



ATARÜRK ÜNİVERSİTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

ÜRETİM METALÜRJİSİ ANA BİLİM DALI
Üretim Metalürjisi Laboratuvarı Deney Föyü

KURUTMA VE KALSİNASYON

A. KURUTMA

1. Deneyin Amacı: Normal atmosfer basıncında örneği, etüvde kurularak oluşan nem kaybını belirlemek ve bunu % olarak hesaplamaktır.

2. Teorik Bilgiler

Herhangi bir metalin üretiminde kullanılan şarjde mevcut su; pirometalurjik işlemlerin gerçekleştiği sıcaklıklarda tamamen buharlaşır. Bu durum hem büyük miktarda ısı kaybına sebebiyet verir hem de pek çok metalurjik işlemde istenmeyen yan reaksiyonların oluşumuna yol açarak randımanın düşmesine sebep olabilir. Diğer taraftan yaş malzemenin yüksek sıcaklıkta çalışan cihazlara şarjı; bazı durumlarda patlamalara ve mal kaybına kadar varan zararlara sebep olabilir.

İşte bu neden le yapılan kurutma işlemi, cevher, konsantre, ilave yardımcı maddeler veya ara vey an ürünlerin içerdikleri rutubetten tamamen ya da kısmen arınmaları için suyun buharlaştırma yoluyla uzaklaştırılmasını amaçlar. Pek çok hallerde malzemelerin kurutulması metalurjik bir şart olarak görüldüğü gibi, kurutulmuş malzemenin taşınmasındaki kolaylık ve taşıma masraflarındaki kazanç ekonomik bir gerekçe ile bağıntılı da bulunmaktadır.

Kurutma işlemi metalurjide genellikle atmosferik basınca açık sistemlerde yapılır. Su buharının 1 atm. basınca eriştiği sıcaklık 100 °C değeri ile metalurjik açıdan düşük bir sıcaklıktır. Buna rağmen çalışmalar açık sistemler içerisinde ve hareketli ortamda gerçekleştirilerek operasyonda doymuşluk buhar basınçlarının çok altındaki su buharı kısmi buhar basınçları ile devamlılık sağlanarak yapılır.

Teknolojik uygulama; kurutulacak malzemeyi sıcak gazlarla (varsa işletmedeki baca gazlarıyla) veya sıcak hava iletemasa getirilerek yapılır. Sıcak gaz malzemenin yüzeyini yalayarak veya malzemenin bilfiil içinden geçmek suretiyle su buharının sistemden uzaklaşmasını sağlayarak kurutma operasyonunu ve operasyonun devamlılığını sağlar.



ATARÜRK ÜNİVERSİTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

ÜRETİM METALÜRJİSİ ANA BİLİM DALI
Üretim Metalürjisi Laboratuvarı Deney Föyü

KURUTMA VE KALSİNASYON

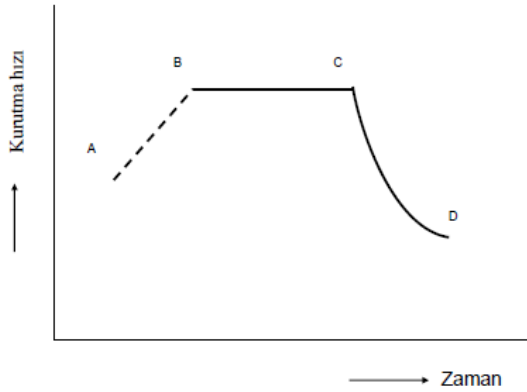
Kurutma işlemini temelde iki aşamalı olarak düşünmek gerekir. Birinci kademedeki su, malzemenin serbest yüzeyinde buharlaşır. İkinci kademedeki suyun buharlaşması kurutulacak malzemenin içerisinden dışarıya doğrudur. Ve buharlaşma hızı malzeme parçasının boyutlarına, fiziksel özelliklerine, su muhtevasına vb. faktörlere bağlıdır.

Kurutma genellikle kurutma fırınlarında veya Rotary tip fırınlarda yapılır. Kurutma öyle bir şekilde yapılmalıdır ki, şarjın hepsi sıcak gazlarla temas etme imkanına sahip olsun. Kurutma fırınına verilen sıcak havanın iki amacı vardır;

- Malzeme içindeki suyun sıcaklığını artırarak buhar basıncını yükseltmek ve dolayısıyla buharlaşmasını artırmak,
- Suyun buharlaşması için gerekli gizli ısıyı sağlamak.

Aynı şekilde fırın gazlarının da süratle fırından atılmaları gerekir ki su buharı basıncını artırarak tekrar buhardan suya dönüşme olmasın. Aşağıdaki şekilde kurutma hızının zamanla olan ilişkisi şematik olarak gösterilmiştir.

