

TERMAL YÖNTEMLERLE MAGNEZYUM ÜRETİM TEKNOLOJİSİNİN GELİŞTİRİLMESİ

VII

İstanbul Sanayi Odası - Yıldız Teknik Üniversitesi
Doktora / Yüksek Lisans Tezlerine Sanayi Desteği Projesi



"1. Grup Maden ve Taş Ocakları Sanayii Meslek Komitesi"
adına desteklenmiştir



İSTANBUL
SANAYİ ODASI

TERMAL YÖNTEMLERLE MAGNEZYUM ÜRETİM TEKNOLOJİSİNİN GELİŞTİRİLMESİ

VII

İstanbul Sanayi Odası - Yıldız Teknik Üniversitesi
Doktora / Yüksek Lisans Tezlerine Sanayi Desteği Projesi

Kısaltılmış Doktora Tezi

Danışman

Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU

İstanbul Ticaret Üniversitesi Mücevherat Mühendisliği Bölümü

Hazırlayan

Gökhan ÖZER

Y.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

ISBN: 978-605-137-323-2 (ELEKTRONİK)

İSO Yayın No: 2013/11

Termal Yöntemlerle Magnezyum Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi
Kısaltılmış Doktora Tezi,
İstanbul Sanayi Odası, İstanbul

Grafik Tasarım ve Uygulama:

Mediabird

Tel: (212) 422 22 99

www.mediabird.com.tr

Tüm Hakları Saklıdır. Bu yayındaki bilgiler ancak kaynak gösterilmek suretiyle kullanılabilir.

Bu çalışma; İstanbul Sanayi Odası ile Yıldız Teknik Üniversitesi arasında, sanayi-üniversite işbirliğinin geliştirilmesi ve akademik çalışmaların ekonomik kalkınmaya katkısının artırılması amacıyla başlatılan "ISO-YTÜ Doktora / Yüksek Lisans Tezlerine Sanayi Desteği" projesi kapsamında yayınlanmıştır.

Üniversitede doktora ve yüksek lisans tezlerini yürüten araştırmacıların desteklediği proje ile üniversite ve sanayinin gündemini buluşturarak, ticari ürüne dönüştürülen bilimsel araştırma ve patent sayısının artmasına, küresel rekabet gücümüzün gelişmesine katkıda bulunulması hedeflenmektedir.

Proje kapsamında, üniversitede hali hazırda yürütülen doktora/yüksek lisans tez/tezleri arasından uygun bulunanlar ile Meslek Komitelerimizin sektörel ihtiyaçları doğrultusunda belirlediği konulardaki akademik çalışmalara destek verilmektedir.

İstanbul Sanayi Odası 1. Grup Maden ve Taş Ocakları Sanayii Meslek Komitesi adına desteklenen bu çalışmanın sanayinin ihtiyaçlarına yanıt verecek şekilde hayata geçirilmesine yönelik katkılarından dolayı Tez Değerlendirme Komitesi üyelerimiz olan;

Turan Özyurt (Keskinyol İnşaat)

Mehmet Atıkan Sökmen (Madkim Maden ve Kimya Sanayi)

Dr. A. Sinan Özman (Esan Eczacıbaşı)

Mehmet Fazlıoğlu (Haktaş Madencilik)

İbrahim Hakkı Öztürk'e (Su-Taş Madencilik)

teşekkür ediyoruz.

Başta araştırmacı olmak üzere, araştırmacıya danışmanlık yapan öğretim üyesi ve Değerlendirme Komitesi'nin katkılarıyla oluşturulan ve sanayi-üniversite işbirliğinin işlevsel ve somut bir çıktısı olan bu çalışmanın sektöre fayda sağlamasını ümit ediyoruz.

Saygılarımızla,

İstanbul Sanayi Odası

ÖNSÖZ	9
SİMGE LİSTESİ	10
KISALTMA LİSTESİ	10
ŞEKİL LİSTESİ	11
ÇİZELGE LİSTESİ	13
ÖZET	15
ABSTRACT	17
BÖLÜM 1	19
GİRİŞ	19
1.1 Literatür Özeti	19
1.2 Tezin Amacı	20
1.3 Hipotez	20
BÖLÜM 2	23
MAGNEZYUM	23
2.1 MAGNEZYUM ÜRETİMİNİN TARİHÇESİ	23
2.2 MAGNEZYUM CEVHERLERİ, CEVHERLERİN ÖZELLİKLERİ VE REZERVLERİ	26
2.2.1 Olivin Cevheri	26
2.2.2 Brusit Cevheri	26
2.2.3 Karnalit Cevheri	27
2.2.4 Serpantin Cevheri (3MgO.2SiO ₂ .2H ₂ O)	27
2.2.5 Deniz Suyu	27
2.2.6 Manyezit Cevheri	27
2.2.7 Dolomit cevheri	28
2.2.7.1 Dolomit Cevherinin Genel Özellikleri	28
2.2.7.2 Dolomit Cevherinin Rezervleri	29
2.2.7.2.1 Dünya Dolomit Cevheri Rezervleri	29
2.2.7.2.2 Türkiye Dolomit Cevheri Rezervleri	29
2.2.7.3 Dolomit Cevherinin Endüstriyel Kullanım Alanları	31
2.2.7.4 Dolomit Cevherinin Üretim Yöntemi	31
2.3 MAGNEZYUM METALİNİN ÖZELLİKLERİ	31

BÖLÜM 3	33
MAGNEZYUM METALİNİN KULLANIM ALANLARI	33
3.1 Alüminyum Alaşımlarında Magnezyum Kullanımı	34
3.2 Basınçlı Dökümde Magnezyum Kullanımı	34
3.3 Magnezyumun Diğer Kullanım Alanları	34
3.4 DÜNYA MAGNEZYUM ÜRETİMİ	35
BÖLÜM 4	37
MAGNEZYUM ÜRETİM YÖNTEMLERİ	37
4.1 Elektrolitik Yöntemlerle Magnezyum Üretimi	37
4.1.1 Elektroliz ve Elektrotla İlgili Genel Bilgiler	37
4.1.2 Elektroliz Hücrelerinde Kullanılan Elektrot Tipleri	38
4.2 Elektrolitik Hücreler	39
4.2.1 IG Farben Hücresi	39
4.2.2 Dow Hücresi	39
4.2.2 Alcan Hücresi	40
4.3 Termal Redüksiyon Yöntemleri ile Magnezyum üretimi	41
4.3.1 Silikotermik Redüksiyon Yöntemi	41
4.3.2 Karbotermik Redüksiyon yöntemi	43
4.3.3 Karpit ile Redüksiyon yöntemi	44
4.3.4 Alüminotermik Yöntem	44
4.4 Uygulanan Prosesler	45
4.4.1 Magnetherm Prosesi	45
4.4.2 Pidgeon Prosesi	46
4.4.3 Bolzano Prosesi	49
4.5 Elektrolitik Yöntemler ile Termal Yöntemlerin Karşılaştırılması	50
4.5.1 Termal Yöntemlerin Karşılaştırılması	51
BÖLÜM 5	55
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	55
5.1 Kullanılan Hammaddeler	55
5.2 Kullanılan cihazlar	58
5.2.1 Deney Düzeneği	58
5.2.1.1 Elektrik Ark Fırını	58
5.2.1.2 Toplayıcı (Kondansör) Tasarımı	61
5.2.1.3 İkinci Toplayıcı (Kondansör) Tasarımı	63
5.2.2 Kalsinasyon Deneylerinde Kullanılan Alet ve Cihazlar	64
5.3 Redüksiyon Deneyleri	65
5.4 Yöntem ve Deneylerin Yapılışı	69
5.4.1 Dolomit cevherinin kalsinasyonu	69

BÖLÜM 6	71
DENEYSEL SONUÇLAR	71
6.1 Kalsinasyon Deneyi Sonuçları	71
6.1.1 Kalsinasyonun Kinetiğinin Belirlenmesi	73
6.2 Redüksiyon Deney Sonuçları	74
6.2.1 Alüminyum Toz Redükleyici İle Yapılan Deney Sonuçları	74
6.2.1.1 Akımın Şiddetinin Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi	74
6.2.1.2 Sıcaklığın Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi	75
6.2.1.3 Redüksiyon Süresinin Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi	76
6.2.1.4 Briketleme Basıncının Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi	76
6.2.1.5 CaF ₂ Katkısının Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi	77
6.2.2 Alüminyum Talaş Redükleyici İle Yapılan Deney Sonuçları	77
6.2.2.1 Akımın Şiddetinin Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi	77
6.2.2.2 Sıcaklığın Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi	78
6.2.2.3 Redüksiyon Süresinin Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi	79
6.2.2.4 Briketleme Basıncının Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi	79
6.2.2.5 CaF ₂ Katkısının Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi	80
6.3.2 Ferrosilisyum Redükleyici İle Yapılan Deney Sonuçları	81
6.3.2.1 Akımın Şiddetinin Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi	81
6.3.2.2 Sıcaklığın Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi	82
6.3.2.3 Redüksiyon Süresinin Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi	83
6.3.2.4 Briketleme Basıncının Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi	83
6.3.2.5 CaF ₂ Katkısının Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi	84
6.3.3 Kalsine Dolomit ve Kalsine Manyezit Karışımı Kullanılarak Yapılan Redüksiyon Deneyleri	85
6.4 Alüminotermik Redüksiyonun Kinetiğinin İncelenmesi	86
BÖLÜM 7	89
TARTIŞMA VE ÖNERİLER	89
BÖLÜM 8	93
GENEL SONUÇLAR	93
BÖLÜM 9	95
EKONOMİK İRDELEMELER	95
KAYNAKLAR	97
ÖZGEÇMİŞ	99

Doktora tez çalışmamın her aşamasında her zaman yanımda olan ve beni destekleyen ve sadece bilimsel değil insanlık ve hayat görüşü açısından da bana büyük örnek olan danışmanım Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU' na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bölümümüz laboratuvarlarına kazandırdıkları cihazlardan çalışmalarımda yoğun olarak faydalandığım için Prof. Dr. Ahmet EKERİM' e teşekkürü borç bilirim.

Diğer tüm konularda danışmanım kadar bana destek olan Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN' a çok teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmaların çoğunluğunun yürütüldüğü benim de üyesi olduğum Balkan İleri Döküm Teknolojileri Merkezine ve başta Teknisyen Şaban CEYLAN olmak üzere tüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Son olarak tez çalışmamı burs ile destekleyen İstanbul Sanayi Odası'na (İSO) ve bu destek projesine ön ayak olan Prof. Dr. Ahmet Topuz'a çok teşekkür ederim.

Ekim, 2013

Gökhan ÖZER

Metalurji ve Malzeme Yük. Müh.

SİMGE LİSTESİ

α	Reaksiyonun gerekleŒme oranı
E_a	Aktivasyon enerjisi
R	İdeal gaz sabiti
T	Sıcaklık
k	Reaksiyon hız sabiti

KISALTMA LİSTESİ

EAF	Elektrik Ark Fırını
XRD	X ışınları analizi
BCACT	Balkan İleri Döküm Teknolojileri Merkezi
İSO	İstanbul Sanayi Odası

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Türkiye dolomit yatakları ve rezervleri.[11]	30
Şekil 2.2	Saf magnezyumun fiziksel özellikleri. [44]	32
Şekil 3.1	Magnezyumun kullanım alanları.[5]	33
Şekil 4.1	Elektrot teknolojisi [14]	38
Şekil 4.2	I.G. Farben Elektroliz Hücresi, 1)Refrakter katmanı, 2) Çelik katot, 3) Grafit anot, 4) Alt ve üst elektrolit seviyeleri, 5) Anot kutusu, 6) Diyafram (refrakter) [11]	39
Şekil 4.3	Dow hücresi, 1.Silindirik grafit anot, 2.Konik çelik katot, 3.Çelik kabuk, 4.Dış kabuk, 5.Magnezyum toplama yeri [11]	40
Şekil 4.4	Alcan Elektroliz Hücresi 1)Refrakter katmanı, 2) Çelik katot, 3) Grafitanot, 4) Alt ve üst elektrolit seviyeleri, 5) Anot kutusu, 6) Diyafram (refrakter) , 7) Magnzeyum toplama çıkışı [11]	40
Şekil 4.5	Silikotermik redüksiyonla magnezyum üretiminde magnezyum buhar basıncı-sıcaklık ilişkileri.[36]	42
Şekil 4.6	PIDGEON Prosesi [37]	43
Şekil 4.7	Reaksiyon dengesi ile ilişkili magnezyum kısmi basıncı grafiği	44
Şekil 4.8	Magnatherm prosesi. [6]	46
Şekil 4.9	Pidgeon Prosesinin Akım Şeması. [11]	47
Şekil 4.10	Pidgeon Prosesinde kullanılan retort, 1. Radyasyon kalkanı, 2. Fırın duvarı, 3. Su soğutmalı kondenser, 4. Taç şekilli kristal magnezyum tanecikleri, 5. Vakum pompası bağlantısı [33]	48
Şekil 4.11	Bolzano prosesi akış şeması [40]	49
Şekil 4.12	Bolzano reaktörü ; a-) Çelik Kılıf b-) Refrakter c-) Çıkarılabilir Şarj Haznesi d-) Şarj Briketleri e-) Şarj Desteği f-) Elektrik Isıtmalı Bağlantı g-) Çıkarılabilir Toplayıcı h-) Yoğunlaşmış Magnezyum.[40]	49
Şekil 5.1	Deneysel çalışmalar iş akış şeması	55
Şekil 5.2	Dolomit cevherinin tane boyut dağılım grafiği	56
Şekil 5.3	Dolomit cevherinin X ışınları analizi	56
Şekil 5.4	Manyezit cevherinin tane boyut dağılım grafiği	57
Şekil 5.5	Hız kontrollü karıştırıcı	58
Şekil 5.6	Elektrik Ark Fırını İşleyiş Prensibi	59
Şekil 5.7	Ellingham Diyagramı	59
Şekil 5.8	Elektrik Ark Fırını (EAF) ve vakum sistemi	60
Şekil 5.9	Sıcaklık ölçümlerinde kullanılan dijital gösterge ve S Tipi Pt-Pt10Rh termokupl	60
Şekil 5.10	Pres	61
Şekil 5.11	Birinci toplayıcı ve fırına takılmış hali	62
Şekil 5.12	Birinci toplayıcı tasarımının teknik resmi	62
Şekil 5.13	Birinci toplayıcı tasarımı ile elektrik ark fırınının bağlantı şekli.	63
Şekil 5.14	İkinci toplayıcı tasarımının teknik resmi	63

Şekil 5.15	İkinci toplayıcı tasarımı ile elektrik ark fırınının bağlantı şekli	64
Şekil 5.16	İkinci toplayıcı ve fırına takılmış hali	64
Şekil 5.17	Döner fırın ve hız kontrol ünitesi	65
Şekil 5.18	Kalsinasyon esnasında reaksiyon haznesi	65
Şekil 5.19	Kullanılan briket ve kalıpların görüntüsü	66
Şekil 5.20	EAF 0-1200A ayarlanabilen güç kaynağı	67
Şekil 5.21	Kullanılan grafit ve bakır potalar	68
Şekil 5.22	Kondansörden alınan ürün	68
Şekil 6.1	Dolomit cevherini sırasıyla 900-1000 ve 1100°C'lerde 1 saat kalsinasyon XRD sonuçları.	72
Şekil 6.2	Dolomitin DTA ve TG analizleri	73
Şekil 6.3	Akım şiddetinin kalıntıdaaki magnezyum oranına etkisi (T=1400°C, t=500 sn, P=3,5 t, %3,5 CaF ₂)	75
Şekil 6.4	Sıcaklığın magnezyum kazanım verimine etkisi (A=450 A,t=500 sn, P=3,5 t, %3,5 CaF ₂)	75
Şekil 6.5	Redüksiyon süresinin magnezyum kazanım verimine etkisi (T=1400°C, A=450A, P=3,5 t, %3,5 CaF ₂)	76
Şekil 6.6	Briketleme Basıncının magnezyum kazanım verimine etkisi (T=1400°C, A=450A, t=500 sn, %3,5 CaF ₂)	76
Şekil 6.7	CaF ₂ ilavesinin magnezyum kazanım verimine etkisi (T=1400°C, A=450A, t=500 sn, P=3,5 t)	77
Şekil 6.8	Akım şiddetinin kalıntıdaaki magnezyum oranına etkisi (T=1400°C, t=500 sn, P=3,5 t, %3,5 CaF ₂)	78
Şekil 6.9	Sıcaklığın magnezyum kazanım verimine etkisi (A=450A, t=500 sn, P=3,5 t, %3,5 CaF ₂)	78
Şekil 6.10	Redüksiyon süresinin magnezyum kazanım verimine etkisi (T=1400°C, A=450A, P=3,5 t, %3,5 CaF ₂)	79
Şekil 6.11	Sıcaklığın magnezyum kazanım verimine etkisi (T=1400°C, A=450A, t=500 sn, %3,5 CaF ₂)	79
Şekil 6.12	CaF ₂ ilavesinin magnezyum kazanım verimine etkisi (T=1400°C, A=450A, P=3,5 t, t=500 sn)	80
Şekil 6.13	Toz alüminyum redükleyici kullanımındaki kalıntının XRD analizi (T=1400°C, t=500 sn, A=450A, P=3,5 t, %3,5 CaF ₂)	80
Şekil 6.14	Talaş alüminyum redükleyici kullanımındaki kalıntının XRD analizi (T=1400°C, A=450A, P=3,5 t, %3,5 CaF ₂)	81
Şekil 6.15	Akım şiddetinin kalıntıdaaki magnezyum oranı üzerine etkisi (T=1400°C, A=450A, P=3,5 t, %3,5 CaF ₂)	82
Şekil 6.16	Sıcaklığın magnezyum kazanım verimine etkisi (t=500 sn, A=450A, P=3,5 t, %3,5 CaF ₂)	82
Şekil 6.17	Sürenin magnezyum kazanım verimine etkisi (T=1400°C, A=450A, P=3,5 t, %3,5 CaF ₂)	83

Şekil 6.18	Briketleme basıncının magnezyum kazanım verimine etkisi (T=1400°C, A=450A, t=500 sn, %3,5 CaF ₂)	83
Şekil 6.19	CaF ₂ ilavesinin magnezyum kazanım verimine etkisi (T=1400°C, A=450A, P=3,5 t, %3,5 CaF ₂)	84
Şekil 6.20	Kalıntının XRD analizi (T=1400°C, A=450A, P=3,5 t, %100FeSi)	84
Şekil 6.21	Kalıntının XRD analizi (T=1400°C, A=450A, P=3,5 t, %3,5 CaF ₂ , %150 FeSi)	85
Şekil 6.22	Sıcaklığın magnezyum kazanım verimine etkisi (t=500 sn, A=450A, P=3,5 t, %3,5 CaF ₂)	86
Şekil 6.23	Kalıntının XRD analizi (T=1400°C, A=450A, P=3,5 t, %3,5 CaF ₂)	86
Şekil 7.1	Reaksiyon süresine bağlı olarak değişen $-\ln(1- _)$ grafiği	89
Şekil 7.2	Arrhenius eğrisi	90
Şekil 7.3	Fırın çeperlerinde magnezyum kalıntılarının yanması	91

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Magnezyum metalinin üretim tarihçesi	25
Çizelge 2.2	Magnezyum cevherleri ve içerdikleri Mg yüzdeleri.[3]	26
Çizelge 3.1	Dünya Birincil Magnezyum Üretimi (2001)	36
Çizelge 4.1	Çeşitli elektroliz hücrelerinin karşılaştırılması. [11]	41
Çizelge 4.2	Termal ve Elektrolitik Proseslerin karşılaştırılması	50
Çizelge 4.3	Magnezyumun Termal Üretimindeki Problemlere Bakış ve Karşılaştırma	52
Çizelge 4.4	Elektrolit ve Termal yöntemlerin karşılaştırılması	53
Çizelge 5.1	Dolomit ve kalsine edilmiş dolomitlerin kimyasal analizleri	57
Çizelge 6.1	Dolomit cevherinin farklı sıcaklıklarda kalsinasyon sonuçları (süre 1 saat)	71

TERMAL YÖNTEMLERLE MAGNEZYUM ÜRETİM TEKNOLOJİSİNİN GELİŞTİRİLMESİ**Gökhan ÖZER**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU

Magnezyum diğer metallere göre yoğunluğunun düşük olmasına rağmen sahip olduğu yüksek mekanik özellikler nedeniyle son zamanlarda aranan bir metal haline gelmiştir. Magnezyum basınçlı dökümde, dökme demirde, elektrokimyasal ve pirometalurji sanayisinde kullanılır. Ayrıca alaşım elementi olarak da geniş bir kullanım alanı vardır.

Önemli mekanik özellikleri nedeniyle magnezyumun rağbet görmesi beklenirken üretimindeki zorluklar onu geri plana itmiştir. Magnezyum üretiminde çeşitli zorluklar olsa da gelişen teknolojiyle bu zorluklar bertaraf edilmektedir ve bugün endüstriyel anlamda magnezyum üretimi yapan pek çok tesis dünyada mevcuttur. Günümüzde termal yöntemler daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Termal yöntemlerde silikotermik yöntem, alüminotermik yöntem, Magnetherm prosesi ve Pidgeon prosesi ön plana çıkmıştır. Bu çalışmada Türkiye'de yüksek oranda elektrik ark ocağı kullanımı ve alüminyum sanayinin gelişmiş olması nedeniyle magnezyum üretimini için alüminotermik yöntem ile Magnetherm prosesinin daha uygun olacağı düşünülmüştür. Bu yöntemde redükleyici olarak alüminyum kullanımı söz konusudur.

İşlem sırasında yüksek sıcaklıklara çıkıldığından dolayı elde edilen magnezyum gaz halindedir. Bu yüzden magnezyum buharını yoğunlaştırmak amacıyla elektrik ark ocağına takılmak üzere toplayıcı tasarımı yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda yapılan tasarımın yeterli olmadığı tespit edilip yeni bir toplayıcı tasarımı yapılmıştır. Yapılan tasarım ve deneyler sonucunda toplanan ürünün yapılan kimyasal analizde %96.75 magnezyum tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dolomit, Magnezyum üretimi, Alüminotermik redüksiyon.

DEVELOPING OF MAGNESIUM PRODUCTION PROCESS BY THERMAL REDUCTION METHODS**Gokhan OZER**Department of Metallurgical and Material Engineering
PhD. Thesis

Advisor:

Prof. Dr. Zeki CIZMECIOGLU

Although magnesium's density is lower than other metals, its high mechanical properties have put it in demand. It's used in die casting, cast iron, electrochemical and protectic industry. It is also widely used as an alloy element.

While it was expected that magnesium would be in much demand due to its high mechanical qualities, the difficulty of its production creates an obstacle. However, the difficulties are being alleviated by the improving technology, and currently there are numerous industrial magnesium plants in production. The more widely used method is the thermal one.

In thermal methods, silicothermic method, aluminothermic method, Magnatherm process and Pidgeon process have become more prominent. In this research, aluminothermic method and Magnatherm process are concluded to be suitable because electric arc furnace is commonly used and aluminium industry is advanced in Turkey. In this method, aluminium is used as reductant.

Obtained magnesium's phase is gas because this process is applied in high temperatures. A condenser to be connected to electric arc furnace to turn gas into liquid has been designed. The experiments have shown that, this design was not adequate; therefore, a new condenser is designed. After the designs and experiments, products were analysed and 96.75% magnesium was detected.

Keywords: Dolomite, Magnesium production, Aluminothermic reduction.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. Literatür Özeti

Magnezyum, yerkürede demirden ve alüminyumdan sonra en bol bulunan üçüncü elementtir. Günümüzde çok hafif oluşu ve yüksek mukavemeti nedeniyle başta otomotiv sanayisi olmak üzere giderek artan oranda bir potansiyele sahiptir. Magnezyum, üretim sürecindeki problemler çözüldüğü takdirde geleceğin ileri teknoloji malzemesi olacaktır.

Magnezyum metali özellikle son 10 yılda gittikçe artan bir oranda kullanım alanı bulmuştur. Magnezyum metali ve alaşımlarının pek çok üstün özellikleri mevcut olup bunlar aşağıda sıralanmıştır:

- Bütün yapısal metalik malzemeler içindeki en düşük yoğunluk,
- Yüksek özellikli mukavemet
- İyi dökülebilirlik, yüksek basınçlı döküm için uygun olması,
- Yüksek hızlarda tornalama, delme,
- Kontrollü atmosfer altında iyi kaynak edilebilirlik,
- Yüksek saflıkta magnezyum kullanılarak korozyon dirençlerini geliştirilmesi,
- Düşük elastik modülü,
- Sınırlı soğuk işlenebilme ve tokluk,
- Katılaşmada yüksek derecede çekme,
- Yüksek kimyasal etkileşim,
- Polimer malzemelerle karşılaştırılırsa:
 - o Daha iyi mekanik özellikler,
 - o Yaşlanmaya karşı direnç,
 - o Daha iyi termal ve elektriksel iletkenlik,
 - o Geri dönüşebilme.[1]

Ülkemizde magnezyum oksit üretimi yapılabilmekle beraber metalik magnezyum üretimi yoktur.

Metalik magnezyum üretimi için termal redüksiyon ve elektrolitik yöntem olmak üzere iki ana yöntem mevcuttur: Termal proses yöntemi yüksek sıcaklıklarda (1200°C üzeri) yapılmakta olup, silisyum ve alüminyum kullanılarak metalotermik redüksiyon reaksiyonları ile magnezyum metali buhar olarak elde edilmektedir. Magnezyum oksit, genellikle kalsine dolomit formundan (MgO.CaO) elde edilmekte olup, bazen kalsine manyezit (MgO) ile zenginleştirilir.

Termal prosesler vakum altında yapılmakta ve magnezyum metali buhar fazından yoğunlaştırılmaktadır. Redüksiyon işlemlerinden sonra rafinasyon uygulanarak safsızlıklar temizlenmektedir.

Elektrolitik yöntemde ise susuz magnezyum kloritin tuz elektroliti kullanılır, bu yöntemde hammadde olarak genellikle manyezit kullanılır ve elektrolitik hücrelere beslenmeden önce HCL ile liç, saflaştırma ve dehidratasyon gibi ön işlemlerden geçirilir. Hücre dizaynına, kullanılan hammadde cinsine bağlı olmak üzere hidrometalurjik yöntemin değişik yolları mevcuttur.

1.2. Tezin Amacı

Tez, magnezyumun cevher halinden metalik haline üretilmesini kapsamaktadır. Dünyada magnezyum metali üretiminde başı çeken ülkeler; Çin, Kanada, Rusya, Amerika Birleşik Devletleri'dir. Ülkemizde magnezyum metalinin hammaddesi bol olarak bulunmakla birlikte metalik olarak üretimi yapılmamaktadır. Ayrıca ülkemiz magnezyuma ihtiyaç duymakta ve yılda 3500-7000 ton magnezyum ithalatı yapılmaktadır.

Magnezyum teknolojilerinin global görünümü itibarıyla bu alanda ülkemiz dünyadaki teknolojik yönelişin ışığı altında yeni bir üretim konusu kazanabilecek konumdadır ve bu yolla sanayimiz yeni gelişen bir cephede öncü ve dolayısıyla da güçlü bir yarışmacı pozisyon alabilir.

