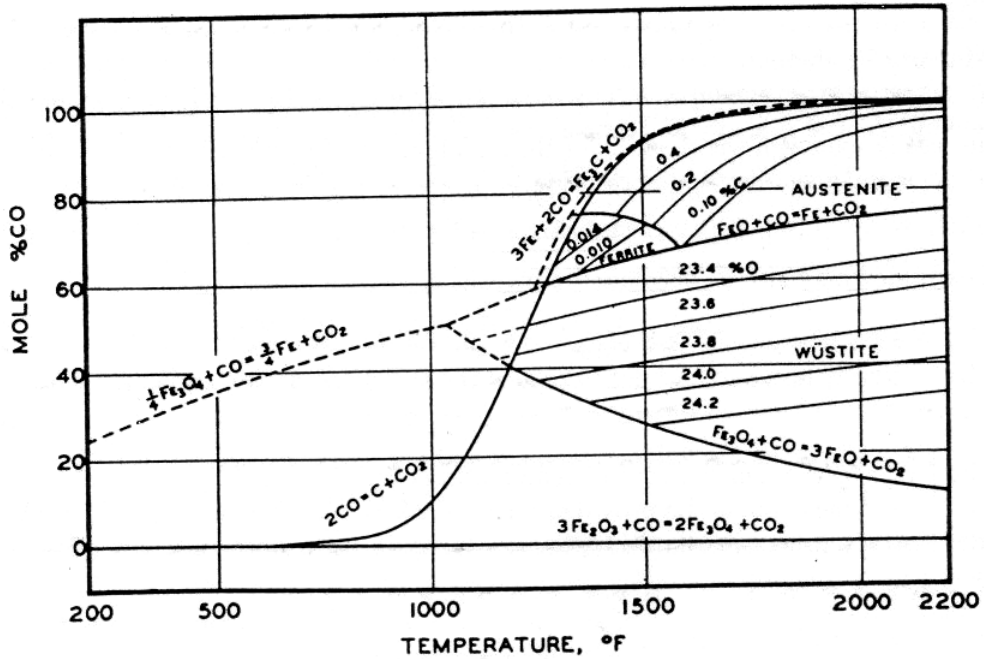
Doğrudan indirgeme süreçleri enerji gerektirir. Bu enerji, ilave yakıt veya elektrik fırınında izabe süreçlerinde elektrik enerjisi ile sağlanır. İndirgeme reaksiyonlarının endo- veya ekzotermik olması toplam enerji gereksinimini çok fazla etkilemez. Bununla birlikte, Fe oksitin indirgeme işlemi [hematit (Fe₂O₃) → manyetit (Fe₃O₄) → wüstit (Fe_xO) ve Fe] (wüstit Fe ve O’ nin stokiyometrik olmayan bileşiği olup x 0.8–0.95 arasında değişmektedir) aşamaları şeklinde ilerlemesi nedeniyle net ısı etkileri önemlidir. Her bir reaksiyon farklı bir ısı etkisine sahiptir ve bu nedenle sürecin ısı gereksinimi aşama aşama değişecektir. Fe-O-C sisteminde 1

atm basınçta denge ilişkileri Şekil 19'da ve Fe-O-H sisteminde Şekil 20'de gösterilmiştir. Şekil 19 ve 20'den wüstitin (1040 °F) $\approx 560^\circ\text{C}$ altında kararlı olmadığı görülmektedir. Böylece 560 °C nin altındaki sıcaklıklarda wüstit fazı oluşmadan manyetitin Fe'ye indirgenmesi olasıdır. CO ile indirgeme sürecinde, Şekil 19, CO'nun C ve CO₂'ye bozunması (1275°F) 690 °C altındaki sıcaklıklarda manyetitin doğrudan Fe'ye indirgenmesine izin vermez. Hematit tüm sıcaklıklarda yüksek oksitleme potansiyelli gazlarla kolaylıkla manyetite indirgenir. Sıcaklık arttıkça, belli bir indirgeme derecesini gerçekleştirmek için gerekli H₂/H₂O oranı düşürülürken CO ile etki terse döner; burada sıcaklık yükseldikçe belli bir oksijen potansiyelini sağlamak için CO/CO₂ oranı da yükselir.