Kurutma hızı-zaman ilişkisi



Burada A-B arası, malzemeye ısı iletiminin başlamasıyla vukuu bulan ani buharlaşmayı göstermektedir. A-B zaman aralığında buharlaşma hızı (örneğin birim zamanda buharlaşan su miktarı) sabittir ve bu buharlaşmanın serbest yüzeyden olduğu birinci kademeyi belirler. A-B arası "Dengeye Gelme Süresi" olarak da adlandırılır. Bu aşamada katı yüzey koşulları kurutucu hava ile den haline ulaşır. Bu



ATARÜRK ÜNİVERSİTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

ÜRETİM METALÜRJİSİ ANA BİLİM DALI
Üretim Metalürjisi Laboratuvarı Deney Föyü

KURUTMA VE KALSİNASYON

süreç kısa olduğu için ihmal edilebilir. B-C arasındaki eğri “Sabit Hız Süreci”ni temsil eder. Bu aşmada işlemin sabit hızla meydana geldiği aşamayı belirtilir. Bu süreçte katının içindeki suyun katı yüzeyine doğru hareketi ile yüzeyden buharlaşarak uzaklaşması hemen hemen aynı hızdadır. C-D eğrisi kurutma hızının zamanla azaldığı ikinci kademeyi gösterir. Bu kademedede yüzeyden serbest buharlaşma tamamlanmış olduğundan, buharlaşma hızı malzemeni içerisindeki suyun difüzyon yoluyla yüzeye varması ve atılmasını karakterize eden faktörlerce sınırlanmaktadır. Kuruma işlemi devam ederken, malzeme içindeki nemin yüzeye doğru hareketinin azaldığı anda yüzey kurumaya başlar. Bu anda, kuruma hızı azalmaya başlar ve “Azalan Hız Süreci” başlar. Bu sürecin başlangıcında malzemedeki nem içeriği kritik spesifik nem içeriği olarak bilinir. Bu noktadan itibaren yüzey sıcaklığı artmaya başlar ve kurutma işlemi ile birlikte bu artış devam eder.

DENEYİN YAPILIŞI VE İSTENENLER

Tartım kaplarına 25 g numune tartılır ve 100 °C sıcaklıkta sabit tutulan fırına (Etüv) konur. Numune belirli aralıklarla tekrar tekrar tartılır. İki tartım arasındaki fark ihmal edilebilir bir değere ulaşıncaya (25 gr’lık numune için 0.5 mg’den daha az olmalıdır) kurutma işleminin tamamlandığı anlaşılır. Fark daha fazla ise kurutma kabı ve numune sabit ağırlığa kadar kurutmaya devam edilir.

- Deney sonunda Kurutma süresi – Ağırlık kaybı ilişkisine ait verilerini tablolandırıp, grafik haline getiriniz.
- Kurutma hızı – Kurutma süresi ilişkisini tablo ve grafik halinde çizerek gösteriniz.
- Sonuçları irdeleyiniz.

Hesaplama:

$$\% \text{ Nem} = \frac{\text{Kurutma öncesi örnek ağırlığı} - \text{Kurutma sonrası örnek ağırlığı}}{\text{Kurutma öncesi örnek ağırlığı}} \times 100$$



ATARÜRK ÜNİVERSİTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

ÜRETİM METALÜRJİSİ ANA BİLİM DALI
Üretim Metalürjisi Laboratuvarı Deney Föyü

KURUTMA VE KALSİNASYON

B. KALSİNASYON (CaCO₃ kalsinasyonu)

1. **DENEYİN AMACI:** CaCO₃'ün (kireç taşı) ağırlık kaybı yoluyla farklı kalsinasyon sıcaklıklarında ve sürelerinde parçalanma oranlarını bulmak.

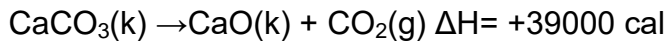
2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Kalsinasyon

Özellikle karbonat, sülfat ve hidroksit şeklindeki metal bileşiklerinin ısıtma yoluyla metal oksit haline dönüşümünü belirleyen bu tip işlemlere *Kalsinasyon* adı verilmektedir. Kalsinasyon işlemi endotermik bir reaksiyondur.



Metalurji endüstrisinde temel curuf yapıcı ve refrakter hammaddesi olarak yaygın kullanım alanı bulan kireçtaşı (CaCO₃), magnezit (MgCO₃) ve dolomit (xCaCO₃.yMgCO₃) gibi toprak alkali karbonatların, buldukları haliyle kullanımları genellikle tercih edilmez. Bunlar prosese katılmadan önce, kalsinasyon adı verilen ısıl bir ayrıştırma işlemine tabi tutularak uçucu bileşenler (CO₂, bağlı su ve organik maddeler) uzaklaştırılır. Kalsinasyonun kavurmadan farkı, ortamda bulunan gazın katı malzemeye kimyasal bir reaksiyona girmeyerek, sadece gerekli ısıyı taşımasıdır. Kireçtaşının kalsinasyonu 900-1000°C civarında gerçekleştirilir. Aşağıdaki reaksiyon gereğince kireçtaşı parçalanmaktadır.