Özellikle otomotiv, savunma, elektronik, uzay-uçak, spor malzemeleri ve beyaz eşya/mobilya sanayinde kullanılan magnezyum ve alaşımlarının üretim teknolojisini gerçekleştirecek teknolojik-bilimsel çalışmalara hız ve ağırlık verilmelidir.

Bu amaçla ülkemizde hammaddesi bol olduğu halde, metalik olarak üretilecek deneyime sahip olunmayan magnezyum üretimi için çalışmalara ağırlık verilmesi gerekli olup, bu tezde de ülkemize metalik magnezyum üretimi için gerekli teknolojiyi kazandırmayı hedeflemektedir.

1.3. Hipotez

Günümüz dünyası sanayide ve teknolojide büyük gelişmeler kaydederken bunların yanında bir gerçeği de artık görmezden gelememektedir; çevre kirliliği. Gelecek yılların en önemli hedeflerinden biri atmosfere bırakılan zararlı gaz emisyonlarının azaltılması konusunda olacaktır ve özellikle taşıt araçlarının atmosfere bıraktığı zararlı gazların miktarında büyük sınırlamalar ve hedefler getirilecektir. Taşıtların daha az zararlı gaz salmaları, daha az yakıt tüketimi ile mümkün olabilir, dolayısıyla bunu sağlamanın yegâne yolu onların ağırlıklarını azaltmaktır. Bu bilgilerin ışığında malzemesi olarak kullanılması gelecekte anahtar rol oynayacaktır. Bu malzemeler içinde de düşük yoğunluğu ve yüksek mukavemeti ile magnezyum en şanslı metal olarak görünmektedir.

Ülkemizin önemli sektörlerinden biri olan otomotiv endüstrisi için de magnezyum gittikçe artan bir oranda önem kazanacaktır. Doğal kaynak olarak zengin olduğumuz magnezyum metalini üretim teknolojinin ülkemize kazandırılması otomotiv sektörünün dünya rekabet ortamında pay alabilmesi için çok önemli görülmektedir.

Ülkemizin magnezyum üretim bilgisini ve altyapısını kazanması bu konudaki proje ve çalışmalarla mümkün olmakla beraber, bu projelerden elde edilen bilginin sanayimize yayılarak doğal kaynaklarımızdan üreteceğimiz yerli magnezyum ile dışa bağımlılığımız azalacak ve başta otomotiv sektörü olmak üzere demir-çelik üretimi, küresel grafitli dökme demir üretimi, korozyondan korunma sanayinde ve bor gibi ülkemiz için çok değerli olan bir madenin üretiminde kullanılan, geleceğin stratejik malzemesinin üretiminde ülkemiz de pay sahibi olacaktır.

Dünyada magnezyum üretimi için iki hakim yöntem mevcuttur; elektrolitik ve termal yöntemler.

Elektrolitik yöntemler dünyada daha çok kullanılmasına rağmen, yüksek enerji gereksinimi ve çok yüksek ilk yatırım maliyeti gibi dezavantajlara sahiptir. Termal yöntemlerde ise farklı redüksiyon metotları geliştirilmiş olup, hepsinin ortak yanı redüksiyon şartlarının ya yüksek sıcaklı ya da düşük vakum gerektirmesi veyahut her ikisini birden gerektirmesidir.

BÖLÜM 2

MAGNEZYUM

2.1. Magnezyum Üretiminin Tarihçesi

Yerkabuğunun toplam kütlelerinin % 2'sini oluşturan ve en bol bulunan altıncı element olan magnezyum 1774 yılında keşfedilmiştir ve keşfinden sonra antik kente Magnesia denmiştir. Mg periyodik tabloda ikinci ana grupta yer alır (toprak alkalin metaller) ve bu nedenle doğada elementel formda bulunmayan, sadece kimyasal bileşikleri halinde bulunan bir metaldir. Olivin, serpantin, silikatlar ve talkın bileşikleri doğal olarak oluşmuştur ve en yaygın bulunan magnezyum bileşikleridir. Daha önemli mineral biçimleri manyezit $MgCO_3$ (% 27 Mg), dolomit $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ (% 13 Mg) ve karnalit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (% 8 Mg) yanı sıra, metreküpünde % 0,13 Mg veya 1,1 kg Mg içeren deniz suyudur (suda çözülmüş üçüncü en bol mineral). Bu yüksek konsantrasyonlara rağmen, oksijene ve klora karşı olan yüksek ilgisi nedeniyle 19 yüzyıl başlarına kadar metalik halde elde edilememiştir. [1,2]

Magnezyum ergimiş susuz $MgCl_2$ ile dolomitin termal redüksiyonu ile veya deniz suyundan magnezyum oksit ekstraksiyonu ile kazanılır. Global üretimi 1997 yılında kabaca 436,000 t olan magnezyumun %75 'i ergitme elektrolizi ile %25'i termal yöntemlerle üretilmiştir. Çeşitli hammaddelerinden magnezyum üretmek için gerekli toplam enerji düşünülürse, magnezyum kütleyle dayalı hesap yapıldığında diğer metallere göre büyük miktarda enerji tüketir.[2]

Sir Humphrey Davy 1808 yılında magnezyum oksit ve su karışımından elektrolitik yöntemle elde edilen magnezyum cıva amalgamından cıvayı uçurarak ayırmayı başararak magnezyumu elde etmiştir. Reaktivitesi nedeniyle izolasyonu problem olmuştur. 1827 yılında Frederich Wohler'in laboratuvar ortamında susuz alüminyum klorürü potasyum ile direkt reaksiyona sokarak alüminyum üretmesinden esinlenen A.Bussy bir yıl sonra aynı işlemi tekrarlamış; magnezyum klorürü potasyum buharı ile reaksiyona sokarak ergitmiş ve magnezyum metali elde etmiştir.1831' de artık yeterli miktarda magnezyum elde edilebilmiştir. 1852 yılında günümüz elektrolitik magnezyum üretiminin ilk hali olan hücreler Robert Bunsen tarafından yapılmıştır. İlk ticari magnezyum fabrikası ise 1886 yılında Almanya'da Griesheim Elektron tarafından kurulmuştur. Bu sistem daha sonra I. G. Farbenindustrie tarafından susuz magnezyum üretim prosesinin sürekli olarak üretilebildiği bir sisteme eklenerek üretime devam edilmiştir [1,2]. Yirminci yüzyılın başında havacılık önemli bir olay olmuş, kurallar değişmiş ve önemli olan özgül akma dayanımı olmuştur. Bu yüzden magnezyum tercih edilmiş ikinci dünya savaşı esnasında yaygın bir şekilde askeri uçaklarda kullanılmıştır [2].

Magnezyumun termik olarak üretimi ikinci dünya savaşı yıllarına kadar başlamamıştır. Bu yıllardan sonra Amati-Ravelli prosesi geliştirilmiştir. Bu proseste içten ısıtılmalı vakum fırınlarında ferrosilisyum ile dolomit redüklenmiştir. Aynı yıllarda Avusturya'da karbon ile magnezyanın redüklenmesi esasına dayanan Hansgirg metodu bulunmuştur. Kanada'da ise Dr. Pidgeon tarafından dıştan ısıtılmalı vakum retortlarında ferrosilisyum ile dolomit redüklenerek magnezyum üretilmiştir. 1963'te ise Pechiney-Ugine Kuhlman tarafından ferrosilisyumun redükleyici olarak kullanıldığı ve elektrik ark fırınında alümina mevcudiyetinde sıvı curuf oluşturularak gerçekleştirilen Magnetherm prosesi işletmeye alınmıştır [3,4].

Bundan sonra, kullanımında bir bunalım oluşmuştur ve izole uygulamaların dışında, diğer metaller, magnezyum ile ekonomik ve de teknolojik açıdan yarışmamıştır. 1990'larda magnezyum alaşımlarının yaygın uygulamasını sınırlayan problemlerin birçoğunu çözmek için yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu

çaba dünya çapındaki üreticileri ve otomobil üreticilerini birleştirici olmuş, magnezyum yapısal bir malzeme olarak kabul görmüştür.[2]

Manyezit yatakları Avusturya ve Yunanistan'da 19. yüzyılın ikinci yarısında keşfedilmiş ve 1890' dan itibaren manyezit Avrupa'da Bessemer ve Siemens-Martin fırınlarında refrakter astar olarak kullanılmaya başlanmıştır. Aynı zamanda Kanada'da manyezit madenleri açılmış ve 1909 dan itibaren büyük miktarlarda kalsine manyezit A.B.D. 'ye ihraç edilmeye başlanmıştır. 1886' da manyezit yatakları Kaliforniya'da keşfedilmiş, 1919'da Pensilvanya'da dolomit kullanılarak çökeltmeyle magnezyum oksit üretimi sağlanmıştır. 1916 yılında Stevens'daki cevher yataklarının yüksek miktarda manyezit içerdiği anlaşılmış ve takip eden yıllarda madencilik faaliyetlerine başlanmıştır. 1929'da Nye County' da bulunan bir yatakta brüsit madenciliği başlatılmış ve 1937' de yine Nye County'da bir yatakta manyezit madenciliği başlatılmıştır. Ayrıca 1940' larda Freeport ve Velasco' daki fabrikalarda deniz suyundan elde edilen magnezyum klorit magnezyum metali üretiminde yüksek miktarlarda kullanılmıştır.

Metalik magnezyum İngiltere'de 1936 yılından itibaren önemli sayılabilecek miktarlarda ve genel ticari amaçlar için kullanılmasına imkân veren bir fiyat seviyesinde üretilmeye başlanmıştır. Bu tarihte Londra' daki F. A. Hughes & Co. firması, Almanya'daki I. G.Farbenindustrie şirketiyle temas ederek I. G. firmasının o tarihte Bitterfeld' deki tesisinde yürütmekte olduğu metotların patentini almak için anlaşmaya varmıştır. Söz konusu metot, magnezyum karbonatın kalsine edilmesi sonucu elde edilen magnezyum oksitten faydalanarak yürütülür; magnezyum oksit, elektrolitik hücrelerde redüklenmek üzere susuz magnezyum klorür haline dönüştürülür. Yılda 1500 ton magnezyum istihsal edebilecek bir tesisin inşasına Magnesium Elektron Ltd. tarafından (metodu yürütmek amacı ile F. A. Hughes firması tarafından kurulan yeni şirket) 1936 yılının Mart ayında Manchester yakınındaki Clifton Junction işletmelerinde başlanmış olup 1936 yılının Aralık ayında magnezyum metali üretilmiştir. Bir ay sonra, İngiliz hükümetinin emri ile ve onun hesabına olmak üzere yılda 2500 ton magnezyum üretebilecek ikinci bir ünitenin çalışmalarına başlanmış ve bu tesis 1938 yılında işletmeye açılmıştır.

A.B.D.' deki ilk magnezyum tesisi 1914' de New York' ta General Electric firması tarafından kurulmuştur.

A.B.D.' deki magnezyum üretimi düzenli olarak artmış ve 2. Dünya savaşı sırasında bombalarda magnezyum kullanılması nedeniyle büyük bir artış gözlenmiştir.

A.B.D. Hükümeti savaş sırasında magnezyum ihtiyacını karşılayabilmek için 1940-1943 yılları arasında 13 magnezyum metal üretim tesisi kurmuştur, bunların bir kısmı savaştan hemen sonra kapatılmış veya özel sektöre devredilmiştir.[2,3] Çizelge 2.1'de magnezyum metalinin üretim tarihçesi özetlenmiştir.[4]

Çizelge 2.1. Magnezyum metalinin üretim tarihçesi

Yıl	İsim	Ülke	Kilometre Taşı
1754	Joseph Black	İngiltere	Kalsiyum ve magnezyum karbonatların parçalanması esnasında magnezyanın keşfi
1808	Humphrey Davy	İngiltere	Magnezyanın yeni metal magnezyum oksidini gösterdiğinin tespit edilmesi
1828	Antoine-Alexander Bussy	Fransa	Metalik potasyum ile susuz magnezyum klorürün füzyonu tarafından magnezyum metalinin izolasyonu
1833	J. von Liebling & Michael Faraday	İngiltere	Klorürün elektrolitik redüksiyonu ile magnezyum metalinin üretilmesi
1852	Robert Bunsen	Almanya	Susuz magnezyum klorürden magnezyum metalinin üretilmesi
1853	St. Claire Deville & Caron	Fransa	Susuz magnezyum klorürden magnezyum metalinin redüksiyon yöntemi ile üretilmesi
1860	Johnson Matthey & Co	İngiltere	Deville-Caron prosesi ile ticari üretim
1886	IG Farbenindustry	Almanya	Sıvı karnallitin elektrolizi ile ticari magnezyum üretimi (Bunsen's Hücresi)
1896	Chemische Fabrik Griesheim Elektron & Aluminium und Magnesium Fabrik	Almanya	Bunsen's Hücresi temel alınarak seri magnezyum üretimi

2.2. Magnezyum Cevherleri, Cevherlerin Özellikleri ve Rezervleri

Yer kabuğunda rastlama sıklığı yüksek olan magnezyum doğada serbest halde bulunmamaktadır. Yapısında %20 den fazla magnezyum içeren 80'den fazla mineral çeşidi vardır. Magnezyum üretiminde bunlardan manyezit, dolomit, brüsit, karnalit ve olivin gibi cevherlerin yanı sıra tuz gölleri, serpantin içeren atıklar ve asbest üretim atıkları hammadde olarak kullanılabilir. Bu minerallerin kimyasal formülleri ve magnezyum içerikleri çizelge 2.2' de verilmiştir.[3]

Başta Kieserit, Kainit, Polihalit olmak üzere bünyesinde Mg bulunan bazı magnezyum içeren bileşikler eaporit yatakları içerisinde bulunurlar ve üretiminde yan ürün olarak "Solution Mining" yöntemi ile sondaj eriyiklerinden edilebilirler. Bu tür buharlaşabilen (evaporitik) mineraller genelde magnezyum eldesinde kullanılır.[9]

Magnezyum ve magnezyum bileşiklerin üretiminde yaygın olarak manyezit kullanılır. Deniz suyundan MgO ve sonrada MgCl₂ elde ederken dolomit katılır. Forsterit üretiminde olivin kullanılır.[9]

MgO eldesi için evaporitik mineraller de kullanılır. Günümüzde deniz ve göl sularından da metalik magnezyum üretecek prosesler geliştirilmiştir.[10]

Çizelge 2.2. Magnezyum cevherleri ve içerdikleri Mg yüzdeleri.[3]

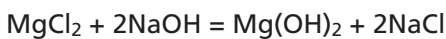
Mineral Adı	Kimyasal formül	Magnezyum İçeriği(%)
Brusit	Mg(OH) ₂	41,7
Manyezit	MgCO ₃	28,8
Serpantin	3MgO.2SiO ₂ .2H ₂ O	26,3
Dolomit	MgCO ₃ .CaCO ₃	13,2
Karnallit	KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O	8,8
Göl Salamura	MgCl ₂ .MgSO ₄	0,8
Deniz Suyu	MgCl ₂ .MgSO ₄	0,14

2.2.1. Olivin Cevheri

Teorik olarak olarak % 23,4 MgO içeren Magnezya (MgO) eldesinden ziyade Forsterit (2MgO.SiO₂) üretiminde kullanılır. İhtivası (Mg₂SiO₄) ve Fayalit (Fe₂SiO₄) olup rengi zeytin yeşili olduğundan adı İngilizcede zeytinden (olive) gelmektedir. Mg/Fe oranı 16 arasındadır. Cevherin içeriği % 43-49 MgO ve % 24-43 SiO₂ arasında değişmektedir.[9]

2.2.2. Brusit Cevheri

Brusit bir magnezyum hidroksit olup % 69,1 MgO içerir. Magnezyum hidroksit, magnezyum tuzları ile NaOH çözeltilerinden meydana gelir.



Magnezyum klorür ve sodyum hidroksit reaksiyonuyla elde edilir. Nem emme özelliği olan magnezyum klorür suyla kaynatılırsa HCl gazı çıkar ve $Mg(OH)_2$ kalır. İşletilmesi pek ekonomik değildir bu sebepten nadiren işletilir.[9]

2.2.3. Karnalit Cevheri

Karnalit magnezyum üretiminde cevher olarak kullanılan potasyum içeren bir bileşiktir. Karnalitteki magnezyum yüzdesi %8,75'tir. Konsantre edilmiş ve sürekli kaynatılan deniz suyunun olduğu göletlerden üretilir. Karnalit oluşumu için özel hava şartları ile etkili ve sürekli kaynatma gereklidir. Ek olarak bileşiğin oluştuğu sahanın özel bir şekli olmalıdır. Bu Türün tipik özellikleri karnalitin kristal hale girmeden büyük kütleler halinde yer aldığı ölüdenizde bulunur. Karnalit hafif olup öz kütlesi 1,6 gr/cm³'tür.[10]

Endüstriyel üretim açısından karnalit çevre dostudur. Deniz suyundan karnalit üretiminde çökelmeyi sağlamak için genelde güneş enerjisi kullanılır. Karnalit en çok bulunduğu ülkeler şöyledir: Meksika, ABD, Almanya, Rusya, Çin ve İsrail.[10]

2.2.4. Serpantin Cevheri (3MgO.2SiO₂.2H₂O)

Birbirine yakın kimyasal özellikleri ama farklı yapıdaki silika minerallerinin birleşiminden oluşur. Magnezyum oranı % 26,33'tür. Bu mineral grubu magnezyumca zengin minerallerden genelde de yeşilimsi magnezyum hidroksit silikatından üretilir. Serpantin içindeki minerallerden en çok bilineni $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$ formülüne sahip krisotildir (chrysotil). Serpantin içindeki mineraller genelde amyant fiberlerinden oluştuğu için amyant üretiminde kullanılır ve bu amyantlar bina ve evlerde yalıtımda kullanılır. Serpantin en çok İtalya, Rusya ve Kanada'da bulunur. Serpantin amyant üretim proseslerinden elde edilir.[10]

2.2.5. Deniz Suyu

Magnezyum iyonları deniz suyunda en çok bulunan 3. İyondur. Denizden denize iyon konsantrasyonu farklılık gösterir. Magnezyumun oluşturduğu karbonatlı ve hidroksitli bileşiklerin suda çözünürlüğü azdır ve bu yüzden mercan kayalarının oluşmasında rol oynarlar. Ayrıca yüksek oranda karbon biriktirip bunları atmosfere vermemesi ekolojik açıdan önemlidir. Bu tuzların düşük çözünürlüğü $Ca(OH)_2$ gibi çöktürücüler vasıtasıyla deniz suyundan magnezyum eldesinde kullanılır.[10]

2.2.6. Manyezit Cevheri

Formülü ; $MgCO_3$, sertlik; 3,4-4,5 (Mohr Skalası), özgül ağırlık:2,6-3,1 gr/cm³. Beyaz, sarı, gri, kahverengi renkli bir cevherdir. Tabiatta Kriptokristalin (jel/amorf) ve Kristalen (iri kristalli) olarak bulunur. Manyezit ısıtılınca CO₂'yi kaybetmektedir (dekompoze olma). Manyezit eğer 700-10000C arasında ısıtılırsa kostik kalsine manyezit elde edilir. Eğer 1450-1750 °C arasına çıkarılırsa sert sinter manyezit, 1700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ısıtılırsa çakmaktaşına benzer, yoğun ve ergimiş MgO (saf manyezit) elde edilir. Bu manyezitin özgül ağırlığı 3,65 gr/cm³'tür.[8]

Manyezit en önemli MgO kaynağıdır. Manyezit karbonatlı bir mineral ve doğada sık rastlanan minerallerden biridir fakat içerdiği emprütelerin %0,1 aşması durumunda ekonomik olarak

değerlendirilmesi pek mümkün olmamaktadır. Ülkemiz dünyadaki en kaliteli manyezitlere sahiptir.[8]

2.2.7. Dolomit cevheri

Kalsiyum ve magnezyum içeren bir tür karbonat olup % 45,65 MgCO₃ içerse de aslında bu oran % 10 ile % 40 arasında değişmektedir. Dolomitten MgO elde etmek için önce kalsiyumu ayırmak gerekmektedir.

Bu yöntem bugün bugün için dolomit Mg endüstrisinde daha çok deniz suyundan magnezya (MgO) eldesinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.[9]

2.2.7.1. Dolomit Cevherinin Genel Özellikleri

Bileşimi CaMg(CO₃)₂ olan ve bir çift karbon bileşiği olan dolomitin kalsitten ayrı özellikte bir mineral olduğu ilk defa Fransız Jeolog Dolomiev Syluoin tarafından belirlenmiştir (1750-1801).

Bir kalsiyum-magnezyum karbonattır. Teorik olarak % 45,65 MgCO₃ içerir. Pratikte bu oran % 10 ile % 40 arasında değişmektedir.

Dolomit, kireçtaşlarından CaO'un yerini kısmen veya tamamen MgO'un alması ile oluşur. Bu yüzden bileşimi açısından kireçtaşları ile ilişkili olup yanarda ve düşeyde daima kireçtaşları ile geçişlidir.

Bünyedeki kalsit ve dolomit oranlarına göre bazı araştırmacılar tarafından aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

% 10 dan az kalsit, % 90 dan fazla dolomit Dolomit

% 50-10 kalsit, % 50-90 dolomit Kalkerli Dolomit

% 90-50 kalsit, % 10-50 dolomit Dolomitik Kireçtaşı

% 95-90 kalsit, % 5-10 dolomit Magnezyumlu Kireçtaşı

% 95 den fazla kalsit, % 5 den az dolomit Kireçtaşı

Görüldüğü gibi kireçtaşı ve dolomit olarak kayaç türü ayırımı yapılmasında ve geçiş kayalarının tespitinde kayacın içerdiği kalsit ve dolomit minerallerinin miktarı asıl rolü üstlenmektedir.

Dolomitin özgül ağırlığı, MgO oranına bağlı olarak 2,71 ile 2,87; sertliği ise Mohr skalasına göre 3,5-4 arasındadır. Ticari saflıktaki dolomitin ergime noktası 1924-2495 °C arasında değişmektedir. İhtiva ettiği organik malzeme miktarı arttıkça koyulaşmakla beraber genellikle pembe, kirli beyaz, beyaz-gri, siyah ve kahve renklidir. Romboedrik sistemde kristallenen dolomit % 3,4 CaO, % 21,8 MgO ve % 47,8 CO₂ içerir. Empürite olarak silikat, feldspat ve opak mineraller içerebilir.

Ticari anlamda dolomitin türleri için çeşitli sıcaklık derecelerinde işlemler yapılır. Kalsinasyon işlemi uygulanmamış dolomite "Ham dolomit", 1100 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuş dolomite "Kalsine dolomit" 1850-1950 °C arasında ısıl işleme tabi tutulması ile elde edilen ürüne de "Sinter dolomit" ismi verilmektedir.

Dolomitin 1650 °C civarında demir oksitle birlikte yakılması ile elde edilen ürün ise Dead-burned dolomit olarak isimlendirilmektedir.[8]

Dolomitten MgO elde etmek için önce Ca ayrılmakta (yani manyezit bileşenleri elde edilmekte) daha sonra ise MgO elde edilmektedir. Bu metot ilk olarak 1913'de ABD'de kullanılmıştır. Ancak bugün için dolomit Mg endüstrisinde daha çok deniz suyundan magnezya (MgO) eldesinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Fransa, Belçika, Japonya, İngiltere ve ABD'de).[5]

2.2.7.2. Dolomit Cevherinin Rezervleri

Sedimanter kayaçlar yeryüzünün yaklaşık % 75'ini kaplamaktadır. Böylesine geniş bir yayılım gösteren sedimanter kayaç grubunun ne kadarını karbonat kayaçların oluşturduğu bilinmemektedir. Bunun yanında karbonat kayaçların oluşumunun Prekambrien'den başlayıp günümüze kadar devam ettiği düşünülecek olursa bu tip kayaçların, dolayısıyla dolomit mevcudiyetinin çok büyük boyutlarda olduğu ortaya çıkmaktadır. Nitekim dünyada pek çok ülkede dolomit rezervi bulunduğu bilinmesine rağmen rakamsal bir değere ulaşamamıştır.[8]

2.2.7.2.1. Dünya Dolomit Cevheri Rezervleri

Dolomitin dünyadaki yıllık üretimi 100 milyon tonun üzerindedir. Üretimin talebe göre ayarlandığı göz önüne alınacak olursa tüketiminde bu miktar civarında olmasını kabul etmek gerekmektedir. Dolomitin dünya genelindeki üretim değeri miktara bağlı olarak ülkeden ülkeye değişmektedir.[8]

2.2.7.2.2. Türkiye Dolomit Cevheri Rezervleri

Ülkemizde dolomit coğrafi olarak oldukça geniş bir yayılım göstermektedir. Buna rağmen dolomit etütleri devam ettirildiği sürece ortaya daha çok sayıda dolomit yataklarının çıkacağı da açıktır. En azından mevcut yataklar ülke ihtiyacını uzun yıllar rahatlıkla karşılayabilecek durumdadır. Günümüzde üretim yapılan veya yapılmayan değişik büyüklükte birçok dolomit yatağı mevcuttur.[8]

Dolomit Türkiye'de Kambrien'den Tersiyer'e kadar oldukça uzun bir yaş aralığında bulunur. Hemen hemen her yörede az veya çok miktarda dolomit zuhuruna rastlamak mümkündür. Dolomit, kireçtaşlarında kalsiyumun yerini kısmen Mg'un alması ile oluşur. Bu yüzden bu iki kayaç grubu daima bir arada buldukları gibi birinden diğerine de kolaylıkla geçiş gösterirler.

İyi bir dolomitte MgO miktarı % 20 civarında olmaktadır. Türkiye'de bulunan dolomitler sanayide kullanılabilir nitelikte olup genellikle demir içerikleri düşüktür.[8]

Bölge	MgO (%)	Rezerv (x10 ³ Ton)
Kırkırelı - Derelı	18 - 21	10920 (Görünür + Muhtemel)
Malatya - Hekimhan - Zorbehan	20 - 21	122 (Görünür)
Zonguldak - Alaplı - Ormanlı	16 - 20	393 (Muhtemel)
Zonguldak - Eflanı		95 (Görünür + Muhtemel)
Zonguldak - Devrek		20 (Görünür + Muhtemel)
Marmara Adası	20 - 21	40 (Görünür + Muhtemel)
Hatay - Harbiye	19	880 (Görünür + Muhtemel)
Konya - Yunak - Kocayazı		10 (Muhtemel)
İzmir - Karaburun - Çeşme	20 - 21	684000 (Görünür + Muhtemel)
İzmir - Torbalı - Cumaovası	17 - 21	7919 (Görünür + Muhtemel)
Antalya - Akseki	19 - 20	500 (Görünür + Muhtemel)
İstanbul - Şile		9932 (Görünür + Muhtemel)
Kocaeli - Gebze		621455 (Görünür + Muhtemel)
Çankırı - Eskipazar - Sofular	18 - 21	236520 (Görünür + Muhtemel)
Bartın - Kurucaşile	15 - 21	335000 (Görünür + Muhtemel)
Hatay - Payas	20	24500
Antalya (Komdullak)		50000
Aydın - Karataş		200000
Bursa - Köybaşı		5000
Eskişehir - Kaşhöyük		3000
Gümüşhane - Spelea Deresi		1000000
Zonguldak - Balıkısık		4000

Şekil 2.1. Türkiye dolomit yatakları ve rezervleri [11]

2.2.7.3. Dolomit Cevherinin Endüstriyel Kullanım Alanları

Fiziksel ve kimyasal yapısına bağlı olarak dolomitin 30'dan fazla kullanım alanı vardır. Fiziksel nitelikleri itibariyle dolomit özellikle yol inşaatlarında (karayolu, demiryolu) ve beton yapımında kullanılmaktadır. Kimyasal niteliklerinden istifade söz konusu olduğunda ise çok daha geniş bir kullanım alanı ortaya çıkmaktadır.