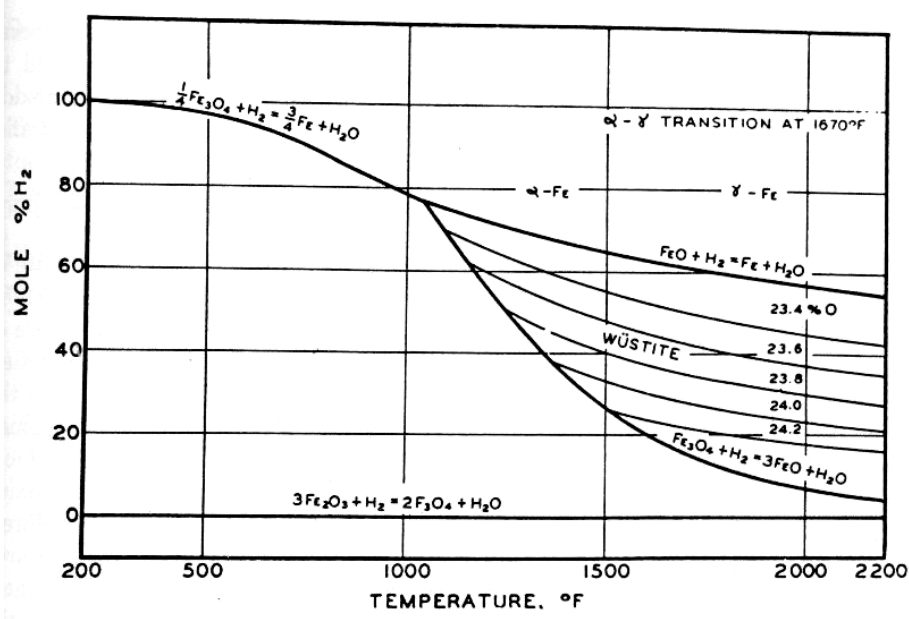
İndirgeme gazı olarak (H₂ ve CO) karışımı kullanılması durumunda gaz fazında metan oluşumu ile



şeklinde reaksiyonlar oluşur.



Şekil 19. Fe-O-C sistemi için 1 atm basınçta denge



Şekil 20. Fe-O-H sistemi için 1 atm basınçta denge

İndirgeme reaksiyonlarının kinetiği, Fe taşıyıcı minerallerinin özelliklerindeki farklılıklar nedeniyle karmaşık hale gelir. İndirgeme hızları sıcaklık, basınç, indirgeme reaktifinin bileşimi, gaz akış hızı, Fe-taşıyıcı malzemenin özellikleri, tane boyutu, oksidasyon durumu, empüritelerin varlığı gibi değişkenlerden etkilenir.

Fe cevherlerinin doğrudan indirgeme süreçleri şematik olarak Şekil 21’de verilmiştir. Peletlenmiş Fe cevherlerinin döner fırınlarda indirgenmesinde katı indirgeme reaktifleri kullanılırken, sabit yataklı fırınlarda, düşük şaft fırınları (yüksek fırının alttan 1/3’ üne benzer) veya akışkan yataklı fırınlarda indirgemedde CO ve H₂ gazları indirgeme reaktifi olarak kullanılmaktadır. Çalışma sıcaklıkları, esas indirgeme reaktifi olarak H₂’nin kullanıldığı akışkan yatak süreci hariç 1000–1200 °C aralığındadır. Akışkan yataklı fırınlarda çok iyi ısı iletimi ve hidrojenin 800 °C’nin altındaki artan indirgeme etkisi nedeni ile 750 °C gibi daha düşük sıcaklıklar kullanılabilir.