Kalsinasyon reaksiyonlarının endotermik karakterli olması nedeniyle kalsiyumun karbonatın parçalanmasını kontrol eden temel etmen, ısının kondüksiyonla (ısı iletiminin cisimdeki atomlar veya moleküllerinin titreşimi sonucunda) dışarıdan içeriye doğru olan iletim hızıdır. CaO/CaCO₃ arayüzeyinde oluşan CO₂'nin dışarıya doğru taşınımı da reaksiyon hızına etki eden diğer önemli bir parametredir. Ancak parçalanma hızını



ATARÜRK ÜNİVERSİTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

ÜRETİM METALÜRJİSİ ANA BİLİM DALI
Üretim Metalürjisi Laboratuvarı Deney Föyü

KURUTMA VE KALSİNASYON

kontrol eden bu iki parametre, tane boyutu ve porozite gibi kireçtaşının fiziksel özelliklerine de bağlıdır.

Kireç taşının kalsinasyonu endüstriyel uygulamada değişik fırınlarda yapılmaktadır. İri parçalı kireç taşı için düşey fırınlar, ince taneli malzeme için döner fırınlar kullanılmaktadır. Düzgün tane dağılımı gösteren ince boyutlu kireç taşı akışkan yatak tipi fırınlarda kalsine edilebilir. Kalsinasyon fırınları katı, sıvı ve gaz yakıtların tümüyle ısıtılabilir. Kalsinasyon fırınları katı, sıvı ve gaz yakıtların tümüyle ısıtılabilir.

Kirecin kullanım alanları sayılamayacak kadar çoktur. Kireç direkt veya dolaylı olarak hemen hemen her endüstri ürünüde katkısı olan bir kimyasaldır. Endüstride, kullanım alanlarının sayısı açısından 1. ve tüketim miktarı açısından ise 5. sıradadır. 20. Yüzyılın başında hızla gelişen kimya ve demir çelik endüstrisi ile çok büyük miktarlarda kireç kullanılmaya başlanmıştır. Kirecin endüstri, tarım ve çevre sektörlerindeki gittikçe artan kullanımı, kireç üretim yerlerinin yaygınlığının, kullanım yerlerine yakınlığının, üretim teknolojisinin geliştirilmesinin ve bu sayede fiyatının diğer rakip kimyasallara oranla oldukça ucuz olmasının bir neticesidir.

2.2. Kalsinasyon Kinetiği

Termik ayrışma genellikle katı maddeler üzerinde ve çoğunlukla bir katı ve bir gaz ürün veren heterojen reaksiyonlar şeklinde metalurjik uygulamada mevcuttur. Kinetik, taşınma olaylarını ve/veya kimyasal reaksiyonlarının etkinlikleri ile değişim ve/veya dönüşümün mekanizmalarına ve hızlarını madde ve enerjiye ait özellikler yardımıyla inceleyen bilim dalıdır. Kinetikte maddelerin taşınımı ile adsorbsiyon (yüzeye tutunma) ve desorbsiyon (yüzeyden kopma) içeren kimyasal reaksiyonlar, maddelerin özellikleri ve sıcaklığa bağlı olarak farklı etkinliklerde değişim ve/veya dönüşümü sağlarlar. Bu anlamda, farklı fazlarda gerçekleşen metalurjik olaylarda, sıcaklığın yanında olaya katılan maddelerin fiziksel özellikleri çok önemlidir. Maddelerin fiziksel özellikleri, madde katı ise maddenin biçimi ve diğer fiziksel özellikleri, reaksiyonların kinetiğini doğrudan



ATARÜRK ÜNİVERSİTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

ÜRETİM METALÜRJİSİ ANA BİLİM DALI
Üretim Metalürjisi Laboratuvarı Deney Föyü

KURUTMA VE KALSİNASYON

etkiler. Bu nedenle kinetikte, değişim ve/veya dönüşüme katılan maddeler, biçimsel ve fiziksel anlamda incelenerek özelliklerine göre kinetikleri değerlendirilir.