İçerdiği MgO'den dolayı dolomit ziraatta (gübre yapımında, toprak ıslahında), tuğla, çimento, dolomitik sönmemiş kireç, cam, soda sanayinde kullanılmaktadır. Başta boya olmak üzere kimya sanayinde de dolgu maddesi olarak önemli bir hammaddedir.

Ayrıca filtrasyon işlemleri alkali ve ferrosilisyum imali ve gene kimya sanayinde beyazlatıcı olarak önemli bir kullanım alanı vardır fakat asıl önemli tüketim alanı Demir-Çelik sanayidir.

Bu sektörde asıl olarak refrakter malzeme imalinde ve cüruf yapıcı flaks olarak kullanılmaktadır.

Son zamanlarda refrakter olarak yüksek fırınların astarlanmasında ateşe dayanıklı tuğla yapım sırasında manyezitin yerini dolomit almış bulunmaktadır. Yurtiçinde ise refrakter malzeme olarak dolomit ilk olarak 1954 yılında T.D.Ç. İşletmelerinde kullanılmıştır. Günümüzde ise bu maksatla bazik usulle çalışan bütün dökümhanelerde kullanılmaktadır.

Demir-Çelik sanayinde flaks olarak kullanıldığında cüruf yapıcı özelliğinin yanında başta kükürt olmak üzere istenmeyen empüritelerin cürufa geçmesini temin etmesi ile çok önemli bir hammadde özelliğindedir.[8]

2.2.7.4. Dolomit Cevherinin Üretim Yöntemi

Dolomit üretimi genelde basamaklı açık işletme yöntemi ile yapılmaktadır. Bu yöntemde; hazırlanan işletme projelerine uygun olarak basamaklar oluşturulmaktadır. Gerek basamakların oluşturulmasında gerek üretim esnasında patlayıcı, dozer, kamyon gibi herhangi bir açık işletmede kullanılan donanım kullanılmaktadır.[8]

2.3. MAGNEZYUM METALİNİN ÖZELLİKLERİ

Gümüş- beyaz renkli, Mg sembolü ile gösterilen magnezyum en hafif metalik mühendislik malzemesi olarak kabul edilmektedir. Magnezyumun yoğunluğu alüminyuma göre %33, demir ve çeliğe göre %75 daha düşüktür.[11] Magnezyum periyodik tablonun 2A grubunda yer alan toprak alkali bir elementtir ve diğer 2A Grubu elementleri gibi magnezyumun da, valans elektron sayısı 2'dir.

Magnezyum açıkta bırakıldığında, yüzeyinde kısa sürede mat renkli ince bir oksit tabaka oluşur.

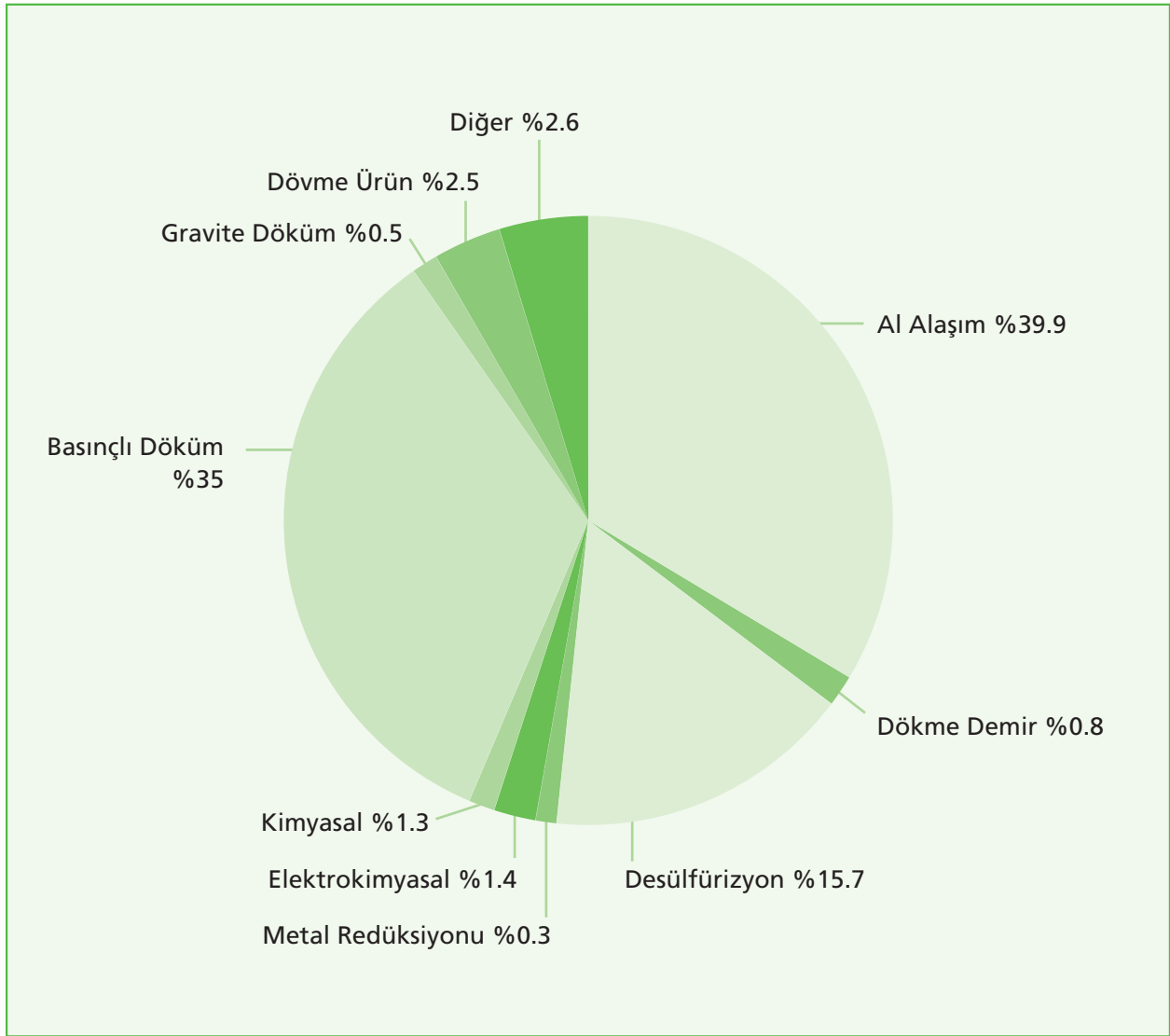
Eğer 500°C'nin üstüne ısıtılırsa parlak bir alevle yanarak MgO (magnezya)'ya dönüşür. Bu özelliğinden dolayı fotoğrafçılıkta kullanılır. Yanışındaki şiddet, magnezyumu dikkatle işlem görmesi gereken metaller sınıfına sokar. Magnezyum mühendislik malzemesi olarak genellikle saf halde bir kullanılmaz. Çünkü saf haldeki magnezyumun sertlik değeri düşüktür. Bu yüzden magnezyum alaşımlanarak kullanılır [15].

Simgesi	Mg
Atom Numarası	12
Atom Ağırlığı	24.312
Yoğunluğu	1.738 gr/cm ³
Erime Sıcaklığı	650 °C
Kaynama Noktası	1107 °C
Kristal Yapısı	Hegzagonal sıkı paket
Yanma Isısı	25020 kJ.kg ⁻¹
Alev Sıcaklığı	2880 °C
Elektrik İletkenliği	22.2 m/ohm.K
Birinci İyonlaşma Enerjisi	735.68 J/mol
Termal İletkenlik	154 W/m.K (27 °C'de)
Termal İletkenlik	78 W/m.K (650 °C Sıvı fazda)
Özgül Isı Kapasitesi	1047 K/kg.K
Ergime Isısı	368 kJ.kg ⁻¹
Buharlaşma Isısı	5272 kJ.kg ⁻¹
Özgül Isı	1025 J.K ⁻¹ .kg ⁻¹
Sertlik	30 - 47 HB
Valans Durumu	Mg ⁺
Viskozite	1,25 cp 650 °C'de
Elastisite Modülü	44.5 10 ³ N/mm.mm

Şekil 2.2. Saf magnezyumun fiziksel özellikleri [44]

BÖLÜM 3**MAGNEZYUM METALİNİN KULLANIM ALANLARI**

Magnezyum en hafif yapı malzemesidir. Magnezyumun en fazla tüketildiği sektör alüminyum sanayidir. Magnezyum alüminyum alaşımlarında mukavemet ve korozyon arttırıcı etkiye sahiptir. Magnezyum bunun dışında basınçlı döküm sanayinin önemli bir malzemesidir, ayrıca demir-çelik sanayinde kükürt giderici ve olarak kullanılabilir. Ayrıca küresel grafitli dökme demir yapımında küreselleştirici olarak kullanılmaktadır. Şekil 3.1'de magnezyum metalinin kullanıldığı sektörler görülmektedir.[5]



Şekil 3.1. Magnezyumun kullanım alanları [5]

3.1. Alüminyum Alaşımlarında Magnezyum Kullanımı

Alüminyum-magnezyum alaşımları iyi korozyon direncine sahiptir, ancak gerilmeli korozyona ve doğal yaşlanma sertleşmesine duyarlıdırlar. Sıvı halde magnezyum oksidasyona çok eğilimli olup bu problemin çözümü için özel işlemler gerekmektedir. Magnezyumun kullanıldığı alüminyum alaşımları 5XXX ve 6XXX alaşımlarıdır.

5XXX(Al-Mg alaşımları) : Esas alaşım elementi magnezyumdur. Magnezyum oranı arttıkça sertlik ve mukavemet artar fakat süneklik azalır. Denizel korozyona karşı direnci yüksek olduğundan, bu ortamda çalışacak yapıların imalatında kullanılmaktadır.

6XXX (Al-Mg-Si alaşımları) : Esas alaşım elementleri magnezyum ve silisyumdur. Şekillendirilme kabiliyeti yüksek olan bu alaşımlar özellikle ekstrüzyon ile üretilen parçaların imalatında sıklıkla kullanılır.[20]

3.2. Basınçlı Dökümde Magnezyum Kullanımı

Daha çok hafifliğin istendiği yerlerde kullanılır. Kullanım alanları olarak portatif yazı makinesi, büro makinelerinin muhafaza ve gövdeleri, fotoğraf makineleri, optik aletler, portatif aletler, cep telefonu ve laptop kasaları, jant, otomobil vites kutusu sayılabilir. Bunların yanı sıra tekstil sanayi parçaları ile küçük taşıma ve paketleme makineleri parçaları basınçlı döküm yoluyla magnezyumdan üretilmektedir

3.3. Magnezyumun Diğer Kullanım Alanları

Magnezyumun tercih edilme nedeni, yoğunluğunun az olması ve alaşımlara kattığı özellikleridir. Tek başına magnezyumun mekanik özellikleri sınırlıdır. Ancak, bazı metallerle, özellikle alüminyum, çinko ve manganla alaşımlandığında, mekanik özellikler artış gösterir.

Bazen özel nedenlerle, kalsiyum, zirkonyum, kadmiyum, gümüş, silisyum, berilyum, lityum, toryum ve kalayla da magnezyum alaşımları yapılmıştır.[19]

Ekonomik ve çevre dostu kükürt giderme ayıraçlarının içinde magnezyum başlıca bir ayıraç haline gelmiştir.Bu arada, uygulama metadları o kadar rafine hale gelmiştir ki profesyonel prosesler sülfür seviyelerini %0,02'ye indirebilmektedir.Magnezyum içeren desülfürizasyon ayıraçlar ürünlerinin üretim miktarı 1985'teki 100 tondan bugün 5000 ton/yıla çıkmıştır.[23]

Galvanik anotlar arasında elektrot potansiyeli en yüksek olan magnezyum anotlar, genellikle zemin rezistivitesinin 3000 ohm.cm den (yüksek potansiyelli Mg anotlarda 5000 ohm.cm) daha düşük olan zemin, tatlı su, deniz suyu gibi ortamlardaki metalik yapıların korozyona karşı katodik korumasında kullanılırlar.[24]

Tanecik boyutu ve yüzey başlıca fiziksel kontrol parametreleridir.Modern teknolojinin yardımıyla magnezyum, amaçlanan kullanıma tam olarak adapte edilebilir.[23]

Doğal bir mineral olarak magnezyum insanlar, hayvanlar ve bitkiler için çok gereklidir. Magnezyum, 1912'den beri Nobel Ödülü verilen Grignard ayırıcı prosesi ile organometalik kimyada kullanılır. Saf magnezyum ile haloalkan veya halojenize aromatik bileşenleri arasındaki reaksiyonlar organik magnezyum bileşenlerinin Grignard ayıraçları olarak izole edilmelerini sağlar.

Grignard ayıraçlarının üretimindeki reaksiyonların kinetik süreçleri açısından, bir magnezyum atomunun bir karbon-halojen bağına sokulması gerekir.[23]

Doğal uranyumun yakıt olarak kullanımında, nötronları, onları emmeyecek maddeler ile bir reaktörde depolamak gereklidir. Magnezyum'un nükleer enerji endüstrisinde diğer metallere göre avantajları şunlardır:

- Nötronları absorblamaya az eğilimli olması,
- Uranyumla alaşım oluşturmaması,
- Planlanan en yüksek servis sıcaklığına kadar karbon dioksit'e yeterli dayanıklılığı,
- İyi sıcaklık iletimi.[26]

Elektronik birimlerde magnezyum bileşikleri geniş çapta kullanılır. Radar izleme tablolarında, antenlerde, güç devrelerinde, teyp bantlarının makaralarında, plaklarda, el telsizlerinde ve bunun gibi yapılarda magnezyumdan yararlanır. Özgül ağırlığının düşük olması, magnezyumun bileşiklerinden el tipi kullanımlara ve spor gereçlerinde uygulanmasını cazip kılmıştır.

3.4. DÜNYA MAGNEZYUM ÜRETİMİ

Dünya birincil magnezyum üretimi ve üretim yöntemleri ile kapasitelerinin dağılımı Çizelge 3.1'den görülmektedir. [3]

Çizelge 3.1. Dünya Birincil Magnezyum Üretimi (2001)

Ülke veya Firma	Yöntem ve Hammadde	Kapasite (t/yıl)
Brezilya Rima Ind. S/A (Brasmag)	Silikotermik (Dolomit)	12000
Kanada Timminco Metals Ltd. Magnola Metallurgy Inc. Norsk Hydro A/S	Silikotermik (Dolomit) Elektrolitik (Asbest) Elektrolitik (Manyezit)	9000 63000 5300
Çin	Elektrolitik (Manyezit) Silikotermik (Dolomit)	12000 121600
Fransa Sofrem (Pechinery)	Silikotermik (Dolomit)	17000
Hindistan Sothorn Magnesium and Chem. Ltd.	Silikotermik (Dolomit)	900
İsrail Dead Sea Works Ltd.	Elektrolitik (Karnallit)	27500
Kazakistan Ust-Kaminogorsk	Elektrolitik (Karnallit)	50000
Norveç Norsk Hydro A/S	Elektrolitik (Salamura)	35000
Rusya Solikamsk Mag. Works Avisma	Elektrolitik (Karnallit) Elektrolitik (Karnallit)	20000 55000
Sırbistan Magnohorm	Silikotermik (Dolomit)	5000
Ukrayna Kalush Zaporzhye Titanium and Mag. Co.	Elektrolitik (Karnallit) Elektrolitik (Karnallit)	15000 45000
A.B.D. Magnesium Co. Of Africa (Magcorp) Northwest Alloys Inc.	Elektrolitik (Salamura) Silikotermik (Dolomit)	43000 40000
TOPLAM		626000

BÖLÜM 4

MAGNEZYUM ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Magnezyumun üretim yöntemlerini termal ve elektrolitik olmak üzere ikiye ayırabiliriz.

4.1. Elektrolitik Yöntemlerle Magnezyum Üretimi

Magnezyumun cevherden üretimi, elektrolitik yöntem ve termal yöntemler olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Elektrolitik yöntemlerde magnezyum klorür veya türevi bir tuzdan elektroliz yapılarak magnezyum elde edilir.[10]

4.1.1. Elektroliz ve Elektrotla İlgili Genel Bilgiler

Magnezyum, ergimiş tuz elektrolizi ile elektrolitik olarak kazanılabilmektedir. Düşük sıcaklıkta çalışmak ve çalışma sıcaklıklarında yeterli elektrolit iletkenliğini elde etmek için klorlu tuzlardan ($MgCl_2$, $CaCl_2$, KCl , $NaCl$) oluşan bir elektrolit kullanılır. $MgCl_2$ 'ün elektroliz reaksiyonu, 700-800 °C'de ergiyik haldeki magnezyumun, alkali klorürler ile reaksiyona sokulmasıyla gerçekleşir. Ana reaksiyon şöyledir:



Bu reaksiyon ile magnezyum klorür, magnezyum ve klor gazına ayrışır. Elektroliz reaksiyonunda (%10 $MgCl_2$ ve 1000K koşulları altında) 520,9 KJ/mol magnezyum oluşum enerjisi harcanır, entalpi 597,3 KJ/mol'dür. Faraday kanununa göre 1saatte 1 amperlik akımla $4,534 \times 10^{-4}$ kg magnezyum üretilmesi gerekmektedir.

Bu şartlar altında enerji tüketimi 6,8 kWh/kg'dır. Endüstriyel hücrelerde enerji tüketimi 10-20 kWh/kg derecesine kadar çıkmakta ve sisteme verilen enerjinin %40-65 arasındaki oranlarda ısıya dönüşmektedir. Bunun sebebi elektrolit direnci ve magnezyum ile klorürün reaksiyon vermesidir. Bu ısı üretimi, elektrotlardaki ve hücre yüzeyindeki ısı kayıplarının telafisi için gereklidir.

Teorik parçalanma voltajı 2,46 V olmasına rağmen, fazla voltaj ve üretim hızına bağlı olarak bu değer 7 Volta kadar çıkabilmektedir. Akım randımanı % 75-90 civarındadır. Enerji tüketimi 12-20 kWh/kg'dır. Enerji randımanı % 30-35 gibi düşük bir değere sahiptir.

Elektrolit, ya tuğla örülü veya çelik bir hazne içindedir. İki ayrı bölmede birbirini izole eden kaplamalar mevcuttur ve bu bölmelere suyla soğutulan grafit anotlar yerleştirilir. Katotlar anotlar paralel şekilde dizilir ve katot plakaların arkasında refrakterle örülmüş bir duvar vardır. Katot banyodaki su seviyesinden düşük bir seviyede tutulurlar. 1982'den beri yeni çok kutuplu hücre tasarımı kullanılmaktadır. Bu tasarımda katot ve anot yüzeyleri arasında elektrot konur. Bu hücre, 1 kg Kroll ergimiş yüksek saflıkta magnezyum üretimi için 9,5-10 kWh enerjiye ihtiyaç duymaktadır.

Elektrolit hücrelerdeki elektrot dağılımı, elektrolitin modeli-şekli ve reaksiyon ürünlerinin toplanması açısından farklılık gösterir. Çelik katotlar ve grafit anotlar açılı veya birbirlerine dik olarak yerleştirilirler. Elektrotlar tek kutuplu, çift kutuplu veya ikisinin bileşimi olabilir. Elektrotlarda 3-12 cm mesafeli delikleri olup yoğunluğu 2000-8000 A/Cm² arasında değişmektedir.

Elektrolizin başarılı olması için elektrolit-sıvı magnezyum faz ayrışmasının iyi olması önemlidir. Bunu

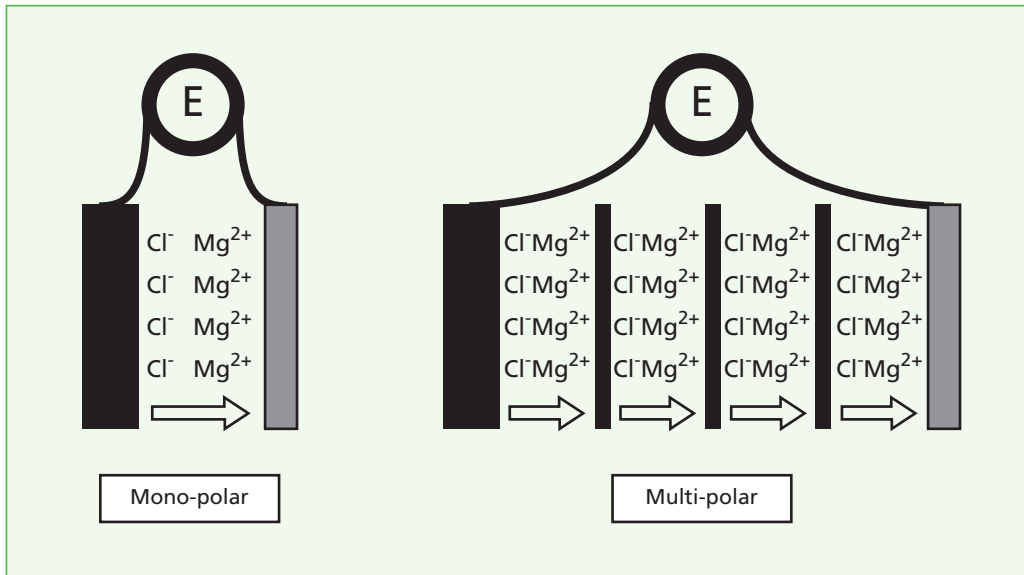
gerçekleştirmek için elektrolitin yoğunluğunu arttırıcı yönde katkıları yapılır. Bunlar CaCl_2 ve BaCl_2 'dür. Özellikle BaCl_2 elektrolit yoğunluğunu daha fazla arttırır ve iyi bir faz ayrışması yaratır. Elektroliz ile üretilen sıvı magnezyum, elektrolitten daha az yoğun olduğu için, elektroliz banyosunun yüzeyinde birikir.

Elektroliz yönteminde ayrılan klor ve magnezyumun tekrar birleşmesini önlemek amacıyla iki tür uygulama geliştirilmiştir. Bunlardan birincisi anot ve katot bölümünü ayıran seramik duvar kullanmaktır. İkincisi ise magnezyumdan daha az yoğunlukta bir elektrolit kullanarak magnezyumu hücrenin dibinden toplamaktır. İkinci yöntemde elektrolit sıvı magnezyumun üstünde yer aldığı için koruyucu bir tabaka görevi görmektedir. Bu tarz düşük yoğunluklu elektrolitleri elde etmek için kullanılan LiCl tuzu mevcuttur.

İkinci yöntemde düşük yoğunluklu elektrolitle çalışıldığı için sıcaklığı çok yükseltmeden yüksek akım yoğunlukları ile çalışmak mümkündür, fakat LiCl ün pahalı olması bu yöntemin uygulanmasını kısıtlamaktadır.[6-11]

4.1.2. Elektroliz Hücrelerinde Kullanılan Elektrot Tipleri

Elektroliz hücrelerinde mono-polar ve multi-polar olarak iki tip elektrot dizaynı vardır.



Şekil 4.1. Elektrot teknolojisi [14]

Mono-polar elektrotlarda, elektronlar anottan (grafitten yapılmıştır) katoda (metalden yapılmıştır) doğru akar. Multi-polar elektrotlarda genellikle grafitten imal edilmiş yaklaşık 3-5 anot bulunmaktadır. Multi-polar elektrotların önemi, her bir elektron defalarca kullanılır ve bundan dolayı multi-polar elektrotların voltajı daha yüksek olur.

Multi-polar elektrotların ana avantajı pahalı elektrik konnektörlerini koruması ve her bölümde daha fazla üretim yapılmasıdır. En önemli dezavantajları ise, sızıntıdan oluşan düşük akım verimi olup, bu daha yüksek voltajlarda çalışmayı gerektirmektedir.

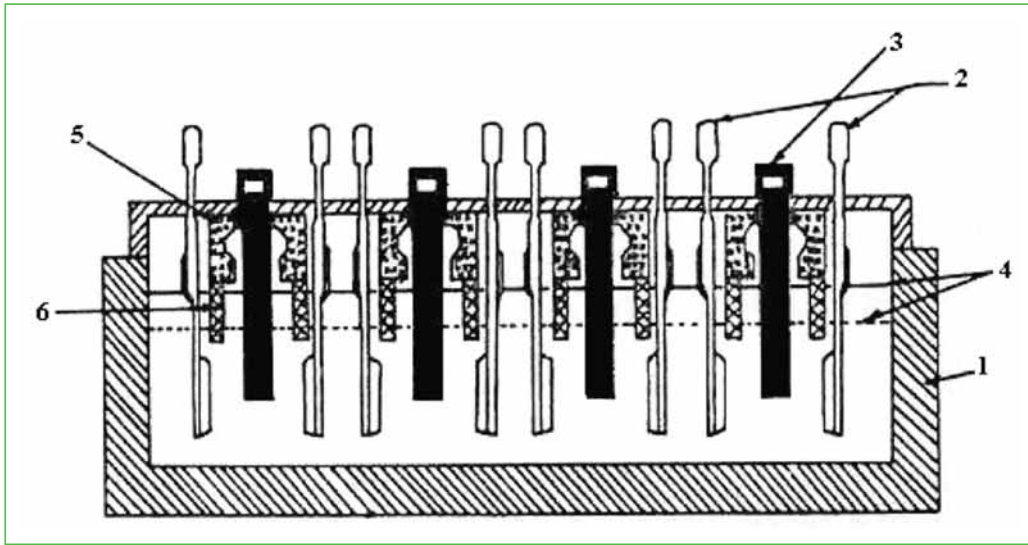
4.2. Elektrolitik Hücreler

Elektrolitik hücreler; I.G. Farben hücresi, Dow hücresi, Alcan hücresidir.

4.2.1. IG Farben Hücresi

IG Farben hücresinde Hücrelerin her birinde 4-5 anot bulunur. Anotların her biri 2 katodun arasında olacak şekilde elektroliz hücresi oluşturulur.