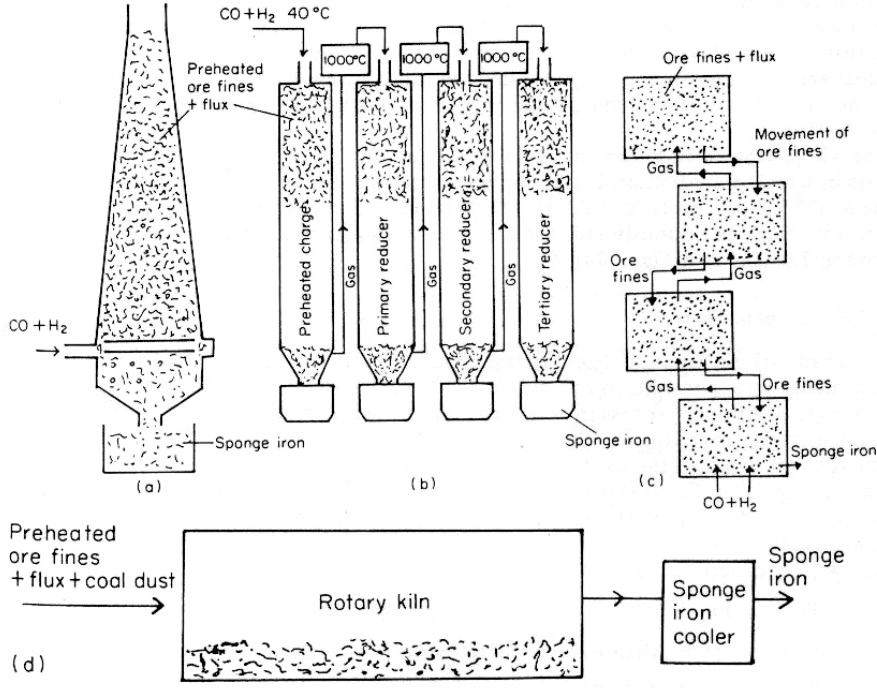
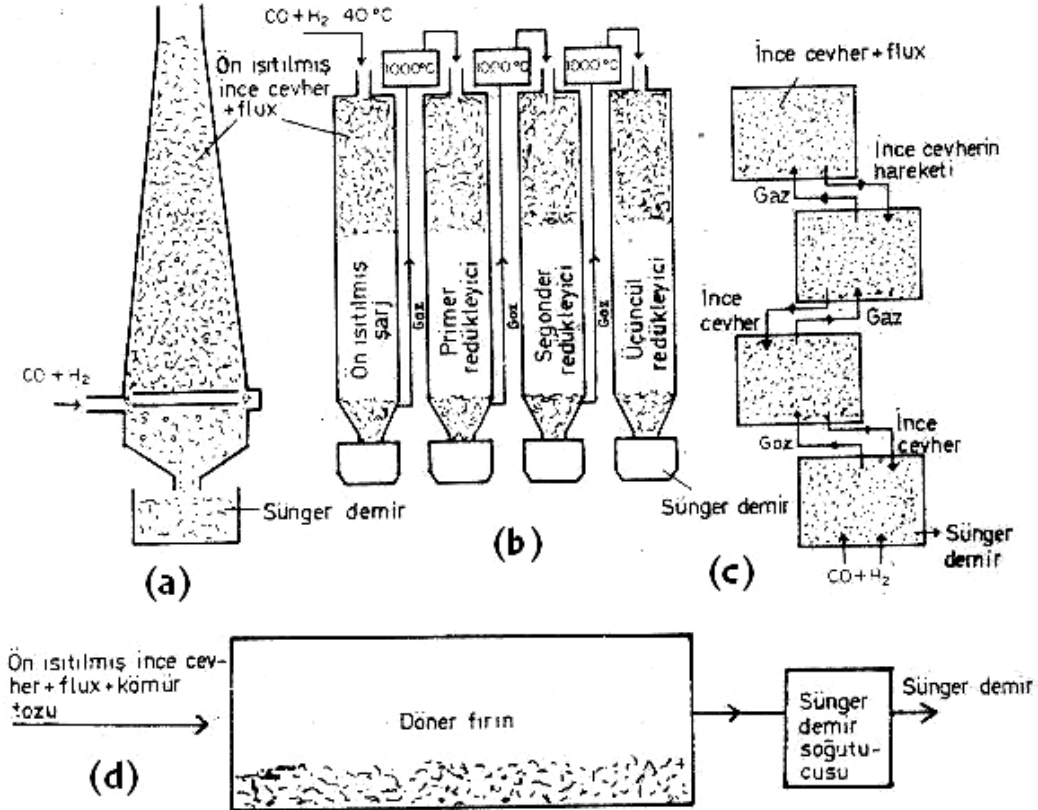