Kalsinasyonun Reaksiyon Gerçekleşme Oranı (X) İle Kinetik İfadesi

Katı bir maddenin kimyasal reaksiyonunda, reaksiyonun gerçekleşme oranı belirlenebiliyorsa, reaksiyonun kinetik çözümü de olanaklıdır. Reaksiyonun gerçekleşme oranı (Hesaplama sonucunda bu rakamın "0" ile "1" arasında çıkması gerektiğini unutmayın, örneğin $X=0,25$ çıkarsa bunun anlamı reaksiyon %25 oranında tamamlanmış demektir);

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0} = \frac{\Delta W}{W_0} = \frac{\text{Ağırlık kaybı}}{\text{ilk ağırlık}}$$

Burada,

X = Reaksiyon gerçekleşme oranı ($0 < X < 1$)

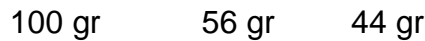
W_0 = Malzemenin ilk ağırlığı (gr)

W = Herhangi bir t zamanındaki malzeme ağırlığı (gr)

Kalsinasyon deneyinde,

$\Delta W =$ (ilk kap+numune ağırlığı) – (t zaman sonraki kap+numune ağırlığı)

belirli bir t zamanı sonrası fırından alınan numunede kabın ağırlığı değişmeyeceğine göre ağırlık değişimi malzeme üzerinden olacaktır. Elde edeceğimiz ΔW farkı, sizlere ortamdaki uzaklaşan CO_2 miktarını verecektir. Bu nedenle ilk ağırlık olarak numune ağırlığı değil, başlangıç numunenizdeki CO_2 miktarıdır.



Burada başlangıç miktarınız yani W_0 değeriniz, numunedeki CO_2 miktarıdır. Diğer bir ifadeyle,

$$\Delta W_0 = [(\text{fırın çalışması öncesi kap+numune ağırlığı}) - (\text{kap ağırlığı})] \times 0.44$$



ATARÜRK ÜNİVERSİTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

ÜRETİM METALÜRJİSİ ANA BİLİM DALI
Üretim Metalürjisi Laboratuvarı Deney Föyü

KURUTMA VE KALSİNASYON

Size ilk ağırlığı verecektir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edeceğiniz reaksiyon gerçekleşme oranları (X) kullanılarak reaksiyon hız sabitleri (k değerleri) hesaplanabilir.

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k \cdot t$$

Burada k , reaksiyon hız sabitidir ve sıcaklık arttıkça bu değer artar. Farklı sıcaklıklar için k sabiti kullanılarak reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Bu denklemdaki k_1 değeri T_1 sıcaklığındaki ortalama k değeri, k_2 ise T_2 sıcaklığındaki ortalama k değeridir. R ise gaz sabiti olup 1,987 cal/mol.K alınız. Bu durumda bulacağınız aktivasyon enerjisi de (E) kalori cinsinden olacaktır. Aktivasyon enerjisi değeri hiçbir zaman negatif çıkmaz.

3. DENEYİN YAPILIŞI VE İSTENENLER

- 1) Deneysel çalışmalarınızı aşağıdaki tabloyu doldurarak ve hassas tartımlar yaparak gerçekleştiriniz.
- 2) Zamana (t , x eksen) bağlı reaksiyon gerçekleşme oranı (X , y eksen) grafiğini ve Zaman (x eksen) – $[1-(1-X)^{1/3}]$ (y eksen) grafiklerini ayrı ayrı milimetrik kağıtlara çiziniz. (Farklı sıcaklıklarda yapılması durumunda her bir farklı derece için farklı grafik bulunacaktır)
- 3) Her bir sıcaklıktaki her bir süre için reaksiyon hız sabitlerini (k) (bir sıcaklık için 4 adet k değeri) hesaplayınız. Bir sıcaklık için ortalama k (k_{ort}) değerlerini bularak bu değerlerden aktivasyon enerjisini hesaplayınız.



ATARÜRK ÜNİVERSİTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

ÜRETİM METALÜRJİSİ ANA BİLİM DALI
Üretim Metalürjisi Laboratuvarı Deney Föyü

KURUTMA VE KALSİNASYON

| | Fırında kalma süresi (dak.) | Sıcaklık (°C) | Kroze ağırlığı (gr) (A1) | Kroze+ Numune ağırlığı (gr) (A2) | Numune miktarı (gr) (A3=A2-A1) | W ₀ miktarı (gr) (A4=A3*0,44) | Kalsinasyon sonrası kroze+numune ağırlığı (gr) (A6) | ΔW miktarı (gr) (A7=A6-A2) | Reaksiyon gerçekleşme oranı X=(A7/A4) |
|----------|-----------------------------|---------------|--------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--|---|----------------------------|---------------------------------------|
| Numune 1 | 15 | 850 | | | | | | | |
| Numune 2 | 30 | 850 | | | | | | | |
| Numune 3 | 45 | 850 | | | | | | | |
| Numune 4 | 60 | 850 | | | | | | | |