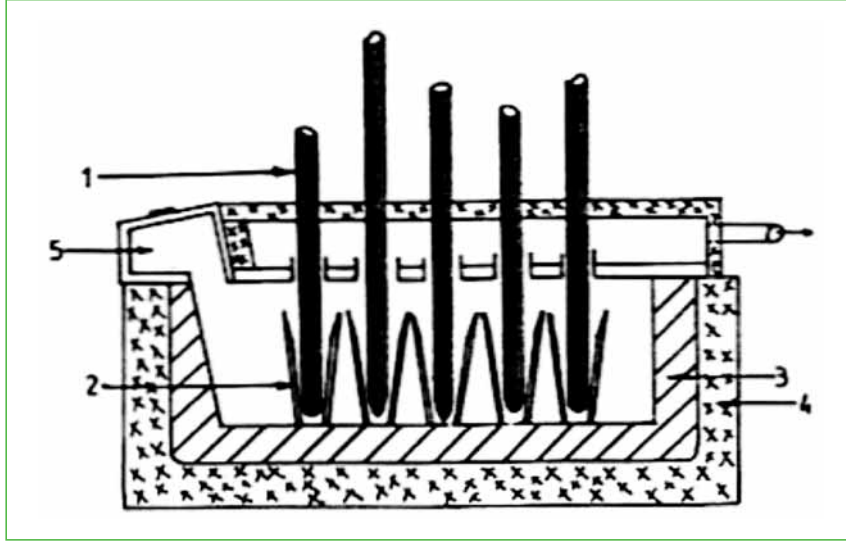
Elektroliz sırasında oluşan klor ile sıvı magnezyumun tekrar birleşmesinin önlemek için refrakter diyaframlar bulunur. Elektrolit sıvı magnezyumdan daha yoğundur. [11]



Şekil 4.2. I.G. Farben Elektroliz Hücresi, 1)Refrakter katmanı, 2) Çelik katot, 3) Grafit anot, 4) Alt ve üst elektrolit seviyeleri, 5) Anot kutusu, 6) Diyafram (refrakter) [11]

4.2.2. Dow Hücresi

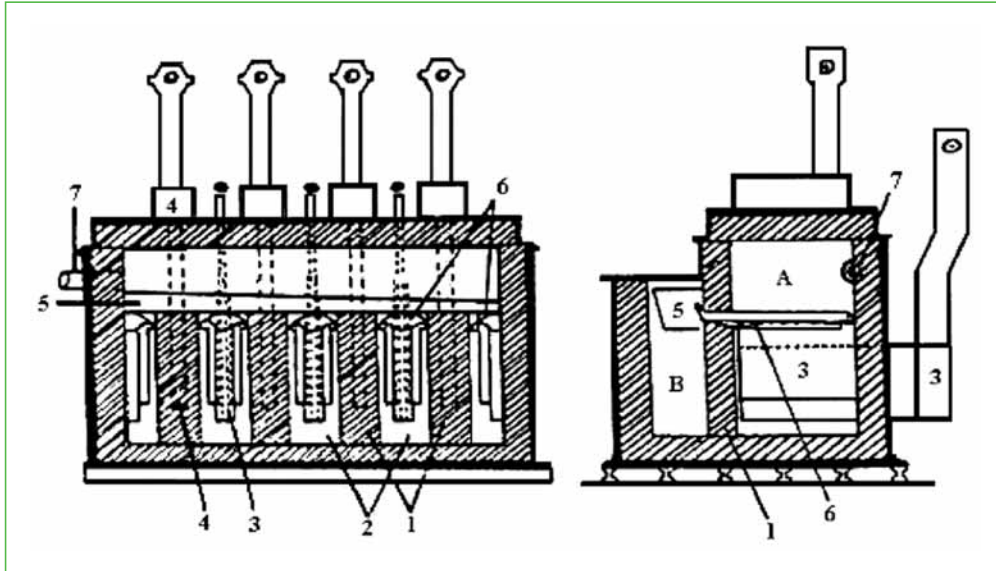
Dow hücreleri dışarıdan gaz ile ısıtılan çelik kasalı refrakter tuğlalardan oluşmaktadır. Konik Çelik katotlar tabana kaynak yöntemiyle yerleştirilmiştir. Yuvarlak grafit anotlar ise orta kısımda bulunur. Katot-anot arası mesafenin azdır ve böylece (aşırı ısınmaya yol açmadan) yüksek akımlarla çalışmaya imkân sağlamaktadır. [11]



Şekil 4.3. Dow hüresi, 1.Silindirik grafit anot, 2.Konik çelik katot, 3.Çelik kabuk, 4.Dış kabuk, 5.Magnezyum toplama yeri [11]

4.2.3 Alcan Hüresi

Kanada'da geliştirilen bu elektroliz hücresi 1961'den beri Japonya ve ABD'de kullanılıyor. Alcan Hüresi 670-700 0C gibi elektrolitin viskozitesini olduğu düşük sıcaklıklarda çalışır. Magnezyum klorürün parçalanması ile oluşan sıvı magnezyum elektroliz banyosunun yüzeyinden taşar ve ayrı bir yerde depolanmaktadır. Buradan sıvı magnezyum, ana metal toplama odasına gönderilir.[10]



Şekil 4.4. Alcan Elektroliz Hücresi 1)Refrakter katmanı, 2) Çelik katot, 3) Grafitanot, 4) Alt ve üst elektrolit seviyeleri, 5) Anot kutusu, 6) Diyafram (refrakter), 7) Magnezium toplama çıkışı [11]

Çizelge 4.1. Çeşitli elektroliz hücrelerinin karşılaştırılması. [11]

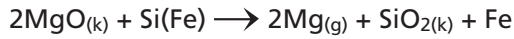
Hücre Tipi	Hücre Akımı (kA)	Akım Randımanı (%)	Voltaj (V)	Özgül Enerji Tüketimi (kWh/kg Mg)
Alcan	80	90-93	5,7-6	14
Dow	90	75-80	6-7	18-19
I. G.	150	80	5,5-7	15-18
Norsk Hydro	250-350	92-93	4,9	12-13

4.3. Termal Redüksiyon Yöntemleri ile Magnezyum üretimi

Termal redüksiyon ile magnezyum üretimi için silikotermik, alüminotermik, kalsiyum karpit ve karbotermik olmak üzere dört yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin esas alındığı magnetherm, pidgeon ve bolzano olmak üzere üç proses geliştirilmiştir.

4.3.1. Silikotermik Redüksiyon Yöntemi

Magnezyumun ticari olarak üretilmesinde temel yöntemdir. Bu yöntemin değişik sıcaklık ve basınçlardaki temel reaksiyonları aşağıda görülmektedir.[7]

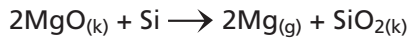


$$P = 1 \text{ at} ; T = 2,300 \text{ }^\circ\text{C} \text{ veya } P = 1 \text{ mm Hg} ; T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$$



$$P = 10 \text{ mm Hg} ; T = 1220 \text{ }^\circ\text{C}$$

Normal koşullar altında,

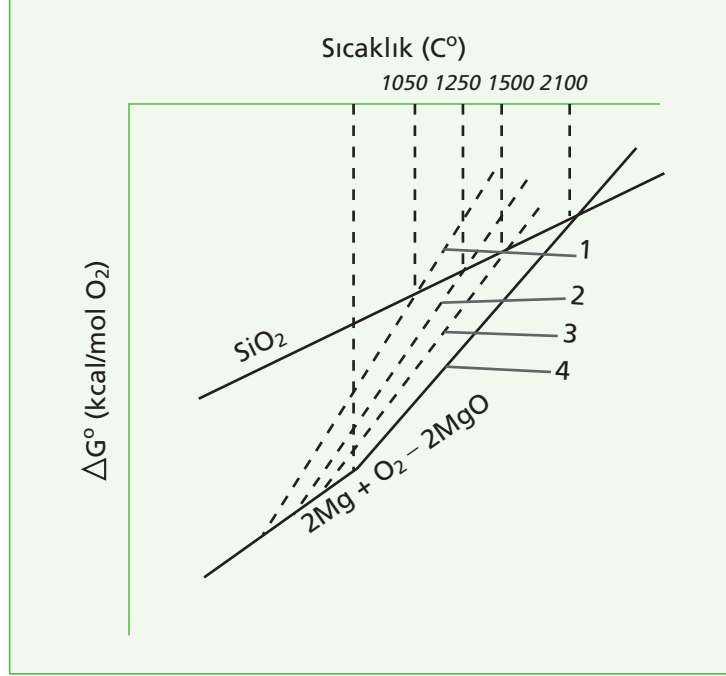


reaksiyonunun 1200 °C'de $\Delta G^\circ = +65 \text{ kcal'}$ dir. Bu sonuca göre silisyumun magnezyum oksidin redüklenmesi için çok az bir şans olduğu sunucuna varılabilir, fakat bu reaksiyona ilişkin fiili serbest enerji denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\frac{P_{\text{Mg}_{(g)}}^2 \cdot a_{\text{SiO}_{2(k)}}}{a_{\text{MgO}_{(k)}}^2 \cdot a_{\text{Si}_{(k)}}} \right]$$

P_{Mg} vakum uygulanarak düşürülebilir.

Standart şartlar dışına çıkılıp magnezyumun buhar basıncı 1 atm altına düşürülecek olursa denge oksijen parçalanma basıncı yükselir, yani MgO'in kararlılığı azalır. Bu durum aşağıdaki diyagramda görülmektedir.[36]



Şekil 4.5. Silikotermik redüksiyonla magnezyum üretiminde magnezyum buhar basıncı-sıcaklık ilişkileri.[36]

Magnezyum buhar basıncı azaldıkça eğri sola doğru yönelmektedir. Dolayısıyla $\Delta G^{\circ}_{\text{SiO}_2} / T$ fonksiyonu ile kesim noktası da sola yani daha düşük sıcaklıklara kayar. [13]

Bunun yanında ortamdaki CaO varlığı $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ortosilikat şeklinde cüruf oluşturarak silisyumun aktivitesini düşürmektedir. Temel cüruf aSiO_2 'nin aktivitesini 0.001'den düşük seviyelere indirebilmektedir. CaO'in SiO_2 'ye yüksek afinitesi nedeniyle MgO'in magnezyum silikat olarak kaybolma olasılığını da azaltmaktadır. Bu yüzden silisyumla redüksiyon yöntemlerinde kalsine dolomit kullanmak daha avantajlıdır.[12]

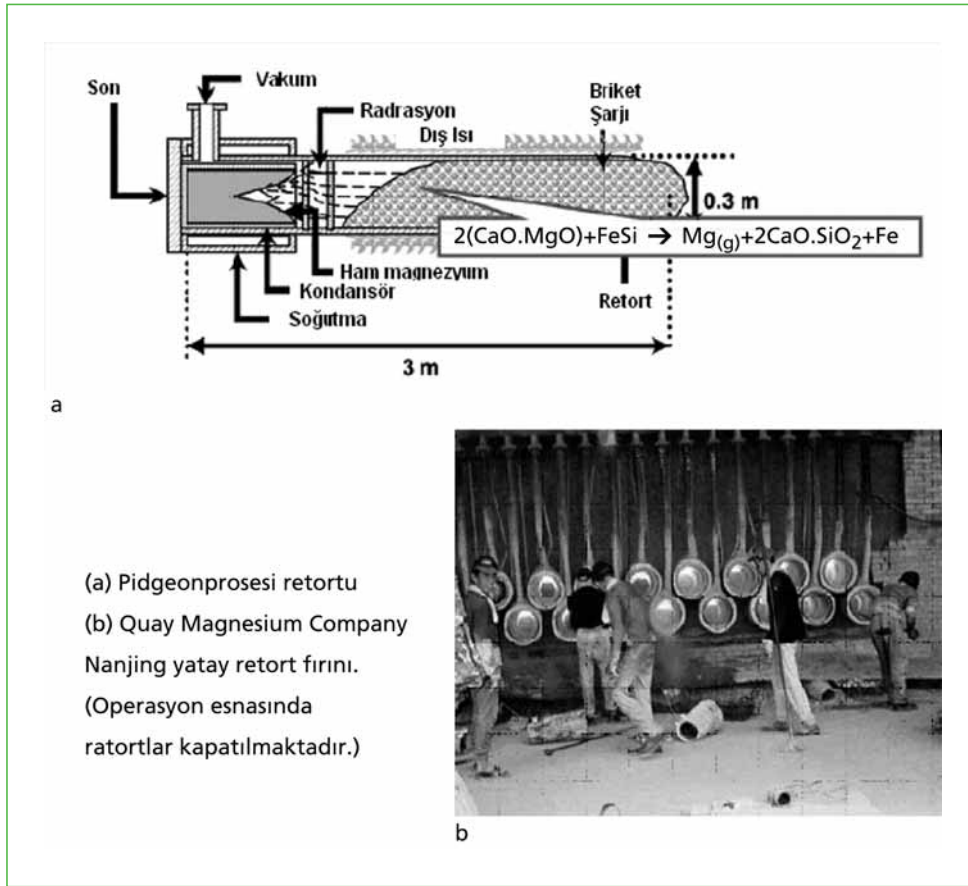
Ayrıca reaksiyon sonucu oluşan SiO_2 (asit oksit) ve MgO (bazik oksit) ile tepkime vererek bileşik yaparak reaksiyonu durdurur. Eğer ortamda CaO bulunursa, indirgeme reaksiyonu sonucu oluşan SiO_2 , kalsiyum silikat yapısını oluşturarak ortamdaki MgO'in magnezyuma indirmesini sağlar. [6]



$P = 1 \text{ at} ; T = 1700 \text{ } ^\circ\text{C}$ veya $P = 1 \text{ mm Hg} ; T = 1150\text{-}1200 \text{ } ^\circ\text{C}$

Günümüz silikotermik yöntemleri Pidgeon prosesi olarak bilinmektedir ve endirekt olarak ısıtılan retortlarda yapılmaktadır.

Aşağıda endüstriyel olarak uygulanan silikotermik yöntem olan Pidgeon proses işlemleri görülmektedir.



Şekil 4.6. PIDGEON Prosesi [37]

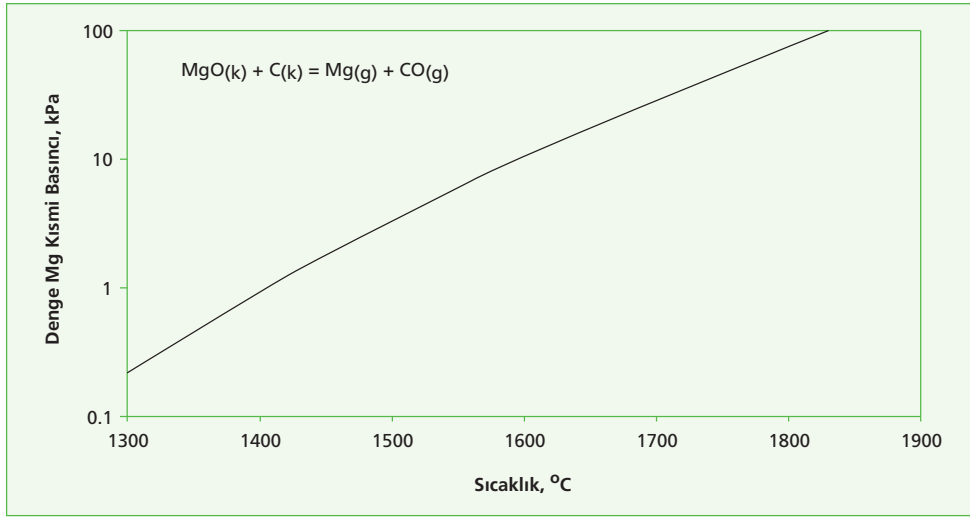
4.3.2 Karbotermik Redüksiyon yöntemi

Karbotermik prosesdeki temel prensip kok kömürünün silika ile değil de doğrudan MgO ile reaksiyona gireceği termodinamik noktayı bulmak ve silika ile MgO'yu reaksiyona sokarak (silikotermik yöntemde olduğu gibi) Mg gazını elde etmektir. Fakat pratikte kömür ile reaksiyon, magnezyum üretiminde ekonomik bir metot değildir. Asıl sorun bu reaksiyonun oluşması için gereken yüksek aktivasyon enerjisidir.[36]



Denkleme göre 1865 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda soldan sağa doğru ilerlemektedir. Reaksiyon ürünü olan magnezyum gaz halinde ($T_{\text{buharlaştırma, Mg}} = 1107 \text{ °C}$) elde edilir. Gaz halindeki ürünler sıcaklığın düşmesiyle birlikte MgO ve C oluşturmak için tekrar birbirleriyle reaksiyona girerler.

Magnezyumun CO₂ tarafından tekrar oksitlenmesini engellemek için, Mg buharı reaksiyon bölgesini terk ettikten sonra saniyede 10⁶ C hızla soğutulur. Böylece magnezyum toz halinde (% 50-60 Mg, % 20-30 MgO, geri kalan C) elde edilir. Soğutma işlemi, soğuk hidrojen gazı ile yapılmaktadır. MgO ve diğer empüritelerle (safsızlıklarla) birlikte magnezyumun ince toz halinde yoğunlaştırılmaktadır. Ürünün saflaştırılması vakum altında destilasyon ile yapılır.[27,32]

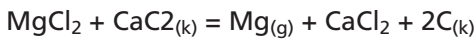
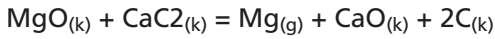


Şekil 4.7. Reaksiyon dengesi ile ilişkili magnezyum kısmi basıncı grafiği.

Karbotermik prosesinin en önemli teknik problemi; reaksiyon ürünlerinin yeniden birleşme riski, bundan kaçınmak için yeterli hızda nasıl soğutulacakları ve elde edilen ince tozla beraber kontrol edilebilmeleridir. Soğuk hidrojen akımıyla şok soğutmaya dayalı donanım ile bu teknik problemler aşılma çalışılmış ve ticari bakımdan karbotermik redüksiyonu uygulama alanına dahil edilmiştir. Yüksek soğuma hızı esnasında oluşan magnezyumun çok ince toz halinde ve havada çok kolay alev alabilen bir özelliğe sahip olması, daha sonraki işlemler bu magnezyumun kullanımını çok zor kılmaktadır.[27,32]

4.3.3. Karpit ile Redüksiyon yöntemi

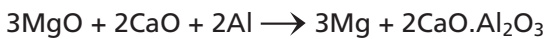
Bu yöntemde magnezyum klorür, magnezyum oksit ve magnezyum sülfat 1200- 1600 °C arasında metalik magnezyuma redüklenebilmektedir.



Magnezyum gaz fazında oluşurken, karbon ve kalsiyum oksit katı olarak reaksiyondan çıkar. Kalsiyum floridi (CaF_2) kullanılarak reaksiyonlar hızlandırılabilir. Bu yöntemin; bir ton Mg için üç ton $CaCl_2$ (kalsiyum karpit) gerektirmesi, $CaCl_2$ 'nin yüksek maliyeti, vakum gerektirmesi gibi dezavantajları vardır. Pidgeon yöntemine benzer retotlarla yapılır.[27]

4.3.4. Alüminotermik Yöntem

Bu proseste alüminyum redükleyici olarak kullanılır. Ana reaksiyonda önceden kalsine edilmiş dolomitin alüminyumla redüksiyonudur. Reaksiyon şu şekilde oluşur:



$$P = 1 \text{ atm } T=1300 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Termodinamik açıdan incelendiğinde alüminyum, magnezya veya kalsine dolomit redüksiyonu için

redükleyici madde olarak pek çok üstünlüğü vardır. Her ne kadar ekonomik açıdan magnezyum üretiminde redükleyici madde olarak alüminyum kullanımı pek tercih edilmese de alüminotermik proses modifiye edilerek kullanıma sokulmuştur. Bu süreçte, ilk olarak elektrik fırınında demir alüminyum alaşımı üretilmekte ve daha sonra bu alaşım daha sonra ikinci bir elektrik fırınında dolomit için redükleyici olarak kullanılmaktadır. İkinci fırın atmosfer basıncında Mg buharı oluşturmak için yeterli sıcaklıkta çalıştırılmakta ve elde edilen kalsiyum alüminat cürufu ortaya çıkmaktadır. Al ile magnezya veya dolomit redüksiyonunda oluşan katı reaksiyon ürünlerinin $MgAl_2O_4$ ve $12CaO_7Al_2O_3$ olduğu belirlenmiştir.[11]

Proses pek çok avantaja sahiptir çünkü sıcaklık, diğer termal proseslere nazaran düşüktür. Alüminyumun maliyetinin yüksek olmasından dolayı sadece Magnaterm prosesinde kısmen redükleyici olarak kullanılır. Bu proses zaten çok büyük alüminyum tesisi olan şirketlerde uygulanır. Bu şirketler genelde bu proses için alüminyum tozu veya alüminyum atığı üreten şirketlerdir. [7]

4.4. Uygulanan Prosesler

Uygulanan proseslerin ticari isimleri Magnetherm, Pidgeon ve Bolzano Prosesleridir.

4.4.1. Magnetherm Prosesi

Bu proses 1963 yılında Pechiney Electrométallurgie şirketinde bulundu ve halen şirketin Marignac-Fransa'daki tesisinde kullanılmaktadır. Bu proses ayrıca Japonya ve eski Yugoslavya'da kullanılmıştır. Proses günümüzde Brezilya, Fransa, Sırbistan ve A.B.D. de üretim, Güney Afrika da ise deneme amaçlı kullanılmaktadır.[5-11]

Bu proses Pidgeon prosesine çok benzemekle beraber, Pidgeon prosesinden temel farklılıkları vardır. Öncelikle hammadde karışımına kalsine boksit ilave edilir ve böylece cürufun ergime sıcaklığı düşürülebilmekte ve reaktör içeriği $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ de tutulabilmektedir. Pidgeon prosesindeki indirekt ısıtmaya göre daha etkili olan elektrik ark ısıtmasından yararlanmak da mümkündür.

Prosesin reaksiyonu: şu şekildedir:



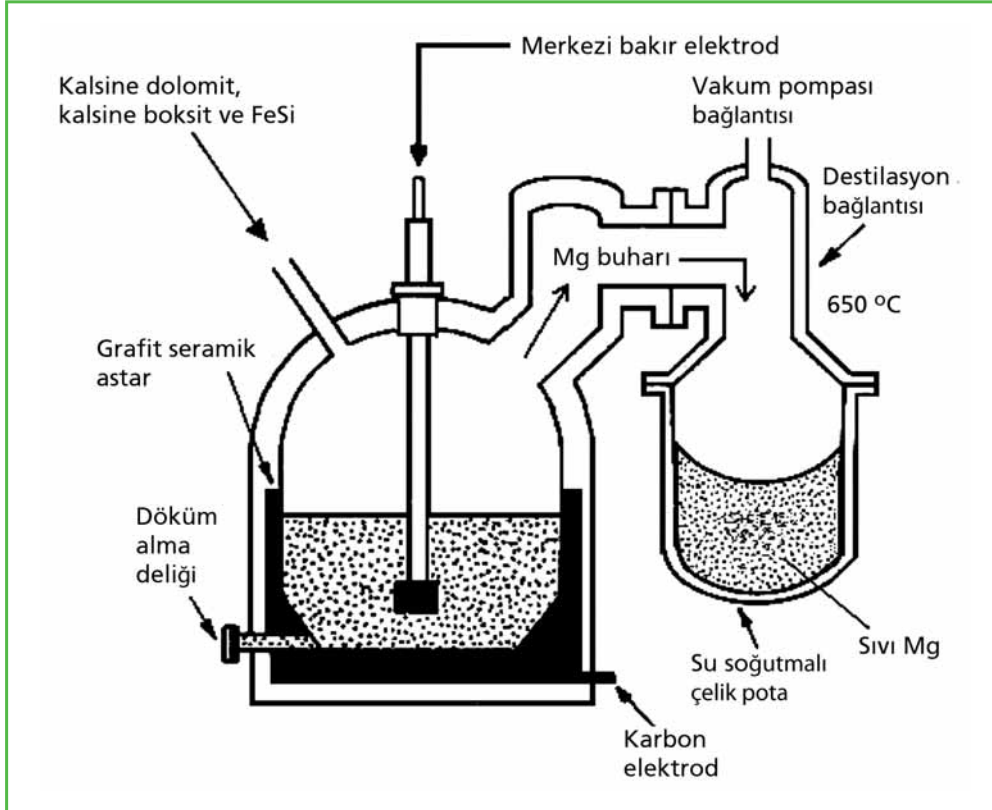
FeSi ve kalsine edilmiş dolomit reaksiyonu sonucu kalsiyumlu cüruf elde edilir. Cürufun ergime noktası $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğu için reaksiyon sıcaklığında ($1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) katı haldedir. Magnaterm prosesinde kısmen ergimiş cüruf $2CaO.SiO_2.nAl_2O_3$ bileşimde olup sıcaklığı $1550-1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Cüruf %50 Ca_2SiO_4 , %18 Al_2O_3 %14 MgO ve %18 CaO bileşiminde olup elektrikle ısıtılan, silindirik, karbonla çevrili demir bir reaktörde tutulur. Üretim yapılan reaktör 5.7m yüksekliğe, 4.3m dış çapa sahip silindirdir.

Reaktörün alt kısmında bulunan karbon yapı elektrot görevi görür. Diğer elektrot (merkezi elektrot) ise reaktör tavanının ortasında bulunmaktadır. Bu elektrot grafit blok içinde bulunan bakır bir tüpten ibaret olup bakır tüp su soğutmalıdır. Proses sırasında bakır tüpün yüzeyinde donmuş bir cüruf tabakası oluşur ancak bu tabaka bakır tüpü korur ve akımın sadece karbon tarafından iletilmesini sağlar.

Sistem atmosferik basınçta hammadde siloları hammadde ile doldurulur ve sistem vakuma altına alınır. Hammadde reaktöre verilmesiyle bir önceki işlemde kalan cüruf ile temas eder ve reaksiyon başlar, bunu sonucunda ise magnezyum oluşur. Metal buharı $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ de tutulan kondansöre doğru gider ve su soğutmalı, 7 ton kapasiteli çelik pota içine sıvı olarak biriktirilmesiyle proses sona erer.

Reaktör proses çevriminin ortasında ve sonunda olmak üzere işlem süresince iki kere boşaltılmaktadır. Bu işlemler esnasında yaklaşık 70 ton cüruf ve reaksiyona girmemiş ferrosilisyum reaktörden dışarı alınır. Sistem argon gazı ile atmosferik basıncı düzeyine çekilir. Isıtmanın devamı için merkezi elektrotun cüruf içinde kalması gereklidir ve bu sebeple reaktör içindeki cürufun tamamı alınmaz.