Figure 7.22 Diagrammatic representation of direct reduction processes for iron ore: (a) gaseous reduction in a shaft furnace; (b) gaseous reduction in static bed retorts; (c) gaseous reduction in fluidised beds; (d) solid reduction in a rotary kiln



Şekil 21. Demirin doğrudan indirgenmesinde uygulanan süreçler, (a) düşey fırında (b) sabit yataklı retortlarda ve (c) akışkan yataklı fırınlarda gaz ile indirgeme, (d) döner bir fırında katı indirgeme

13.1.1. Demir cevherlerinin doğrudan indirgenmesinin çeşitli uygulamaları

Hoegenaes Süreci: Göreceli saf Fe cevheri kömür ve kireçtaşı ile birlikte bir fırına yüklenir.

Wiberg Süreci: Fe cevheri düşey fırında CO ve H ile indirgenir, metalik Fe verimi ortalama %85-90 dır.

Krupp-Renn Süreci: İşlem döner fırında gerçekleştirilir. Cüruf fazının ergitilmesi ve küre şeklinde Fe parçalarının üretilmesini kapsar. Bu süreç artık malzemesinin ayrılmasına olanak sağladığı için daha etkindir ve Hoegenaes ve Wiberg süreçlerindeki gibi yüksek saflıkla Fe-oksit gerektirmez.

Demirin doğrudan indirgenmesinde doğal gaz kullanımı Meksika'da uygulamaya konulmuş olup, **HyL süreci** olarak isimlendirilmektedir. Bu süreç şarj malzemesi olarak yüksek saflıkta cevher istemekte ve ürünleri çelikleştirme fırınlarına yüklenmektedir. Bu süreçte, cevherde mevcut tüm gang sünger Fe üründe toplanır. P uzaklaştırılmaz, fakat "S" ün %85' i H₂S olarak uzaklaştırılır.

H- Demir Süreci, 450–550 lb/in² basınçta ve 1000°F lık sıcaklıkta çalışan akışkan yatakta toz Fe üretimi sağlar. İndirgeme reaktifi neredeyse tamamen saf H₂ ve yenilenecek dolaştırılan baca gazlarıdır.

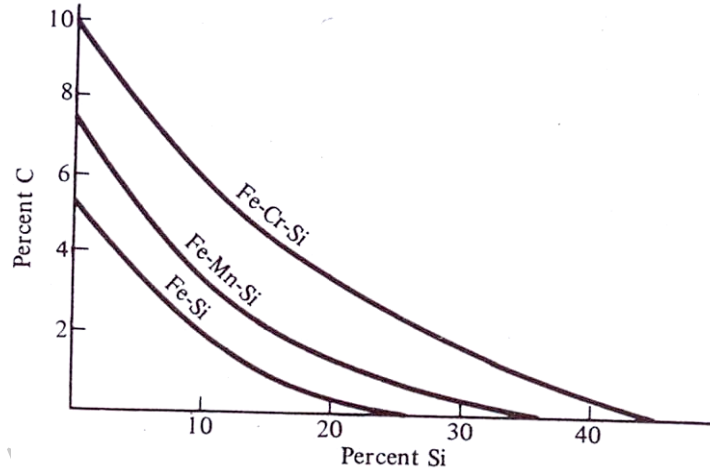
R-N Sürecinde, katı karbonlu yakıtlar indirgeme reaktifi olarak kullanılır. Bu fırın işlemlerinde füzyon meydana gelmez ve ürün manyetik yolla zenginleştirilerek %90–95 lik metalik Fe konsantrasi üretilebilir.

Fe cevherlerinin elektrik fırınlarında indirgenmesi **Strategic-Udy Süreciyle** gerçekleştirilmektedir. Cevher, kok ve cüruf oluşturucular ön ısıtılır ve cevher döner ocakta kısmen indirgenir. Bu sıcak şarj sıcaklık, indirgeme potansiyeli cüruf kompozisyonunun kontrol edildiği bir elektrik fırınına nakledilerek pik demir veya yarı çelik üretilir.

FIOR (fluid-Iron-ore reduction) sürecinde, Fe cevheri doğal gaz ve sıvı petrol bileşenlerinden oluşan indirgeme gazı içinde akışkan hale getirilir. Ürün %90–95 metalli Fe biriketleridir.