1 ton Mg üretimi için 57,7 ton kalsine edilmiş dolomit, 0,75 ton boksit, 0,65ton %77 Si içeren FeSi, ve yaklaşık 9 MWh güç gerekmektedir. 1 ton Mg üretiminde 6 ton cüruf elde edilir ve bu cüruf çimento üretiminde kullanılır. [6-11]

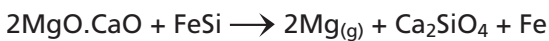


Şekil 4.8. Magnatherm prosesi. [6]

4.4.2. Pidgeon Prosesi

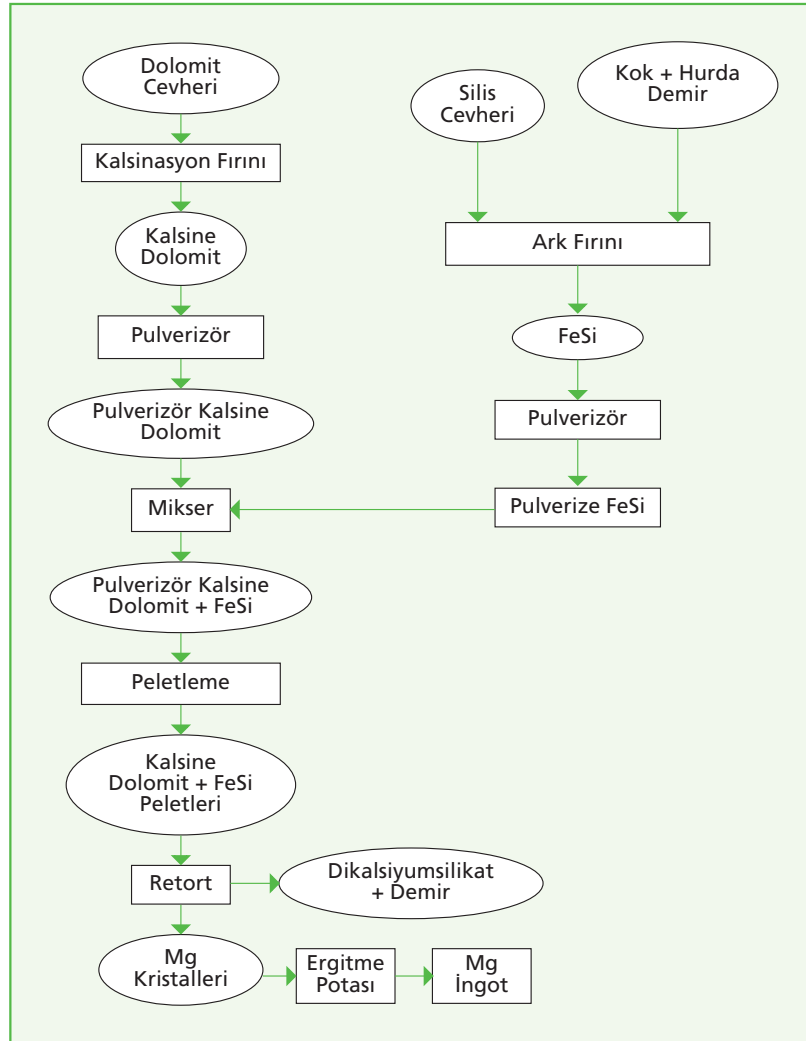
Kalsine edilmiş dolomit ve manyezitin Si, Al, Ca₂ ile termal redüksiyonunu keşfeden Pidgeon; kalsine dolomit, FeSi ile redüksiyonunun ticari açıdan en avantajlı yöntem olduğunu göstermiştir. Pidgeon Prosesinin esası, kalsine dolomit ve FeSi'dan oluşan karışımın briketlendikten sonra, 1150 °C sıcaklığında ve 0.06-0.13mbar basınçta sığa dirençli çelik retortlarda reaksiyona girmesi ve oluşan Mg buharı retortun soğuk ucuna yerleştirilmiş basit bir tüp kondansör üzerinde taç şekilli kristal taneler halinde birikmesini sağlamaktır.

Reaksiyon;



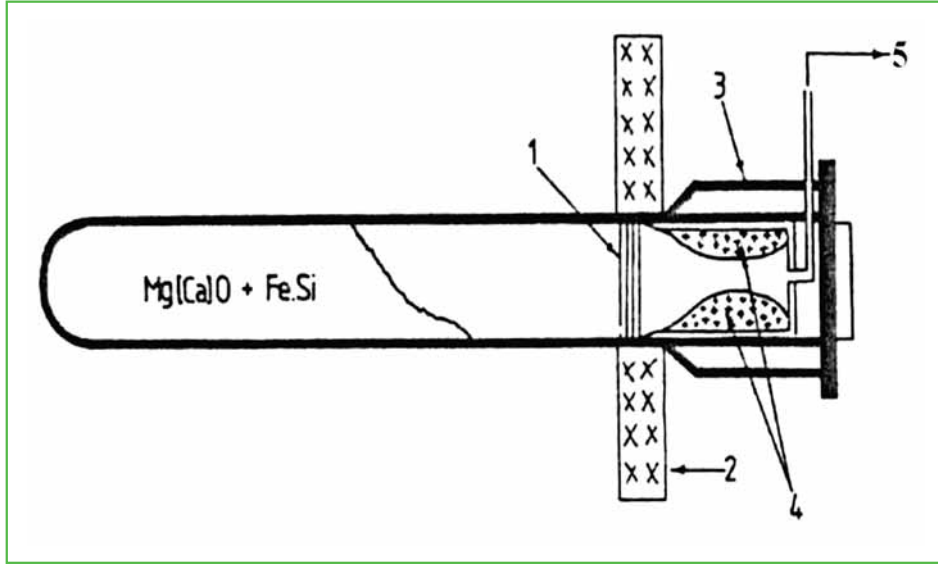
Şeklinde oluşmaktadır. Reaksiyonun gaz fazındaki tek ürünü magnezyumdur ve retortun soğuk ucunda bulunan bölgede kondanse edilerek toplanmaktadır. Sodyum ve potasyumun oksitlerin mevcut olduğu durumlarda hammaddeler, magnezyum ile birlikte indirgenip, birlikte kondanse olmaktadır. Proses

ilk geliştirildiğinde bazı sorunlarla karşılaşılmaktaydı. Örneğin alkali metallerin magnezyum ile birlikte retortun uç kısmında toplanması ve retortun boşaltılması sırasında dışarı alınan malzemenin alkali metal içeriği yüzünden alev alması gibi. Bu sorun, alkali metallerin kondansör içinde magnezyumdan daha uzak noktalarda kondanse edilmesiyle çözülmüştür. Hammaddede, % 0.05'e kadar olan miktarlardaki alkali metaller, reaksiyon retortlarındaki alkali tutucular vasıtasıyla ve % 0.15'e kadar olan miktarlardakiler ise yüksek vakum ve yüksek kondansör sıcaklıklarıyla sistemden uzaklaştırılmaktadır. [33]



Şekil 4.9. Pidgeon Prosesinin Akım Şeması. [11]

Yüksek sıcaklıktaki retortlar ile FeSi yığınları arasındaki herhangi bir temas bölgesel ergimeye ve duvarların delinmesine neden olur. Bu yüzden mümkün olduğunca temas ettirilmemeye çalışılmalıdır. % 85-90 Si içeren FeSi, düşük sıcaklıklarda en iyi sonuçları vermektedir. Fakat ticari işlemlerde %75 Si içeren FeSi alaşımı kullanılır. 1200 °C'de FeSi'nin Si miktarı ağırlıkça % 65'i aştığı şartlarda Si aktivitesinde küçük bir değişiklik görülmekte ve 0.97 olan aktivitesi saf silisyumunkine çok yaklaşmaktadır. Daha uzun süre ve yüksek sıcaklıklarda daha düşük silisyum içeriğine sahip FeSi kullanılabilir. Ayrıca daha verimli kullanım için FeSi öğütmek ve sınıflandırmak daha ekonomik olmaktadır.[30, 38, 35, 36, 33, 37]

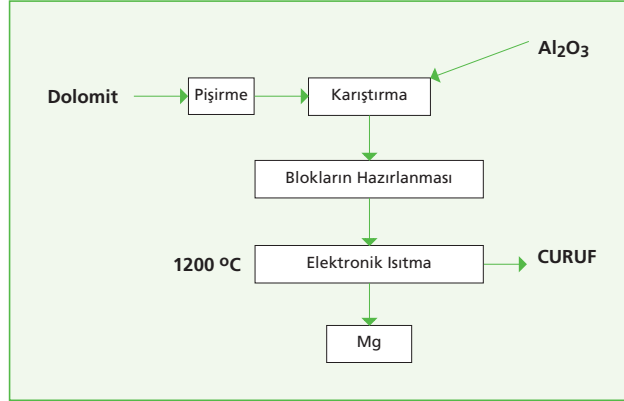


Şekil 4.10. Pidgeon Prosesinde kullanılan retort, 1. Radyasyon kalkanı, 2. Fırın duvarı, 3. Su soğutmalı kondenser, 4. Taç şekilli kristal magnezyum tanecikleri, 5. Vakum pompası bağlantısı [33]

Şekilde de görüldüğü gibi kondansör, retortun sıcak ucuna gelen direkt radyasyona karşı kalkan görevi görür. Bu durum ısı kayıplarını minimum değere düşürür. Sodyum tutucusu veya bölme duvar sistemi yokluğunda oluşan Mg kristalleri küçük ve düzensizdirler. Alkali metallerin de burada toplanma riski olduğundan kondansör açıldığında ateşlemeden dolayı Mg kaybı olabilmektedir. Kullanılan bölme duvar plakaları Mg yığınlarının düzensiz oluşmasını engellemekte ve alkali metaller de Mg'dan daha uzak noktalarda toplanmaktadır. Optimum kondansör sıcaklığı iyi bir vakumla yaklaşık 485 °C olarak belirlenmiştir. Kalsine dolomit ve ferrosilisyumun, homojen olarak karışımları sağlandıktan sonra redüksiyonun daha verimli gerçekleşmesi için briketlenirler. Briketler; oda sıcaklığında, 30-230 kg/cm² basınç uygulanarak toplam yığın yoğunluğu 1.4-2.2 g/cm³ ve toplam porozitesi % 35-55 olacak şekilde hazırlanırlar. Reaksiyon bir fırın içinde endirekt olarak ısıtılan yatay bir retortta gerçekleştirilir (iç çap; 300 mm, et kalınlığı; 25 mm, uzunluk; 3 m, kapasite = 20 kg Mg/9saat). Retortlar krom nikel çeligi (% 35 Ni, % 15 Cr veya % 28 Cr ve % 13 Ni) malzemeden yapılmaktadır.[30, 38, 35, 36, 33, 37, 32, 39]

4.4.3. Bolzano Prosesi

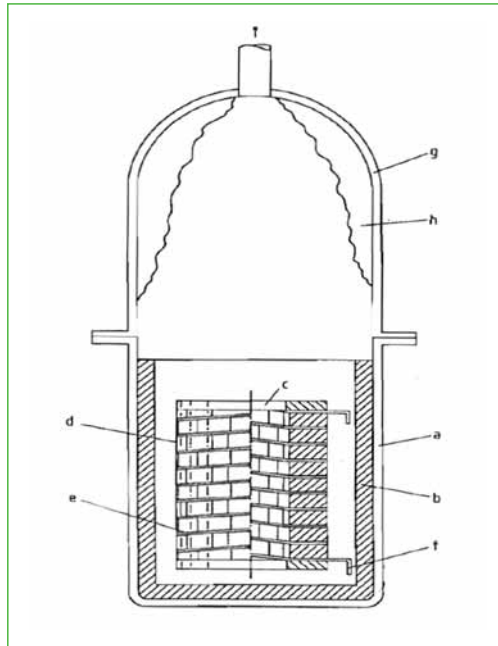
Bolzano prosesi İtalya kullanılmaya başlanmıştır ve hala hazırda Brezilya'da Brasmag firması tarafından kullanılmaktadır. (Şekil 4.6 Bolzano akış şeması görülmektedir.)



Şekil 4.11. Bolzano prosesi akış şeması [40]

Proses, içi tuğlayla örülmüş silindirik reaktörlerde gerçekleşir. Ferrosilisyum ve dolomitin homojen bir şekilde karıştırılıp sıkıştırılmasıyla oluşan şarj reaktöre yüklenir. Elektrik ısıtma sistemi ve şarj destek sistemi sayesinde şarja ısı verilir. Reaksiyon 1200 °C'de ve 400 Pa basınçta gerçekleşir. Magnezyum gazı su soğutmalı kondansatör ile toplanır ve gaz sıcaklığı 400-500 °C arasındadır. Her reaktörlerde günde iki ton üretim yapılabilir. [40]

Bir ton Mg üretimi için 7,3 Mwh 5ton kalsine dolomit ve 0,7ton silikon gerekir. Bir ton Mg üretimi sonunda 5.2 ton cüruf çıkartır. Cüruf plaster ve tuğla üretiminde kullanılır. Elde edilen magnezyumun saflığı % 99.98-99.99 değerindedir. Diğer proses parametreleri magnetherm prosesiyle benzerlikler göstermektedir. Şekil 6.12'de Bolzano reaktörü görülmektedir.[41,42,43]



Şekil 4.12. Bolzano reaktörü ; a-) Çelik Kılıf b-) Refrakter c-) Çıkarılabilir Şarj Haznesi d-) Şarj Briketleri e-) Şarj Desteği f-) Elektrik Isıtmalı Bağlantı g-) Çıkarılabilir Toplayıcı h-) Yoğunlaşmış Magnezyum.[40]

4.5. Elektrolitik Yöntemler ile Termal Yöntemlerin Karşılaştırılması

Enerji masrafları, personel, finansal kaynak ve çevre düzeni değişmediğini kabul edersek, pek çok magnezyum tesisinin cevher ve enerjinin rahat bulunduğu yere, ulaşımın kolaylığına ve üretim teknolojisine göre inşa edilmesi mantıklıdır. Ancak gelişmekte olan ülkelerde magnezyum üretim tesisleri değişkenlere arasındaki farklılığa göre veya ucuz cevherin yakınına kurulmaktadır.

Son 10 yıldaki magnezyum pazarına baktığımızda magnezyum üretimindeki ana devrimin Çin'de gerçekleştiği görülmektedir. Bu devrim Pidgeon prosesi (ki ticari açıdan üretimde en kolay teknoloji ile yapılır) ile magnezyum üretimine dayanmaktadır.

1930-40'lı yıllarda geliştirilen bu proses son 10 yıla kadar neredeyse kullanılmamaktaydı. Son 10 yılda tekrardan diğer gelişmiş (1950-60'lı yıllarda Pidgeon prosesine alternatif olarak geliştirilmiş prosesler) termal proses rağmen ilerlemeye başladı. Çin'deki Pidgeon prosesinde kokun yanmasıyla elde edilen ısı enerjisi kullanılır.

Çin'in magnezyum üretimindeki enerji tüketimi gelişmekte olan ülkelerde kullanılan elektrokimyasal proseslerinin tükettiği enerjinin yaklaşık 2 katıdır. Bu kadar çok miktarda kok kullanımı, atmosfere çok fazla kükürlü gaz salınımına neden olup çevreyi kirletmektedir.[7]

Çizelge 4.2. Termal ve Elektrolitik Proseslerin karşılaştırılması

	ELEKTROLİTİK PROSES	TERMAL PROSES
CEVHER	Manezit MgCO ₃ Dolomit MgCO ₃ .CaCO ₃ Bişofit MgCl ₂ .6H ₂ O Karnalit MgCl ₂ .KCl.6H ₂ O Serpentin 3MgO.2SiO ₂ .2H ₂ O Deniz suyu	Manezit MgCO ₃
ENERJİ KAYNAĞI	Su gücü,gaz,yakıt	Kok
ENERJİ TÜKETİMİ (1 ton Mg için MWh cinsi)	18-28	45-80
İşlem durumu	aralıksız	Batch prosesi
İlk yatırım (1 ton Mg için \$)	10,000-18,000 \$	+2000\$
İş gücü	1 insan	5 insan

Pidgeon teknolojisinin insan gücü gereksinimi elektrokimyasal proseslere göre 4-5 kat daha fazladır. Pidgeon teknolojisinin avantajı ise ilk yatırım maliyetinin ucuzluğudur. Elektro termal tesisin ilk yatırıma maliyeti termal tesisin 10 katı kadardır. Pidgeon prosesinde küçük miktarlarda (500-3000 ton/yıl) ekonomik olarak üretim yapılabilmesi mümkündür.[11]

Elektrokimyasal ve termal üretimlerin karşılaştırmasını özetlersek, Elektrokimyasal proseslerin ilk yatırım maliyeti kat be kat fazla olsa da işletme maliyetleri termal proseslere göre çok daha ucuzdur. Küçük çapta üretimlerde termal prosesler daha ekonomiktir.[7]

4.5.1 Termal Yöntemlerin Karşılaştırılması

Burada amaç; Türkiye'de bol ve zengin yatakları olan dolomit cevherinden magnezyum metalinin üretilmesinde, en uygun termal üretim yönteminin veriler ve çizelgeler yardımıyla bulunmasıdır. Magnezyum en hafif mühendislik malzemesi olması ve alaşımlandırıldığında çelikten daha mukavemetli olabilmesi nedeniyle hafifliğin önem kazandığı konseptlerde çelik, alüminyum gibi malzemelerle rekabet etmeye başlamıştır. Gelecekte birçok yapısal bileşende günümüz metallerinin yerini alması beklenmektedir.

Ancak magnezyum metalinin oksijene olan afinitesinin yüksek olması nedeniyle cevherden üretimi zordur ve birçok proseste vakum ortam gerektirdiğinden, maliyeti yüksek olabilmektedir. Bu nedenle maliyet ve proses koşulları açısından en uygun üretim yöntemi çeşitli veriler ve tablolar yardımıyla belirlenecektir.

Bu çalışmada magnezyum metalinin üretilmesi için dört ayrı üretim yöntemi değerlendirilmeye çalışılmıştır. Bu yöntemler;

- Silikotermik Yöntem
- Alüminotermik Yöntem
- Karpit ile Redüksiyon Yöntemi
- Karbotermik Yöntem

Yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 4.3 'de gösterilmektedir.[26]

Çizelge 4.3. Magnezyumun Termal Üretimindeki Problemlere Bakış ve Karşılaştırma

Üretim Yöntemi	Özellikler	Avantajlar	Dezavantajlar
Silikotermik Yöntem (Ticari adı: Pidgeon Prosesi)	<ul style="list-style-type: none"> Retort kapasitesi: 120 kg. Kalsinasyonu+Retort ısıtmak için gerekli hammadde: 14-20 ton kömür/ton Mg Retort tan elde edilen magnezyum: 15-20 kg. Hammadde: Manyezit, dolomit, FeSi, yakıt, flaks. 	<ul style="list-style-type: none"> İlk yatırım maliyeti düşük(en yeni teknoloji elektrolitik tesisin 1/10'u kadar) Magnezyum üretmek için kullanılan en temel teknoloji. Tesis inşası basit ve kolay. 	<ul style="list-style-type: none"> Retort ömrü ortalama 1 yıl. Yüksek sıcaklıklar gerekli. Ürün Mg saf değil, Fe, Al, Mn ve diğer safsızlıkları içeriyor. Personel istihdamı elektrolitik yöntemlerden 4-5 kat daha fazla. Vakum gerekiyor.
Aluminatermik yöntem (Ticari adı: Magnetherm prosesi)	<ul style="list-style-type: none"> 3-8 ton/gün üretim kapasitesi. 1 ton Mg üretimi için yaklaşık 7 ton hammadde gerekiyor. Plazma ark ocağı kullanan Heggie Yönteminde 6 KWh/kg. Mg enerji tüketimi. Hammadde: Dolomit, FeSi, alüminyum hurda, boksit 	<ul style="list-style-type: none"> Termal yöntemler içinde sıcaklığın en düşük olduğu yöntem (900°C) Isıtma retortlarda endirekt değil elektrik ark ile direkt olarak yapılır. 	<ul style="list-style-type: none"> Sürekli sistem değil, kesikli üretim. Alüminyum redükleyici madde olarak pahalı.
Karbotermik Redüksiyon	<ul style="list-style-type: none"> Hammadde: Karbon kaynağı (kömür, CO), 	<ul style="list-style-type: none"> Karbon en ucuz redükleyici ajan kaynağı. 	<ul style="list-style-type: none"> Pratikte ekonomik değil. Sıcaklıklar yüksek.(1860°C) Çok hızlı soğutma gerekiyor, aksi halde reaksiyon terse dönme eğilimde. 51 Çok hızlı soğutma sonucu oluşan ürün çok ince toz oluyor. Bu çok ince Mg tozları havada tutuşabilen (pyropolik) özellikte ve işlenmesi ile muhafazası zor.
Kalsiyum karpit (CaC ₂) ile Redüksiyon	<ul style="list-style-type: none"> 1120-1140°C sıcaklık aralığında işlem yapılıyor. 		<ul style="list-style-type: none"> Vakum gerekli.

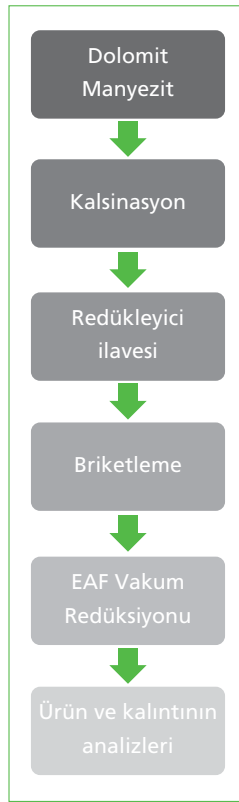
Çizelge 4.4. Elektrolit ve Termal yöntemlerin karşılaştırılması

Karşılaştırma Parametresi	Elektrolit Teknolojisi	Termal Redüksiyon Teknolojisi
Hammadde	Manyezit Dolomit Bişofit Karnalit Serpantin Deniz Suyu	Dolomit Manyezit
Enerji Kaynağı	Su Gücü, Gaz, Yakıt	Kömür, gaz
Enerji Tüketimi Mg/t [MWh]	18-28	45-80
Operasyon Şartları	Sürekli sistem	Parti üretim
Yatırım Maliyeti Mg/t [US\$]	10000-18000	2000 üzeri
İşlemsel İnsan Gücü	X	5X
Genel avantajlar	<ul style="list-style-type: none"> • İşletme masrafları düşük. • Ürün Mg daha saf. 	<ul style="list-style-type: none"> • İlk yatırım maliyetleri düşük. • Hammaddelerin bulunması ve hazırlanması ülkemiz açısından daha kolay.
Genel dezavantajlar	<ul style="list-style-type: none"> • İlk yatırım maliyetleri yüksek. • MgCl₂ elde etmek zahmetli. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ürün Mg çok saf değil. • İşletme masrafları daha fazla. Kullanılan redükleyici (FeSi, Al, Vb.) daha pahalı. • Vakum uygulanması gerekir. • Mg kayıpları fazladır.

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Termal yöntemlerle magnezyum üretimini esas alan bu tezde dolomit ve manyezit cevherlerinin kalsinasyonu, kalsine ürünlerin redüksiyonu ile magnezyum üretimi hedeflenmiştir. Bu amaçla ülkemiz sanayisinde oldukça fazla kullanılan ve önemli bir yer tutan Elektrik Ark Fırını (EAF) kullanılması düşünülmüş ve laboratuvar ölçekli bir EAF çalışması yapılmıştır. Buradaki veriler baz alınarak önce pilot ölçekli ve sonra da sanayimize yönelik çalışmalar yapılması ülkemiz sanayisi açısından son derece önemli olacaktır.

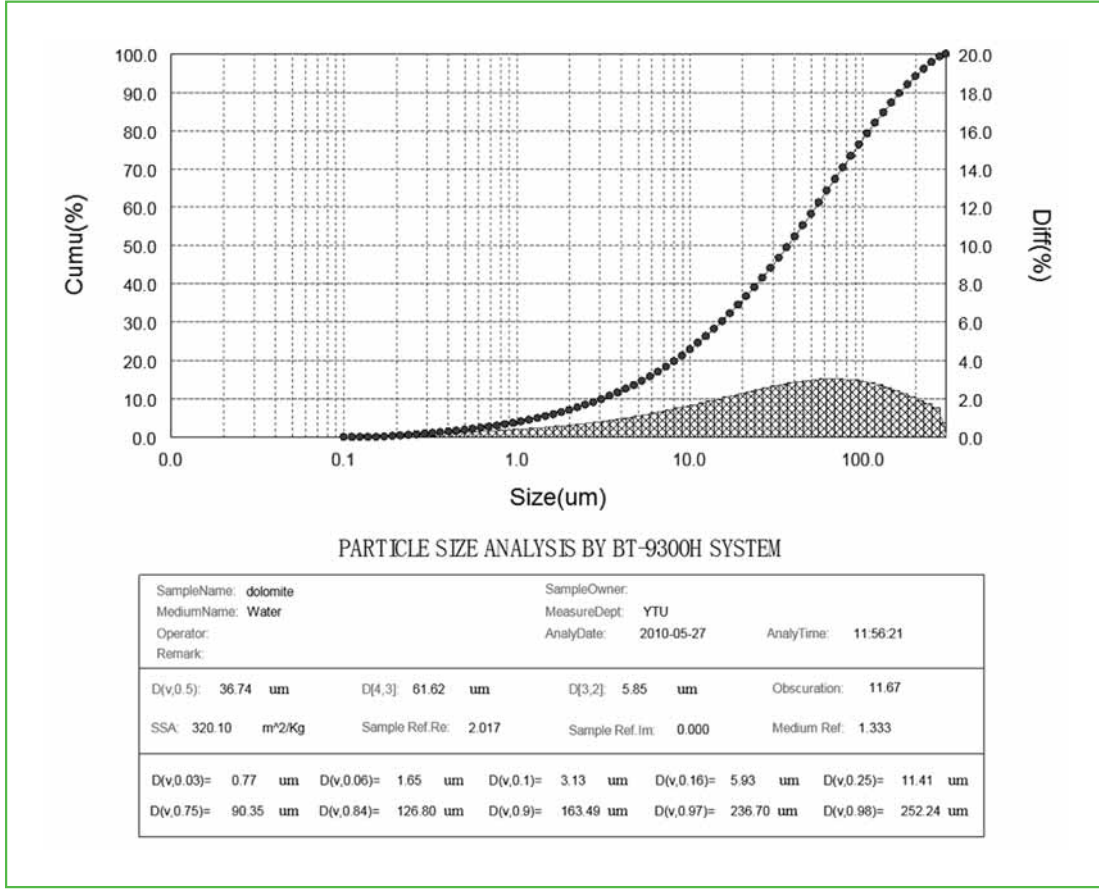


Şekil 5.1. Deneysel çalışmalar iş akış şeması

5.1. Kullanılan Hammaddeler

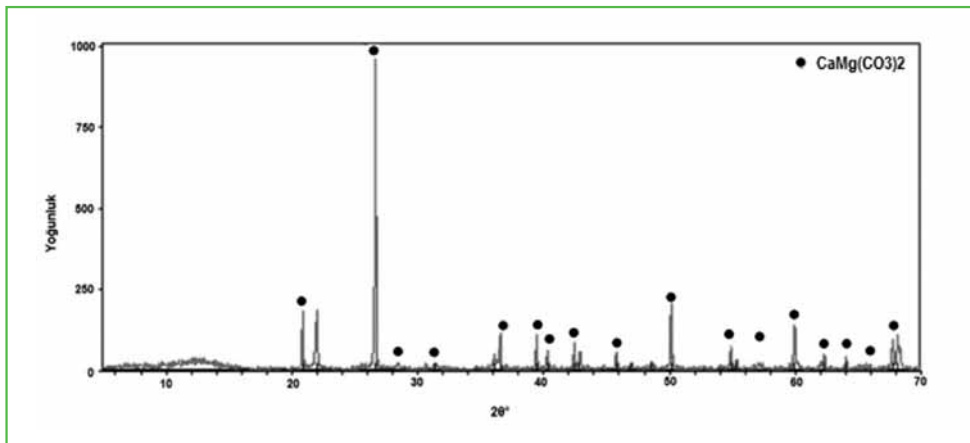
Redükleyici olarak merc marka alüminyum tozu kullanılmıştır, talaş olarak piyasadan temin edilen alüminyum talaş kullanılmıştır, yine redükleyici olarak kullanılan ferrosilisyum Eti Elektrometalurji tesislerinden temin edilmiş olan FeSi kullanılmıştır. Bunun yanı sıra merc marka CaF₂ tozu (%99 saflıkta) redüksiyon etkisini belirlemek amacıyla kullanılmıştır.

Magnezyumun temel hammaddesi olan dolomit ve manyezit cevherleri kullanılmıştır. Kullanılan hammaddeler teze destek veren İSO (İstanbul Sanayi Odası) maden grubu işletmelerinden temin edilmiştir. Kullandığımız dolomit cevherinin tane boyutu BT-9300H parçacık tane boyutu analiz cihazı ile ölçülmüş olup ortalama tane boyutunun 36,74 µ olduğu tespit edilmiştir. Tane boyutu analizi Şekil 5.2' de görülmektedir.



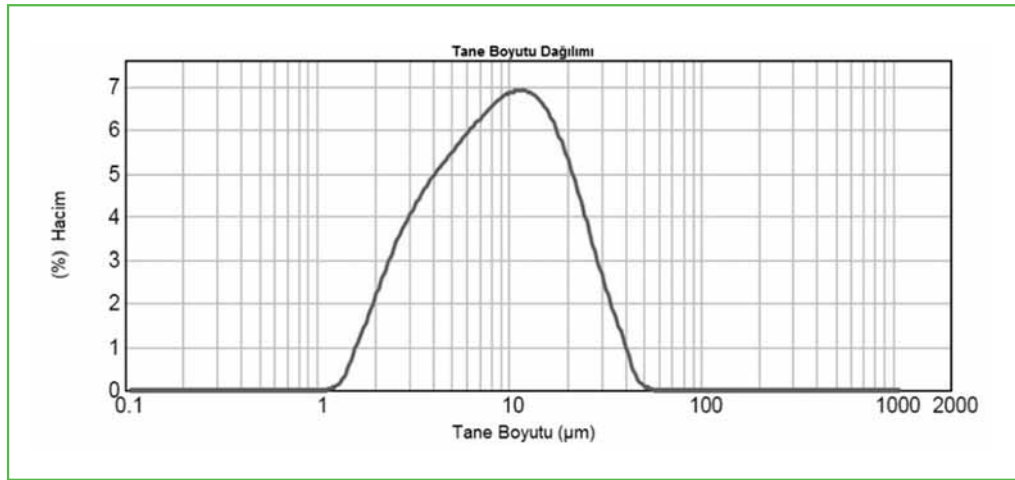
Şekil 5.2. Dolomit cevherinin tane boyut dağılım grafiği

Şekil 5.3'de dolomit cevherinin X ışınları analizi görülmektedir. Karakterizasyon çalışmalarındaki X ışınları analizleri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde (GYTE) Bruker Advance D8c X ışınları difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.3. Dolomit cevherinin X ışınları analizi

Manyezit cevherinin tane boyutu ise Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında Malvern Instruments Master Sizer 2000 tane boyutu ölçüm cihazı ile yapılmış olup grafiği Şekil 5.4' de verilmiştir.



Şekil 5.4. Manyezit cevherinin tane boyut dağılım grafiği

Çizelge 5.1. Dolomit ve kalsine edilmiş dolomitlerin kimyasal analizleri

Bileşen	% ağırlık	
	Dolomit	Kalsine dolomit
CaO	31.25	60.01
MgO	21.02	39.44
Fe ₂ O ₃	0.044	0.50
Al ₂ O ₃	0.060	0.29
Na ₂ O	0.049	0.11

Deneylerde redükleyici olarak merc alüminyum tozu ve sanayiden temin edilmiş olan alüminyum talaşları, piyasadan temin edilen ferrosilisyum kullanılmıştır. Bunun yanısıra curuflaştırıcı CaF₂ ilavesi de yapılmıştır.

5.2. Kullanılan cihazlar

Numune hazırlama ve ürünlerin tartımları için Sartorius marka hassas terazi kullanılmıştır. Hammadde karışımları BCAST laboratuvarındaki hız kontrollü karıştırıcı (değirmen) ile yapılmıştır. Şekil 5.5'te değirmen görülmektedir.



Şekil 5.5. Hız kontrollü karıştırıcı

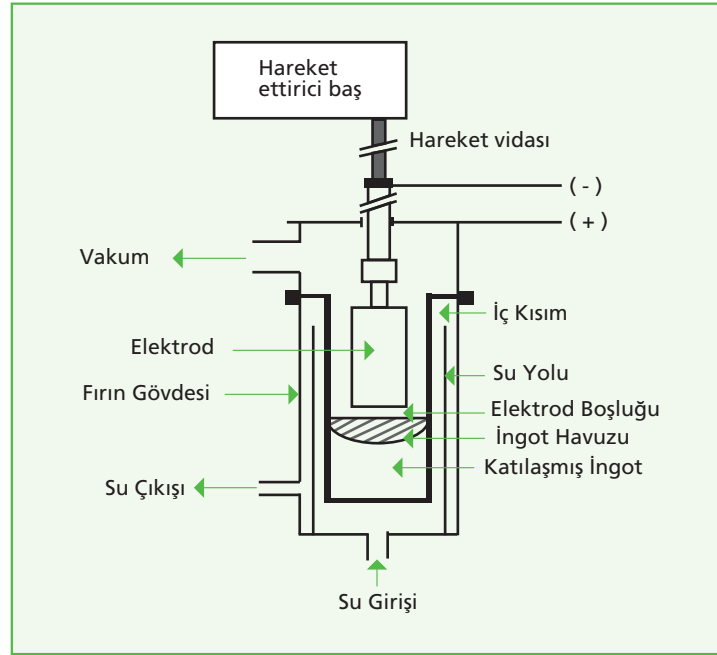
5.2.1. Deney Düzeneği

Bu çalışmada elektrik ark fırınına eklenmiş toplayıcı ve vakum pompasından oluşan deney düzeneği tasarlanmıştır. Vakum pompası PVR yağlı tip vakum pompasıdır, basınç ölçüm değerleri sisteme bağlanan SMC-ZSE30A(F)/01-F model dijital basınç göstergesinden okunmuştur. Sıcaklık ölçümleri için S tipi Termokupl Pt-Pt10Rh kullanılmış tel halinde hammaddenin içerisine sokularak sıcaklıklar ölçülebilmektedir.

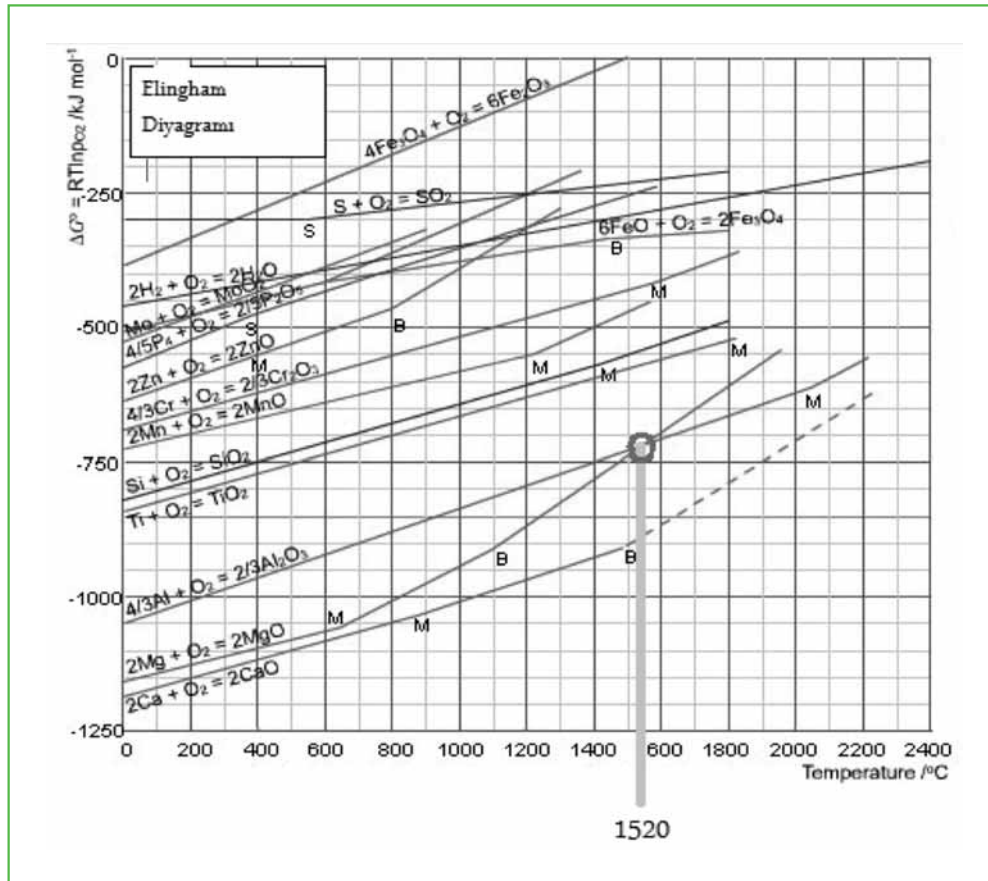
5.2.1.1. Elektrik Ark Fırını

Deneylerde atmosfer kontrollü, laboratuvar ölçekli, doğru akım kullanan, tek elektrotlu bir elektrik ark fırını kullanılmıştır.

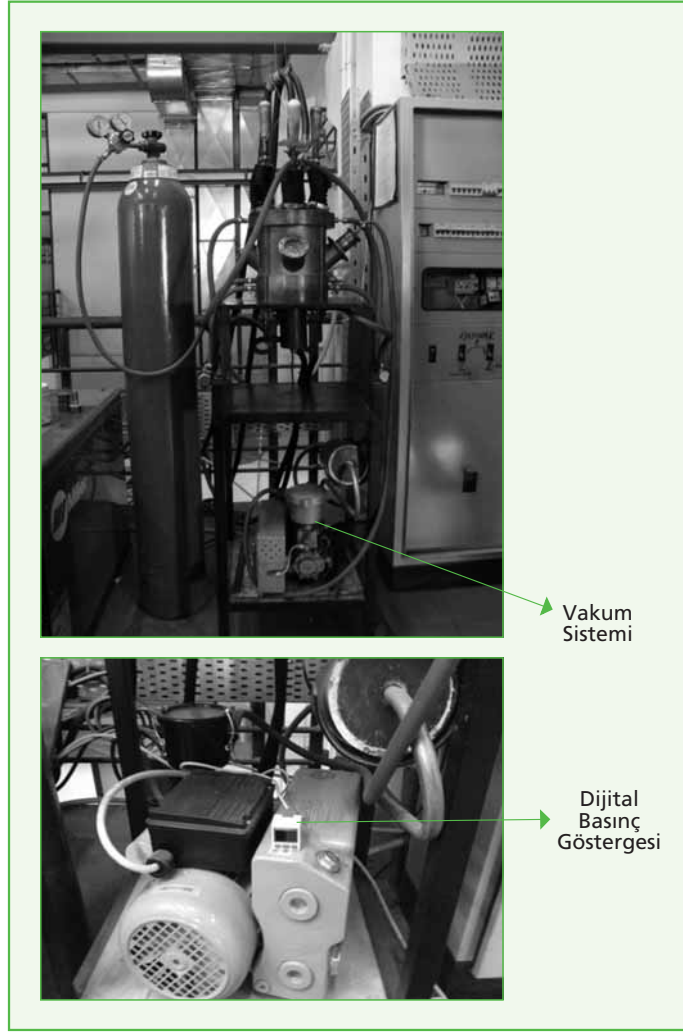
Metalürjide sıkça kullanılan Ellingham diyagramlarına göre; bir altta bulunan element bir üstteki elementi, daha negatif serbest enerjisinden dolayı redüklemektedir. Ellingham diyagramında MgO'nun alüminyum tarafından redüklenme şartı 1500 °C'de sağlanabilmektedir (Şekil 5.7). Bu durumda MgO'nun redüklenmesi için yüksek sıcaklıklara çıkabilen fırın ve magnezyumun oksijene ilgisinden dolayı vakum ortam gerekmektedir. Bu nedenlerle atmosfer kontrollü elektrik ark fırını tercih edilmiştir. Fırının işleyiş prensibi Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



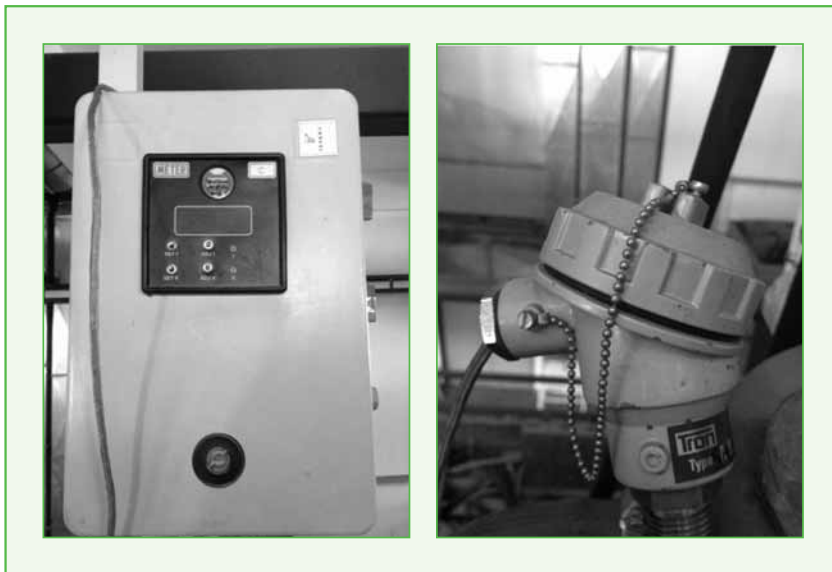
Şekil 5.6. Elektrik Ark Fırını İşleyiş Prensibi



Şekil 5.7. Ellingham Diyagramı



Şekil 5.8. Elektrik Ark Fırını (EAF) ve vakum sistemi



Şekil 5.9. sıcaklık ölçümlerinde kullanılan dijital gösterge ve S Tipi Pt-Pt10Rh termokupl

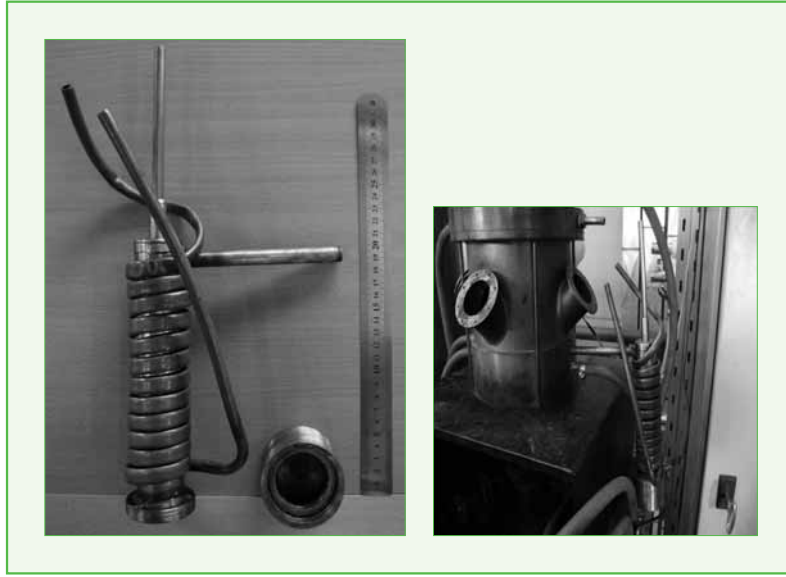
Hammaddelerin preslenmesinde Premere marka 0-6 t kapasiteli pres kullanılmıştır (Şekil 5.10).



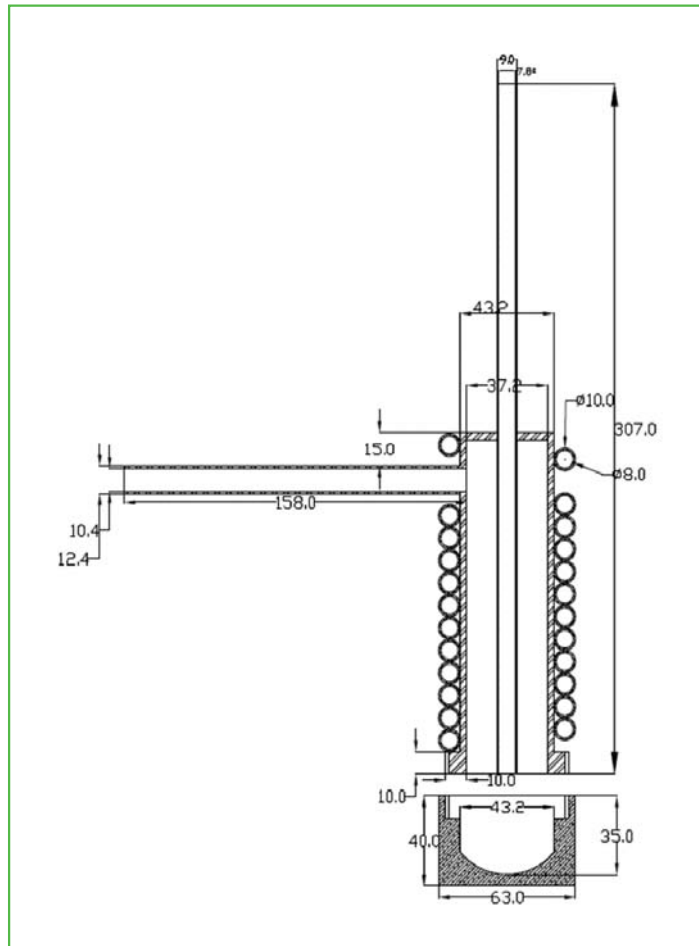
Şekil 5.10. Pres

5.2.1.2. Toplayıcı (Kondansör) Tasarımı

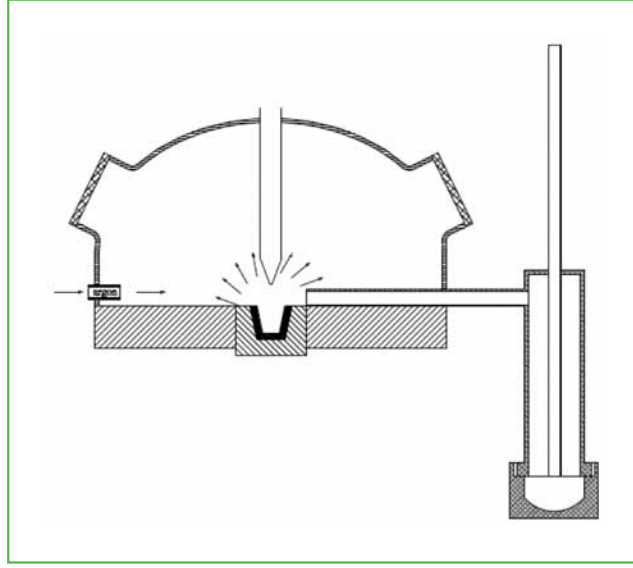
Bu çalışmada magnezyum buharının su soğutmalı bir toplayıcı tarafından toplanılması hedeflenmiştir. Bu amaçla kullanılacak elektrik fırınına uygun bir toplayıcı tasarımı yapılmıştır. Şekil 5.11'de görüldüğü gibi toplayıcının giriş kısmı eritme potasının üzerine gelecek şekilde elektrik ark fırınına monte edilmiştir. Oluşan magnezyum buharını hemen pota üzerinden vakum ile çekebilmek için toplayıcı girişine iki parçadan oluşan dişli boru yerleştirilmiştir. Bunun için toplayıcının elektrik ark fırınına gireceği kısım 10 milimetrelik matkap ucuyla genişletilmiştir. Toplayıcının çıkış kısmı ise toplayıcının üst kısmında yer almaktadır ve vakum pompasına bağlıdır. Yoğunlaşan magnezyumun katı halde, toplayıcının çıkarılabilir alt haznesinde toplanması amaçlanmıştır. Sızdırmazlığı sağlamak için alt hazne ile soğutucunun arasına yumuşak bakır conta koyulmuş ve kaçırma olabileceği düşünülen kısımlara Dow Corning marka vakum jeli sürülmüştür.



Şekil 5.11. Birinci toplayıcı ve fırına takılmış hali



Şekil 5.12. Birinci toplayıcı tasarımının teknik resmi

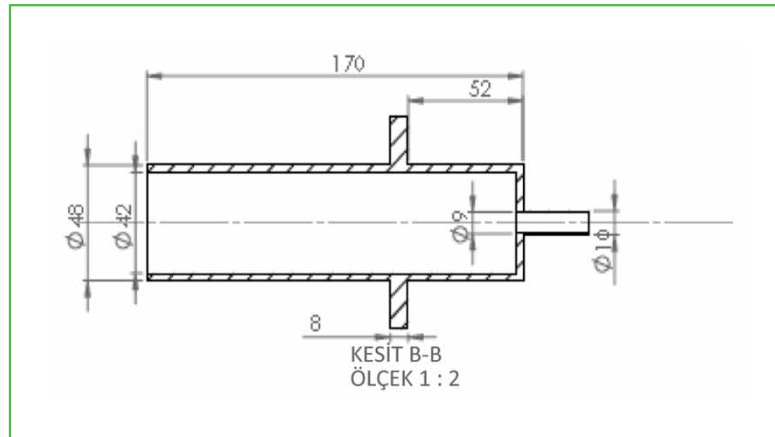


Şekil 5.13. Birinci toplayıcı tasarımı ile elektrik ark fırınının bağlantı şekli.

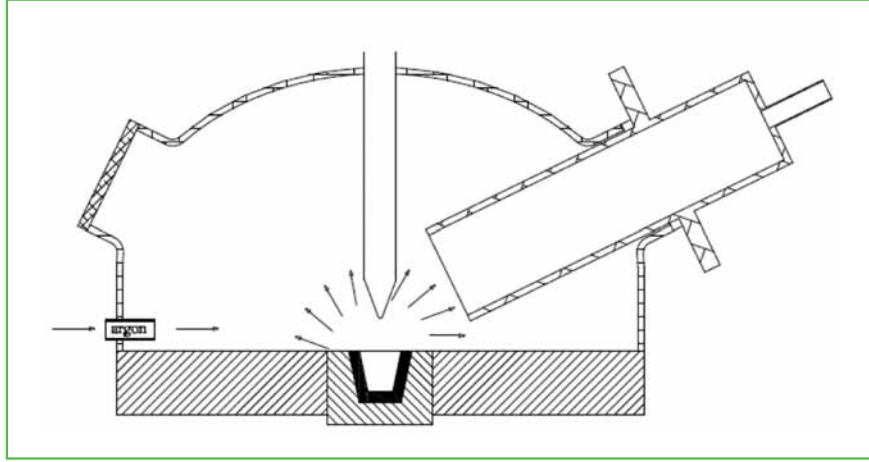
5.2.1.3. İkinci Toplayıcı (Kondansör) Tasarımı

Yapılan deneyler göz önüne alındığında birinci toplayıcıda verimin düşük olduğu fark edilmiş ve başka bir tasarım düşünülerek ikinci bir toplayıcı tasarımı yapılmıştır. Toplayıcıda vakumun çekildiği boru çapının küçük olması, pota üzerinden magnezyum buharının yeteri kadar toplanamamasına neden olmuş ve daha geniş çaplı bir toplayıcı tasarımı düşünülmüştür.

Fırın cam boşluğundan girecek şekilde fırın camı boyutlarında boru tipi toplayıcı tasarlanmıştır. Boru tipi toplayıcının pota üzerine gelerek magnezyum buharını kolay bir şekilde çekebilmesi için toplayıcı pota üzerine kadar uzatılmıştır. Toplayıcının çıkış kısmına, yoğunlaşmış olan magnezyum buharının vakuma geçmesini önlemek amacıyla cam yünü filtre koyulmuştur. Tasarlanan toplayıcı Şekil 5.14'de ve Şekil 5.15'de görülmektedir.



Şekil 5.14. İkinci toplayıcı tasarımının teknik resmi



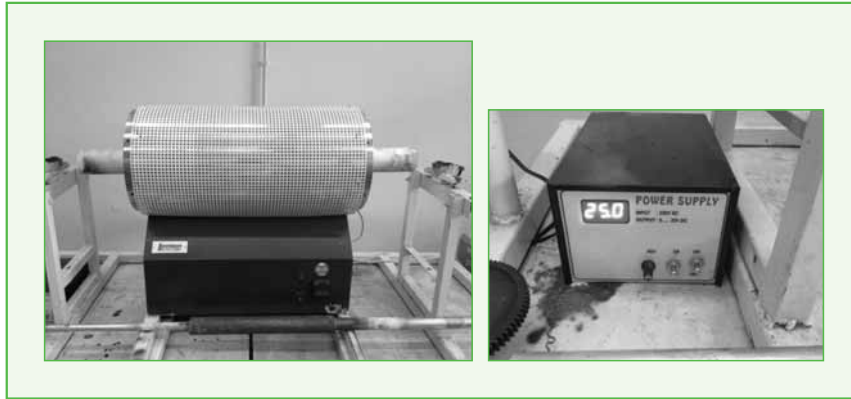
Şekil 5.15. İkinci toplayıcı tasarımı ile elektrik ark fırınının bağlantı şekli



Şekil 5.16. İkinci toplayıcı ve fırına takılmış hali

5.2.2. Kalsinasyon Deneylerinde Kullanılan Alet ve Cihazlar

Kalsinasyon deneylerinde 1300 °C sıcaklığına çıkabilen, reaksiyon haznesi 40 X 20 cm boyutlarında paslanmaz çelik retort seramik tüp (alümina) içerisin de olan Lenton marka döner tüp fırın kullanılmıştır. (Şekil. 5.17)



Şekil 5.17. Döner fırın ve hız kontrol ünitesi

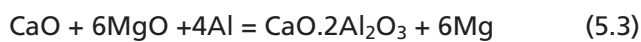
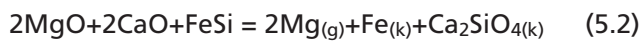
Tüpün dönüş hızı elektronik olarak kontrol edilebilen sistemle kontrol edilmiş olup ortalama 3 dev/dak olarak çalıştırılmıştır. Kalsinasyon sırasındaki reaksiyon bölgesinin resmi şekil 5.18'de görülmektedir.



Şekil 5.18. Kalsinasyon esnasında reaksiyon haznesi

5.3. Redüksiyon Deneyleri

Deneylerde redükleyici olarak alüminyum tozu, alüminyum talaşları ve ferrosilisyum kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan malzemelerin miktarları aşağıdaki reaksiyonlara göre hesaplanmıştır.



Deneyler 1-4 mbar basınç altında, 0-1675 °C sıcaklıkları arasında 0-600 sn sürelerinde yapılmıştır.

Deneyler CaF₂ ilave edilerek de yapılmıştır. CaF₂ ilavesi kalsine dolomitin ağırlıkça %1-5 arasında olacak şekilde seçilmiştir.