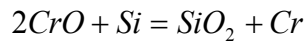
14. Metalotermik İndirgeme ve Ferro-Krom Üretimi

Si ve Al ile nadiren Mg, düşük C içerikli metaller üretmek için indirgeme reaktifleri olarak kullanılabilir. Si, düşük C'lu %40 Cr ve Si içeren demir-krom-silis şeklinde ferrokrom üretiminde kullanılır. Bu alaşım ferrosilis üretimine benzer şekilde krom cevheri ile kuvars karışımının karbotermik indirgenmesiyle üretilebilir. Şekil 22'de gösterildiği gibi bu alaşım içinde C çözünürlüğü küçüktür. Bu şekilde demir, ferromangan ve ferrokrom içinde C çözünürlüğü Si içeriğinin bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir. İleriki işlemler farklı fabrikalarda farklı olabilir. Silikotermik indirgeme ile ferrokrom üretimine ilişkin bir süreç Şekil 23'de gösterilmiştir. Burada ferro-krom-silis bir fırında üretilmektedir. Diğer bir fırında Cr cevheri ile kireç, Cr_2O_3 bakımından zengin cüruf verecek şekilde ergitilir. Bu Cr bakımından fakir cüruf ve Si bakımından düşük son alaşım üretmek üzere tekrar iki potalı bir sistemde Fe-Cr-Si alaşımı ile muamele edilir.

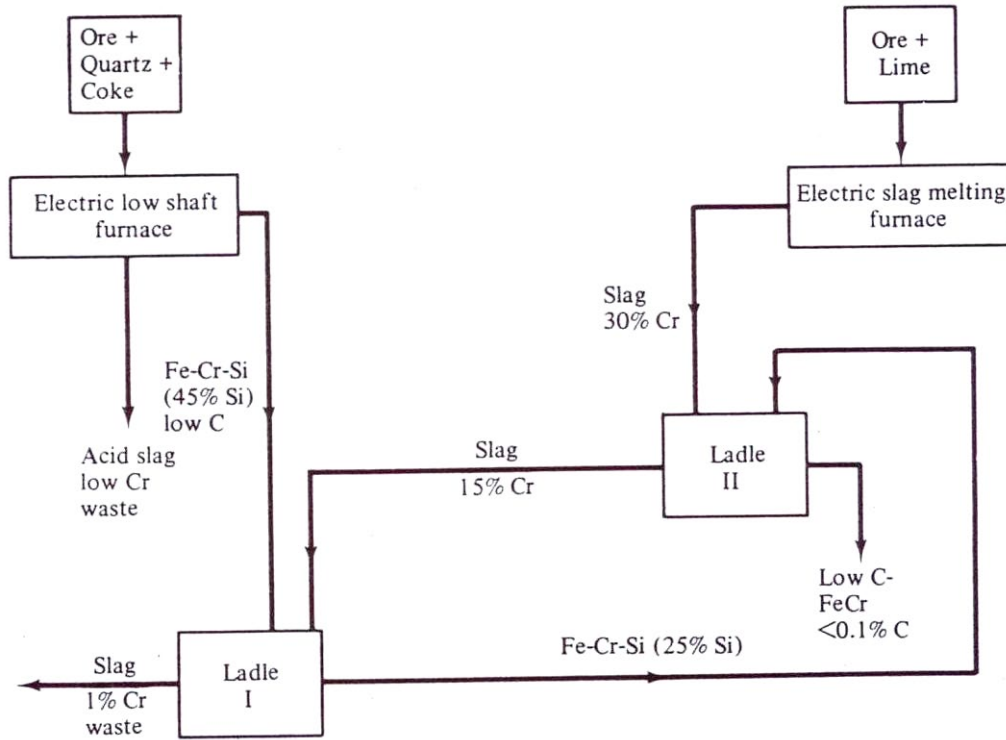


Şekil 22. Ferro-alaşımlarda karbon çözünürlüğünün silisyum miktarı ile değişimi

Silikotermik indirgeme ekzotermiktir ve reaksiyon ısısı potadaki ısı kayıplarından daha fazladır. İndirgeme:



şeklinde olup düşük sıcaklıkta desteklenir ve bir miktar soğuk metal sıcaklığı tam alaşımın ergime noktasının üzerinde tutabilmek için ilave edilir. Aynı zamanda bazik cüruf da desteklenir. Benzer bir süreç düşük C'lu ferromangan üretimi için de kullanılabilir.