Kalsine dolomit ve toz halindeki alüminyum BCACT laboratuvarındaki değirmen ile karıştırılmıştır. Daha sonra karıştırılan tozların preslenerek briket haline getirilmesinde bağlayıcı eksikliğine dayanan sorunlar gözlenmiştir. Bu nedenle bağlayıcı olarak cam suyu kullanılmış fakat istenilen sonuca ulaşamamıştır. Bunun üzerine bileşimin %1'i kadar Wax (mum tozu) bağlayıcı olarak kullanılmış ve uygun briket, preste değişik yükler altında altında sıkıştırılarak elde edilmiştir. Briketlerin ortalama ağırlığı 20 gr'dır.



Şekil 5.19. Kullanılan briket ve kalıpların görüntüsü

Hazırlanan briketler elektrik ark fırınının (EAF) içerisinde potaya yerleştirilmiştir. Pota olarak grafit ve bakır potalar kullanılmıştır. Tüm açılan-kapanan yerlere sızdırmazlığın iyi sağlanabilmesi amacıyla özel vakum sızdırmazlık jeli sürülmüştür.

Sistemin içinde kalan oksijenin süpürülmesi amacı ile argon gazı üflenerek içerisi süpürülmüştür. Sistem kapatıldıktan sonra vakum pompası ile vakuma alınmış, basınç 1-4 mbar'a indirilmiştir. EAF'nın güç kaynağı olarak miller marka 0-1200A ayarlanabilen güç kaynağı kullanılmaktadır. (Şekil 5.20)



Şekil 5.20. EAF 0-1200A ayarlanabilen güç kaynağı

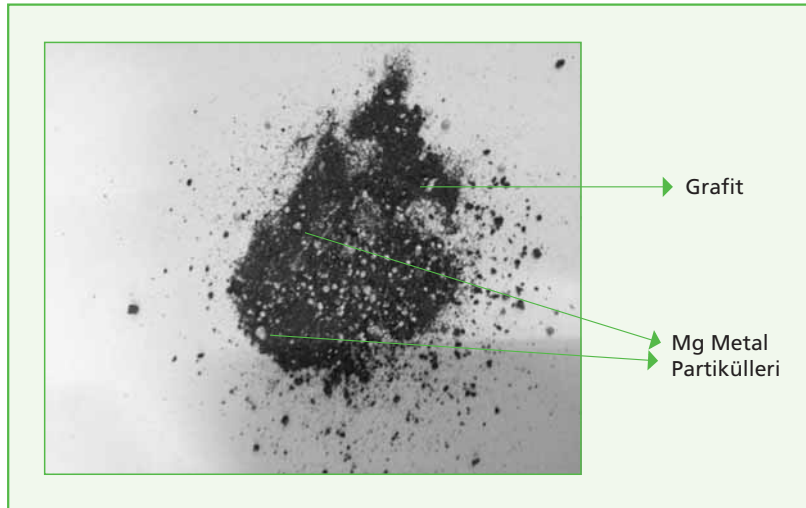
Bu güç kaynağı 0-1200 A güç sağlayabilmektedir. Buradaki deneylerde değişik A'lik güçle çalışılmıştır. Güç açıldığı anda ark başlamış ve çok kısa sürede içerideki numuneyi eritmiştir. Bu olay özel kaynak gözlüğüyle takip edilmiştir. Numune tamamen eriyince deney durdurulmuş ve soğuması beklenmiştir.

Oluşan buhar gözle görülmüş kondansöre bağlı olan vakum ile çekilmiştir. Sistem soğuyunca kondansör ve reaksiyon haznesi açılarak kalıntı ve kondansördeki oluşan tozlar toplanarak analize gönderilmiştir. Aşağıda reaksiyon haznesinde kullanılan potaların resmi görülmektedir.



Şekil 5.21. Kullanılan grafit ve bakır potalar

Kondansörden toplanan üründe magnezyum metali ufak tanecikler şeklinde birikmiştir. Bunun yanı sıra çeşitli safsızlıklar (karbon, grafit, vs) kondansörden toplanmıştır. Kondansörde biriken ürünün bir örneği Şekil 'de görülmektedir. Magnezyum ufak damlacıklar halinde kondansör çeperlerinde birikmiş dışarı alınırken çeperlerde magnezyumla beraber karbon, grafit tabakasına da rastlanmıştır.



Şekil 5.22. Kondansörden alınan ürün

5.4. Yöntem ve Deneyleerin Yapılışı

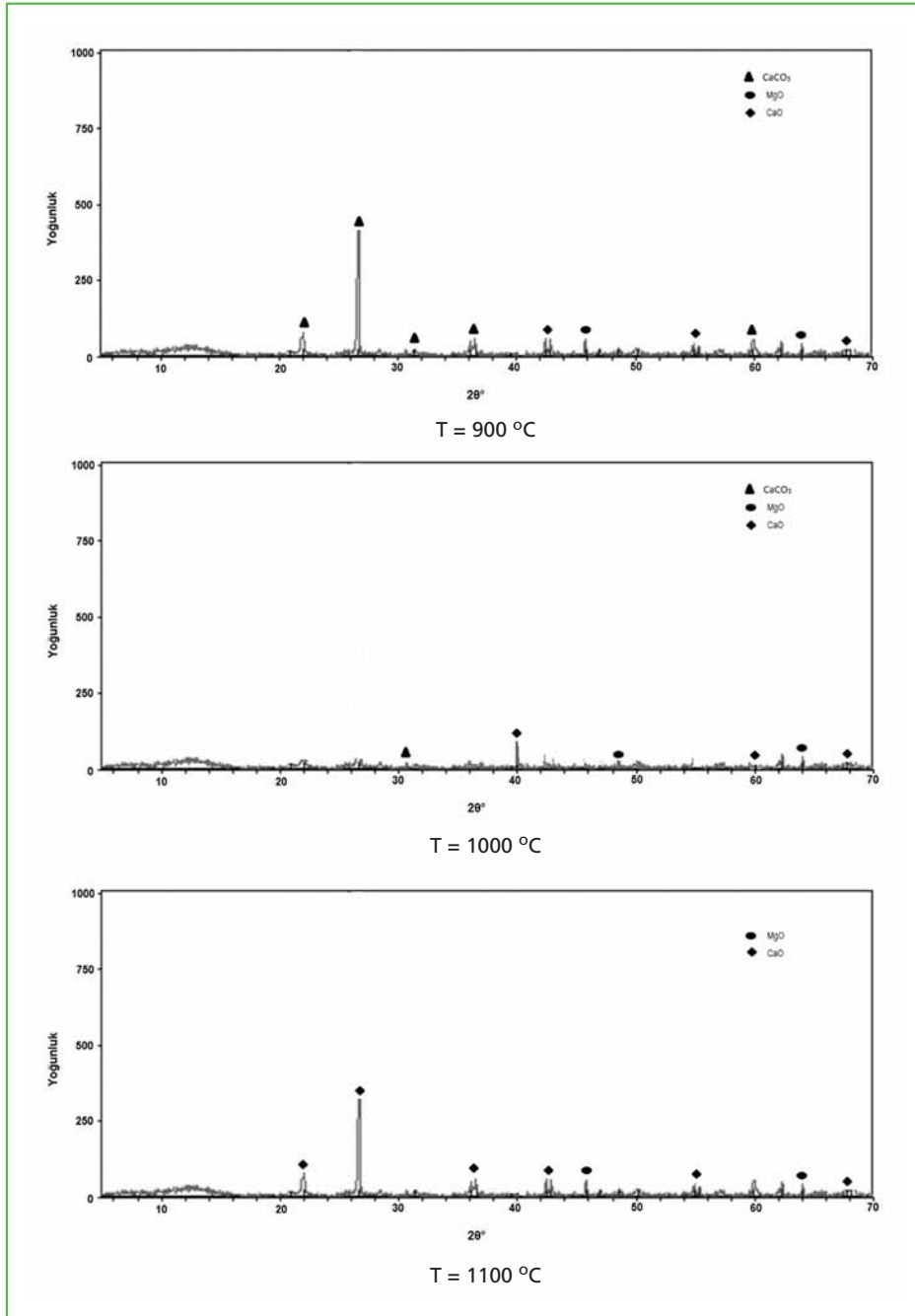
5.4.1. Dolomit cevherinin kalsinasyonu

Dolomit 250 gr'lı numuneler halinde şekilde görülmekte olan döner fırına şarj edilmiştir. Kalsinasyon koşullarının redüksiyona etkisini belirlemek amacı ile değişik Kalsinasyon sıcaklıklarında denemeler yapılmıştır. (900-1000-1100 °C)

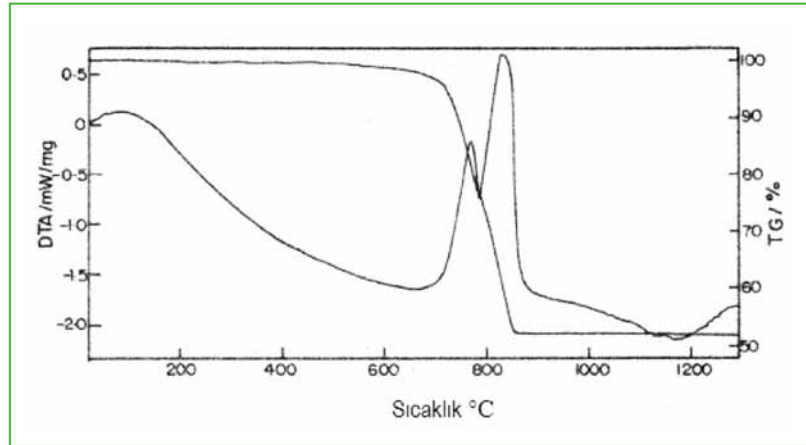
Dolomit fırına belirlenen sıcaklıklarda verilmiştir. Bu sıcaklıklardan alınan numuneler X-ışınları analizine tabi tutulmuştur.

BÖLÜM 6**DENEYSEL SONUÇLAR****6.1. Kalsinasyon Deneyi Sonuçları****izelge 6.1.** Dolomit cevherinin farklı sıcaklıklarda kalsinasyon sonuçları (süre 1 saat)

Sıcaklık °C	Kalsinasyon öncesi ağırlık (gr.)	Kalsinasyon sonrası ağırlık (gr.)	Yüzde Değişim (%)
900	248,25	212,57	35,68
	252,24	215,48	36,76
	250,91	213,47	37,44
1000	261,25	213,6	47,65
	257,27	209,54	47,73
	253,53	205,71	47,82
1100	249,90	201,53	48,37
	251,75	204,49	47,26
	252,27	203,79	48,48



Şekil 6.1. Dolomit cevherini sırasıyla 900-1000 ve 1100°C'lerde 1 saat kalsinasyon XRD sonuçları.



Şekil 6.2. Dolomitin DTA ve TG analizleri

Şekil 6,2'de dolomitin DTA ve TG analiz sonuçları görülmektedir. DTA eğrisi 777,8 °C ve 834 °C de iki zirve göstermektedir. İki aşamalı bir parçalanma reaksiyonu söz konusudur. Birinci aşamada 750 °C de dolomit yapısı kalsite dönüşmekte 950 °C de termal çözünmenin tamamlandığı anlaşılmaktadır. [45]

Dolomitin yapısındaki CaCO₃ ün varlığından dolayı dönüşüm sıcaklıkları 900-950 °C arasında olmaktadır.

TG ve DTA eğrisi kalsinasyonun iki kademeli olduğunu ortaya koymaktadır. Dolomitin daha düşük sıcaklıklarda kalsine olup MgO'ya dönmesi gerekliken yapıdaki CaCO₃'ün varlığından dolayı Kalsinasyon sıcaklığı artmaktadır. Yapılan deneylerdeki yüzde değişim oranları ve değişik sıcaklıklarda yapılan XRD sonuçlarına göre de artan sıcaklıkla beraber kalsinasyon oranı artmaktadır.

6.1.1. Kalsinasyonun Kinetiğinin Belirlenmesi

Termik ayrışma genellikle katı maddeler üzerinde ve çoğunlukla bir katı ve bir gaz ürün veren heterojen reaksiyonlar şeklinde metalürjik 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 (yüzeğe 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 metalürjik 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 etkiler. Bu nedenle kinetikte, değişim ve/veya dönüşüme katılan maddeler, biçimsel ve fiziksel anlamda incelenerek özelliklerine göre kinetikleri değerlendirilir.

Katı bir maddenin kimyasal reaksiyonunda, reaksiyonun gerçekleşme oranı belirlenebiliyorsa, reaksiyonun kinetik çözümü de olanaklıdır. Reaksiyonun gerçekleşme oranı (α) şu formülle bulunur;

$$\alpha = \frac{(CaO_d - CaO_t) + (MgO_d - MgO_t)}{(CaO_d - CaO_c) + (MgO_d - MgO_c)} \quad (6.1)$$

Buradaki indisler d ; dolomitteki metal oksidin ağırlıkça yüzdesini, t ; anındaki üründe metal oksidin ağırlıkça yüzdesini, c ; tam kalsine edilmiş üründe metal oksidin ağırlıkça yüzdesini ifade eder.

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edeceğimiz reaksiyon gerçekleşme oranları (α) kullanılarak reaksiyon hız sabitleri (k değerleri) hesaplanabilir.

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad (6.2)$$

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

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (6.3)$$

Bu denklemden k_1 değeri T_1 sıcaklığındaki ortalama k değeri, k_2 ise T_2 sıcaklığındaki ortalama k değeridir. R ise gaz sabitidir.

Bu verilerden yararlanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanarak $E_a = 159,66 \text{ kJmol}^{-1}$ bulunmuştur.

6.2 Redüksiyon Deney Sonuçları

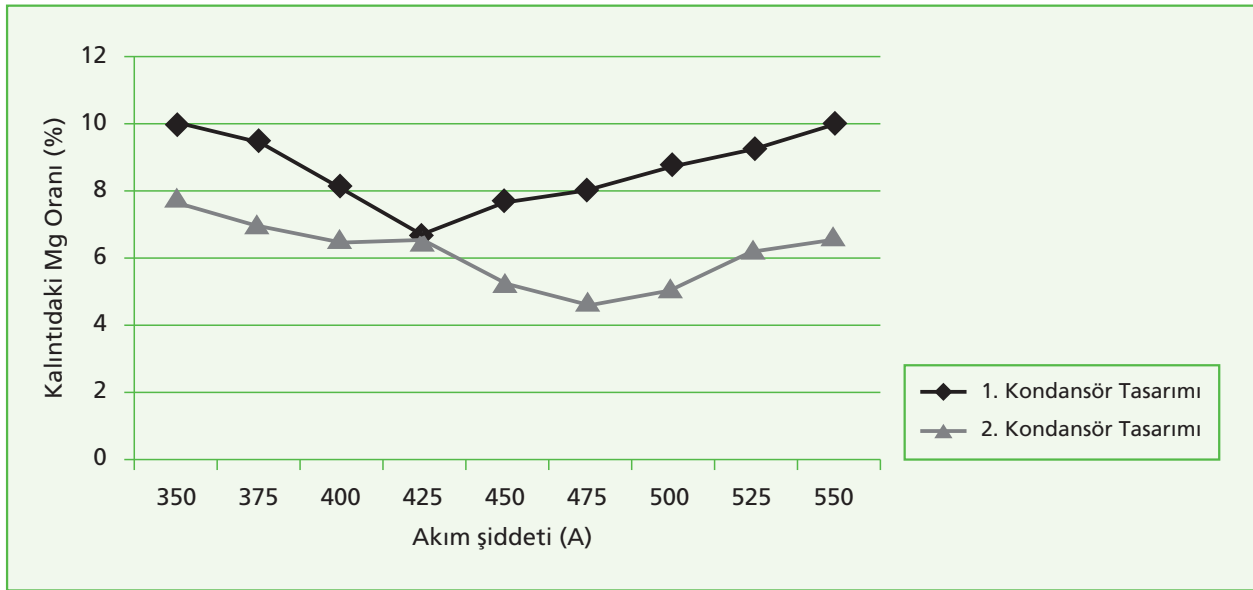
Deneylerde başlangıç ve sonuç ile kalıntı analizlerine bakılarak magnezyumun kazanım verimleri hesaplanmıştır. Magnezyum kazanım verimi için kullanılan formül aşağıda verilmiştir.

$$\% \text{ Mg kazanım verimi (\% } R_{\text{Mg}} \text{)} = \frac{\text{Üründeki metal ağırlığı} * \% \text{Mg}}{\text{Hammadde içerisindeki M ağırlığı} * \% \text{Mg}} * 100 \quad (6.4)$$

6.2.1. Alüminyum Toz Redükleyici İle Yapılan Deney Sonuçları

6.2.1.1. Akımın Şiddetinin Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi

Toz alüminyumun redükleyici olarak kullanıldığı deneylerde reaksiyon 5.1' e göre hesaplanmış oranlarda %100 stokiometrik olarak kullanılmıştır. Deneylerde akım şiddeti değiştirilmiş ve her bir deneydeki kalıntı ve kondansördeki tozların analizleri yapılmıştır. Kalıntı incelendiği zaman akımın kalıntıdaki magnezyum üzerine olan etkisi incelenmiştir.



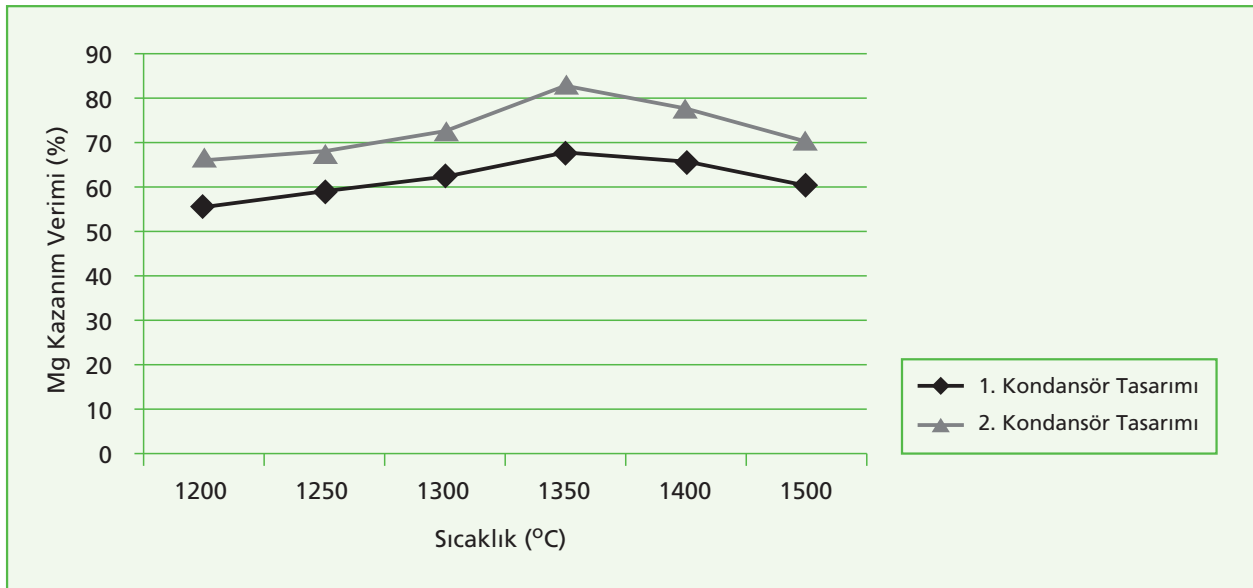
Şekil 6.3. Akım şiddetinin kalıntıdaki magnezyum oranına etkisi

(T=1400 °C, t=500 sn, P=3,5 t, %3,5 CaF₂)

Şekil 6,3'dan görüldüğü üzere akım şiddetindeki artışla beraber kalıntıdaki magnezyum oranı da azalmaktadır. Fakat belli bir akım şiddetinden sonra magnezyum oranındaki azalma durmakta ve tekrar artmaktadır. En iyi verim 425-450 A arasında alınmıştır.

6.2.1.2. Sıcaklığın Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi

Ark esnasında ölçülen sıcaklıkların magnezyum kazanımına olan etkileri Şekil 6.4'de gösterilmektedir. Magnezyum kazanım verimi artan sıcaklıkla beraber artmaktadır. Fakat 1600 °C nin üzerinde reaksiyonun sona erdiği ve magnezyum kazanım veriminin azalmaya başladığı görülmektedir. En iyi verimin 1400 °C'de olduğu tespit edilmiştir.



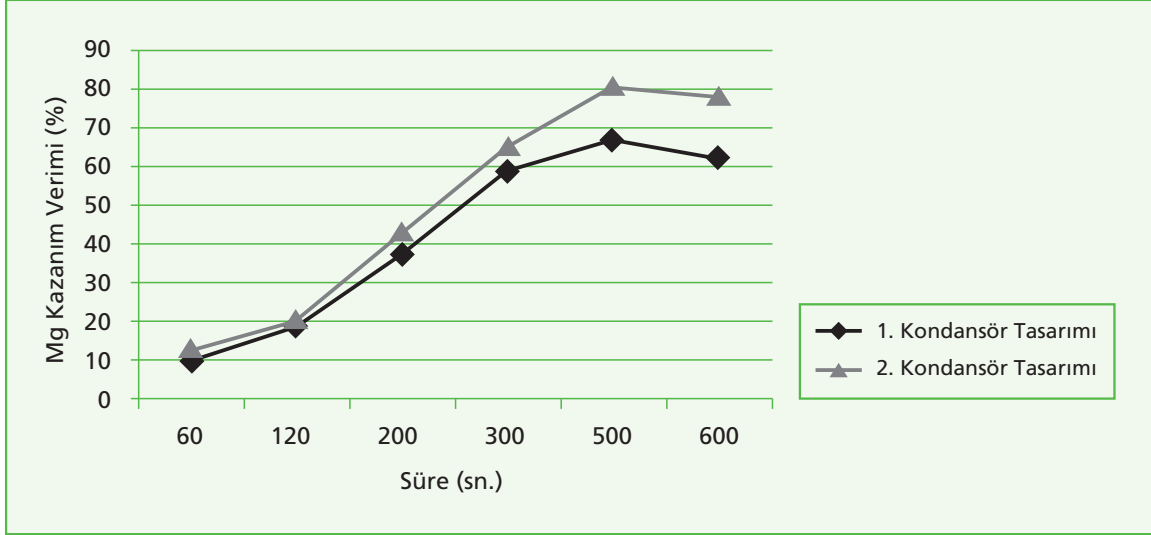
Şekil 6.4. Sıcaklığın magnezyum kazanım verimine etkisi

(A=450 A, t=500 sn, P=3,5 t, %3,5 CaF₂)

6.2.1.3. Redüksiyon Süresinin Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi

Ark ocağında yapılan çalışmalarda çok düşük ağırlıklı numuneler kullanıldığından redüksiyon süreleri kısa sürmektedir. Redüksiyon sürelerinin magnezyuma olan etkileri aşağıdaki şekilde görülmektedir. Magnezyum kazanım verimine sürenin etkisi genellikle doğru orantılı olarak görülmektedir.

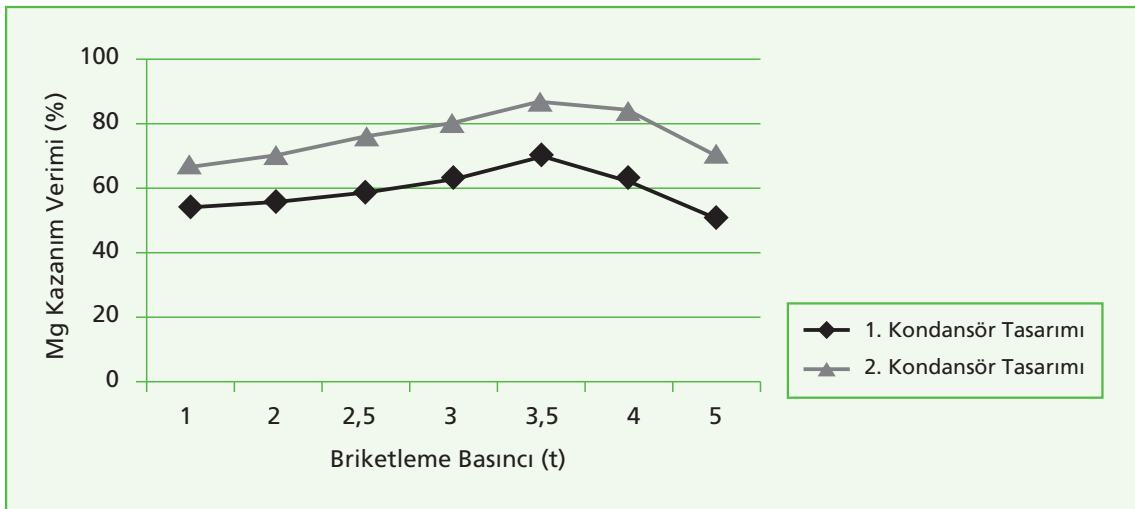
Yapılan deneylerde en yüksek verimin dakikalarda olduğu gözlemlenmiştir. Sürenin çok fazla artmasının magnezyum kazanım veriminde düşmeye yol açtığı tespit edilmiştir.



Şekil 6.5. Redüksiyon süresinin magnezyum kazanım verimine etkisi
(T=1400 °C, A=450A, P=3,5 t, %3,5 CaF₂)

6.2.1.4. Briketleme Basıncının Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi

Şekil 6.6'da briketleme basıncının değişiminin magnezyum kazanım verime nasıl bir etki ettiği görülmektedir.

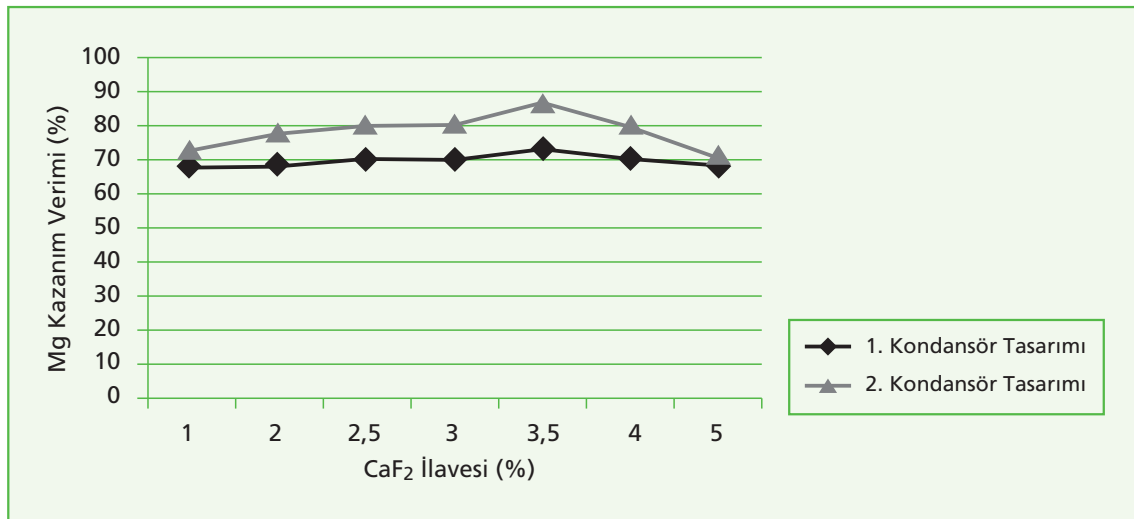


Şekil 6.6. Briketleme Basıncının magnezyum kazanım verimine etkisi
(T=1400 °C, A=450A, t=500 sn, %3,5 CaF₂)

Briketleme basıncının 3.5 ton olduğu durumda magnezyum kazanım oranı en fazla bulunmuştur. Briketleme basıncını artmasıyla magnezyum kazanım veriminde artış görülmektedir. Bunun nedeninin redüksiyon ajanıyla kalsine dolomitin temas bölgelerinin artan basınçla beraber artmasıdır. Fakat basıncın daha da artması ile magnezyum kazanım verimi düşmektedir, bunun nedeni araştırıldığında kaynaklarda redüksiyon ajanıyla kalsine dolomitin arasındaki boşluğu çok düştüğü bunun da magnezyum buharının briketten kolay kaçışını önlediği ve dolayısıyla verimin düştüğünden bahsedilmektedir. Buradaki bulgular da bu görüşü desteklemektedir.