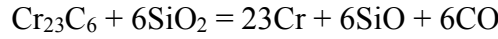
Şekil 23. Silikotermik ferrokrom üretimi

Ferrotitan, ferrovanadyum, ferroniobyum ve aynı zamanda %99'luk Cr metali aluminotermik indirgeme ile üretilebilir. Alüminyum ile indirgeme Si ile olandan daha ekzotermiktir ve uygun koşullarda reaksiyon kendiliğinden gerçekleşir. Eğer reaksiyon ısısı ergimiş ürün vermeye yetmezse ham malzeme ateşlenmeden önce örneğin 500°C'ye ısıtılır veya bazı bileşikler reaksiyon ısısını arttırmak üzere karışıma ilave edilir. Destekleyici olarak örneğin Cr₂O₃ veya oksijen bakımından zengin tuzlar gibi daha yüksek oksitler kullanılabilir. Bazen cürufun ergime noktasını düşürmek üzere kireç katılabilir.

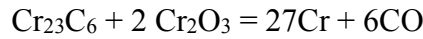
CO gazlarının oluştuğu karbotermik reaksiyonla karşılaştırıldığında metalotermik süreçlerdeki cüruf miktarı büyüktür. Sonuç olarak cüruf içindeki değerli metal kayıplarının toplamı, derişimi göreceli küçük olsa bile sonuçta fazla olabilir. Aynı zamanda tamamen Si veya Al'dan arıtılmış metal üretmek olası değildir.

15. Vakum İle İndirgeme

Daha önceden de değinildiği gibi karbürler ile oksitler arasındaki reaksiyon düşük basınç ile desteklenir ve son zamanlarda reaktif metallerin vakum ile arıtılmasında ve indirgenmesinde önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Karbür fazının ortamdaki uzaklaştırılmasından sonra bile, metal içinde bir kısım C çözülmüş halde kalabilir. Katı içindeki çözünürlük sıvı metal içinekinden az olduğu için reaksiyon, metalin ergime noktasının hemen altında en uygun olur. Bunun bir örneği yüksek C'lu ferrokromun düşük C'lu ürüne dönüştürülmesidir. Burada yüksek C'lu alaşım geleneksel yöntemlerle üretilir. Kırılarak silika kumu gibi uygun bir oksitleyici ile karıştırılır veya yüzeyinde Cr₂O₃ olacak şekilde hafifçe oksitlenir. Toz karışım biriktelenir ve 1 mm Hg vakum altında 1375 °C civarına ısıtılır. Oluşan reaksiyonlar şunlardır:



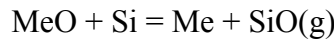
veya



Her iki durumda da %0.01 den daha az C' lu bir ürün elde edilir. İlk reaksiyon için ürün %6.5 civarında Si içerirken ikinci durumda Si içeriği %1.5 olur.

Saf niobyum (Nb) üretmek için de benzer süreç uygulanır. Burada saf oksit, Nb-karbür verecek şekilde C ile indirgenir. Bu tekrar stokiometrik miktarda Nb-oksit ile karıştırılır ve yüksek vakumda 2000 °C nin üzerine ısıtılır, sonuçta düşük C içerikli ürün elde edilir.

Vakum indirgeme, vakum altında karbon ile oksit karışımını bir arada ısıtarak bir kademede gerçekleştirilebilir. Bu yolla hemen hemen neredeyse saf vanadyum, 10⁻⁴ mm Hg lık vakum altında 1700 °C sıcaklıkta V₂O₃ ile karbon karışımı arasındaki reaksiyon ile üretilir. Karbon ile indirgemedeki yüksek pompalama kapasitesi gerektiren oldukça fazla gaz açığa çıkar. Diğer bir indirgeme reaktif seçeneği Si olup,



reaksiyonuna göre etkileşir. Uçucu SiO sıcak zonda buharlaşır, fakat vakum pompasına ulaşmadan önce soğuk tutucularda yoğunlaşır. Bu yolla göreceli düşük pompalama kapasiteleri ile yüksek vakum sürdürülebilir. Saf Nb un ticari olarak bu yolla üretilmesi olasıdır.