6.2.1.5. CaF₂ Katkısının Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi

CaF₂ ilavesinin magnezyum kazanımına olumlu etki yaptığı tespit edilmiştir. Deney sonuçlarına göre CaF₂ en fazla etkiyi %2,7 civarında yapmaktadır. Dolayısıyla alüminotermik magnezyum üretiminde toplam şarjın %2,5-3'ü arasında CaF₂ ilavesi yapılması magnezyum kazanım verimine olumlu etki yapacaktır.



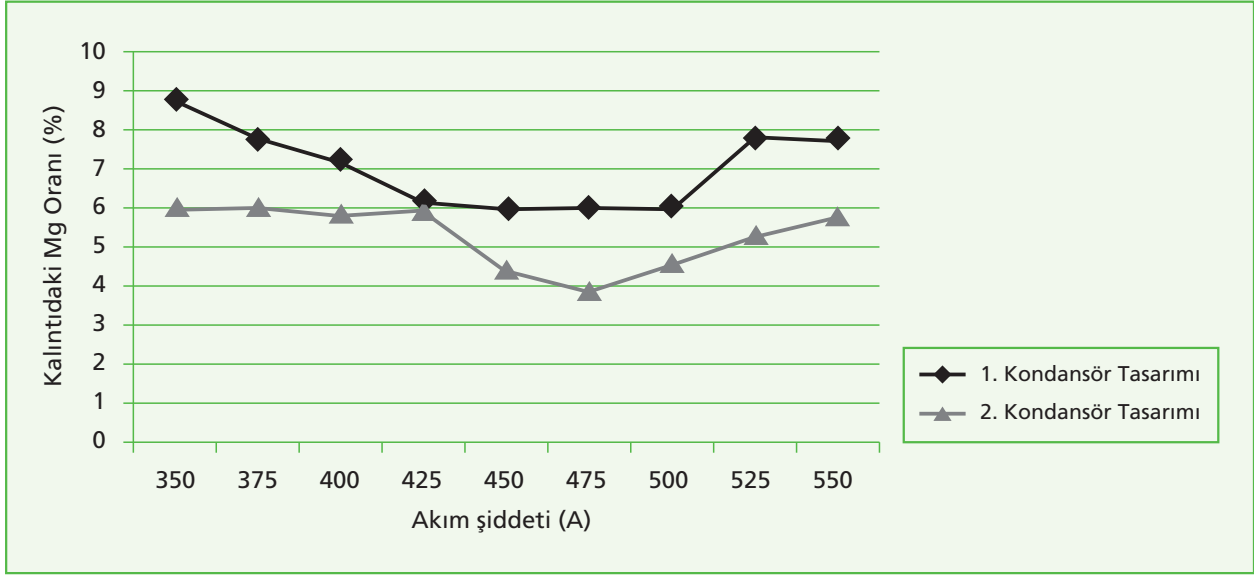
Şekil 6.7. CaF₂ ilavesinin magnezyum kazanım verimine etkisi
(T=1400 °C, A=450A, t=500 sn, P=3,5 t)

6.2.2. Alüminyum Talaş Redükleyici İle Yapılan Deney Sonuçları

Alüminyum redükleyici olarak toz yerine talaş kullanılarak da redüksiyon çalışmaları denenmiştir. Toz redükleyici incelenen parametreler talaş redükleyici kullanımında da incelenmiş ve talaş kullanımıyla redüksiyon veriminin arttığı magnezyum kazanımının daha yüksek seviyelere ulaştığı tespit edilmiştir. Deneyler yine 1. ve 2. Tasarım kondansörlerle gerçekleştirilmiştir.

6.2.2.1. Akım Şiddetinin Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi

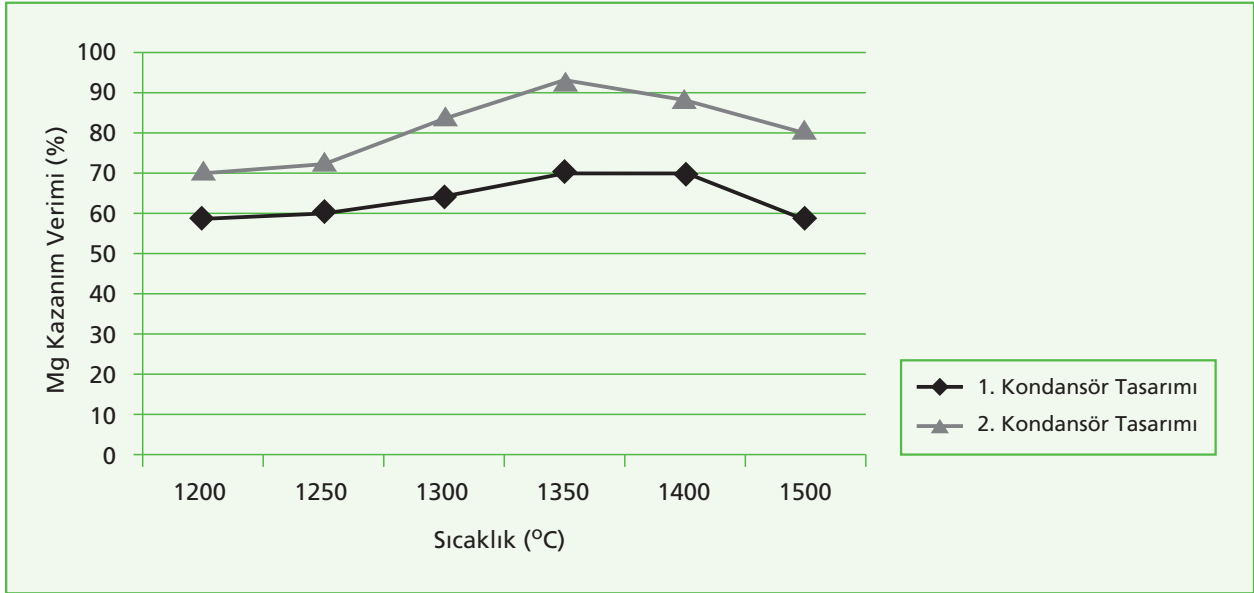
Talaş alüminyum redükleyici olarak kullanıldığında akım şiddetinin redüksiyona etkisi Şekil 6.8' de görülmektedir. Akım şiddetinin etkisi toz redükleyiciyle benzer özellik göstermekle beraber magnezyum kazanım verimleri daha yüksek ölçülmüştür.



Şekil 6.8. Akım şiddetinin kalıntıdaki magnezyum oranına etkisi
(T=1400 °C, t=500 sn, P=3,5 t, %3,5 CaF₂)

6.2.2.2. Sıcaklığın Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi

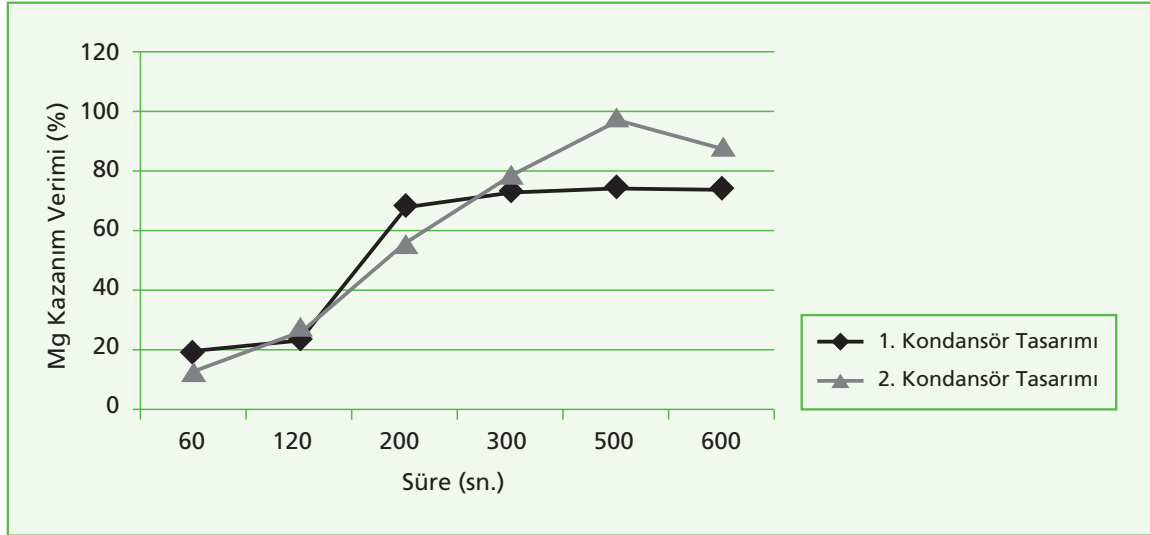
Artan sıcaklıkla beraber magnezyum kazanım verimi doğru orantılı olarak artmaktadır. Verim değerleri Şekil 6.9'da görülmektedir.



Şekil 6.9. Sıcaklığın magnezyum kazanım verimine etkisi
(A=450 A, t=500 sn, P=3,5 t, %3,5 CaF₂)

6.2.2.3. Redüksiyon Süresinin Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi

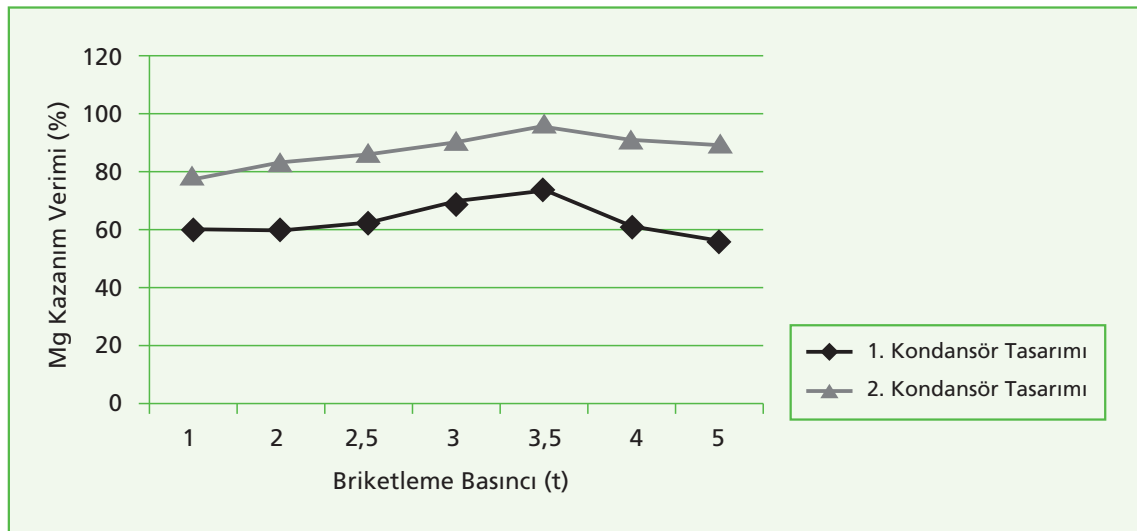
Ark ocağında yapılan çalışmalarda çok düşük ağırlıklı numuneler kullanıldığından redüksiyon süreleri kısa sürmektedir. Redüksiyon sürelerinin magnezyuma olan etkileri aşağıdaki şekil 6.10'de görülmektedir.



şekil 6.10. Redüksiyon süresinin magnezyum kazanım verimine etkisi
(T=1400 C, A=450A, P=3,5 t, %3,5 CaF₂)

6.2.2.4. Briketleme Basıncının Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi

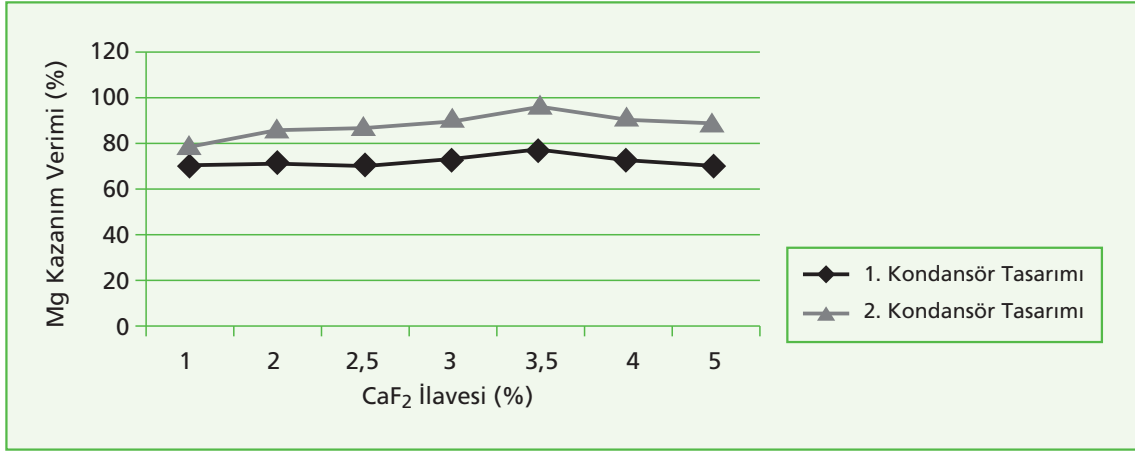
şekil 6.11'de briketleme basıncının değişiminin magnezyum kazanım verime nasıl bir etki ettiği görülmektedir.



şekil 6.11. Sıcaklığın magnezyum kazanım verimine etkisi
(T=1400 C, A=450A, t=500 sn, %3,5 CaF₂)

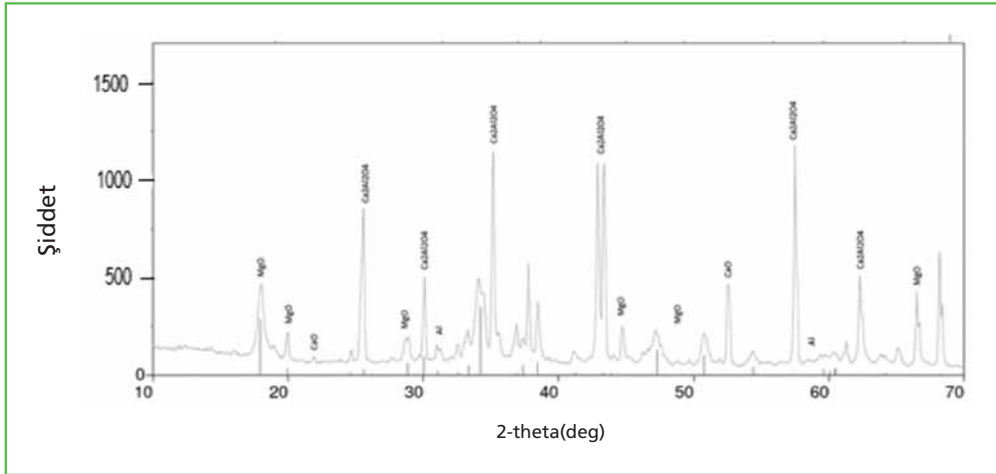
6.2.2.5. CaF₂ Katkısının Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi

CaF₂ ilavesinin magnezyum kazanımına olumlu etki yaptığı tespit edilmiştir. Şekil 6.12'de CaF₂ ilavesini magnezyum kazanım verimine etkisi görülmektedir.



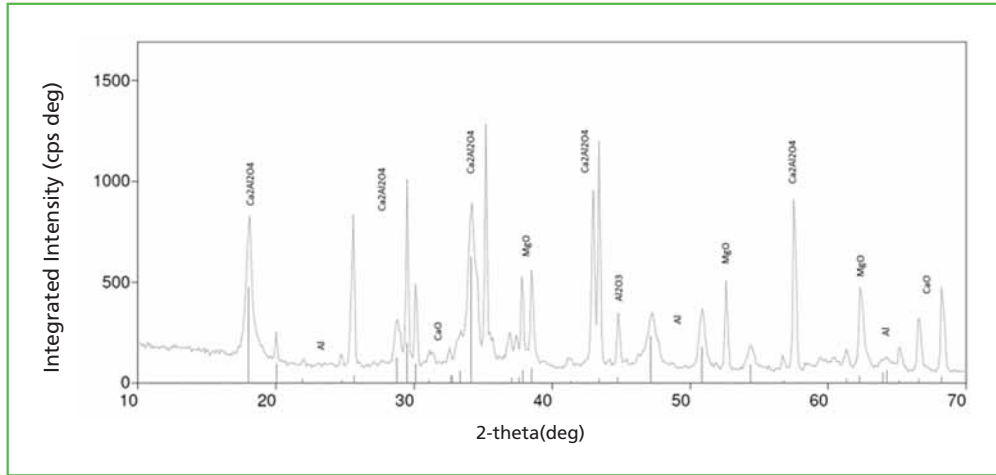
Şekil 6.12. CaF₂ ilavesinin magnezyum kazanım verimine etkisi
(T=1400 °C, A=450A, t=500 sn, P=3,5 t)

EAF' da magnezyum üretim çalışmalarında iki tip alüminyum redükleyici kullanılmıştır. toz ve talaş alüminyum redükleyiciler kullanıldığında redüksiyonda akım, sıcaklık, redüksiyon süresi, briketleme basıncı ve CaF₂ ilavesi parametreleri incelenmiş olup en iyi verimin talaş alüminyum redükleyici kullanımında olduğu tespit edilmiştir. Tüm deneylerde kalıntı toz ve oluşan ürünler analiz edilmiştir. Toz alüminyum deneydeki kalıntı toz X ışınları analizi Şekil 6.13' de görülmektedir.



Şekil 6.13. Toz alüminyum redükleyici kullanımındaki kalıntının XRD analizi
(T=1400 °C, A=450A, t=500 sn, P=3,5 t, %3,5 CaF₂)

Talaş alüminyum kullanımında koşullardaki kalıntı toz X ışınları analizi Şekil 6.14 ' de görölmektedir.



Şekil 6.14. Talaş alüminyum redükleyici kullanımındaki kalıntının XRD analizi
(T=1400 °C, A=450A, t=500 sn, P=3,5 t, %3,5 CaF₂)

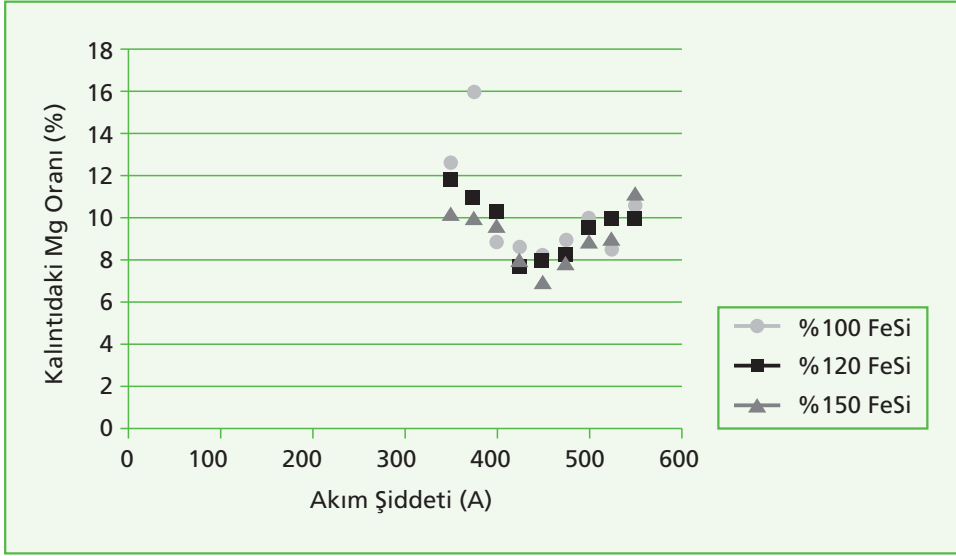
6.2.2. Ferrosilisyum Redükleyici İle Yapılan Deney Sonuçları

EAF'de alüminyumun redükleyici olarak kullanılması deneylerinin yanı sıra ferrosilisyum da redükleyici olarak denenmiş ve aynı parametreler incelenmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

Ferrosilisyumla yapılan deneylerde FeSi'nin %100, %120 ve %150 stokiometrik oranları kullanılmıştır. Redüksiyonda akım, sıcaklık, redüksiyon süresi, briketleme basıncı ve CaF₂ ilavesi parametreleri incelenmiştir.

6.2.2.1. Akımın Şiddetinin Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi

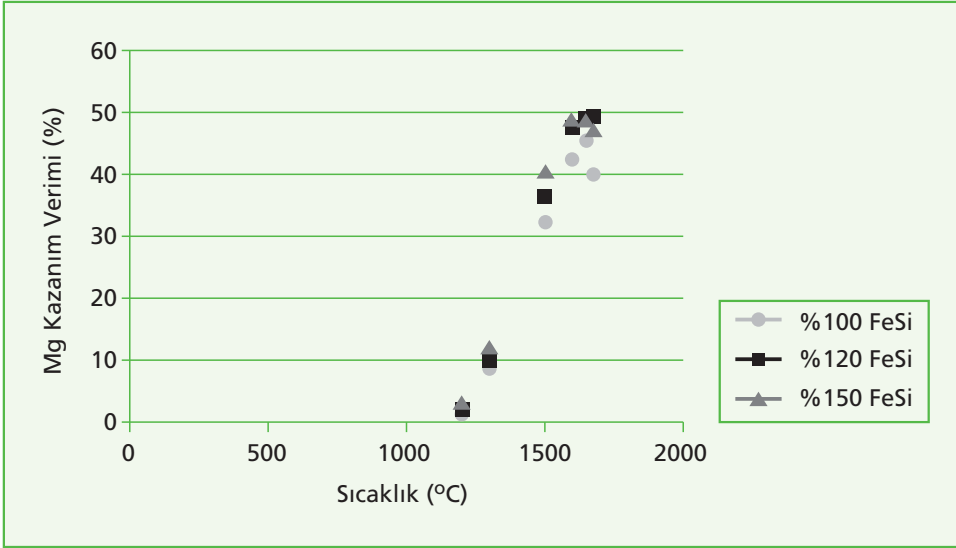
Şekil 6.15'de den görüldüğü üzere akım şiddetindeki artışla beraber kalıntıdaki magnezyum oranında düşme tespit edilmektedir.



Şekil 6.15. Akım şiddetinin kalıntıdağı magnezyum oranı üzerine etkisi
(T=1400 °C, A=450A, t=500 sn, %3,5 CaF₂)

6.2.2.2. Sıcaklığın Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi

Ark esasında ölçülen sıcaklıkların magnezyum kazanımına olan etkileri şekil de gösterilmektedir. Magnezyum kazanım verimi artan sıcaklıkla beraber artmaktadır. Fakat 1600 °C nin üzerinde reaksiyonun sona erdiği ve magnezyum kazanım veriminin azalmaya başladığı görülmektedir.

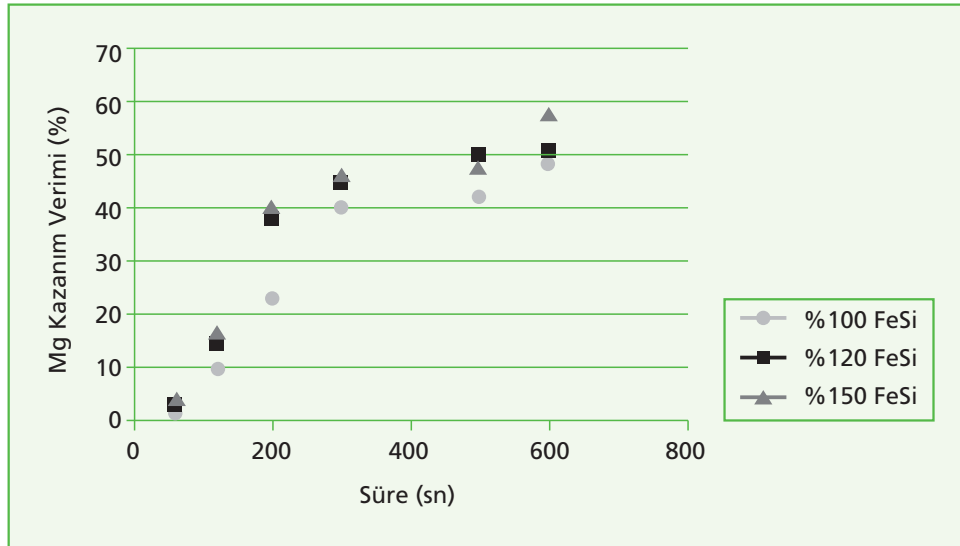


Şekil 6.16. Sıcaklığın magnezyum kazanım verimine etkisi
(T=1400 °C, A=450A, t=500 sn, %3,5 CaF₂)

6.2.2.3. Redüksiyon Süresinin Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi

Ark ocağında yapılan çalışmalarda çok düşük ağırlıklı numuneler kullanıldığından redüksiyon süreleri kısa sürmektedir. Redüksiyon sürelerinin magnezyuma olan etkileri aşağıdaki şekilde görülmektedir. Magnezyum kazanım verimine sürenin etkisi genellikle doğru orantılı olarak görülmektedir. Yapılan deneylerde en yüksek verimin dakikalarda olduğu gözlemlenmiştir.

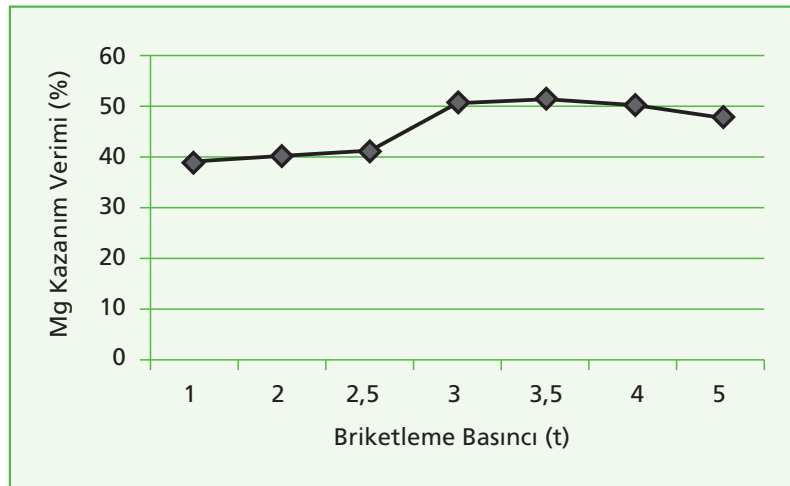
Sürenin çok fazla artmasının magnezyum kazanım veriminde düşmeye yol açtığı tespit edilmiştir.



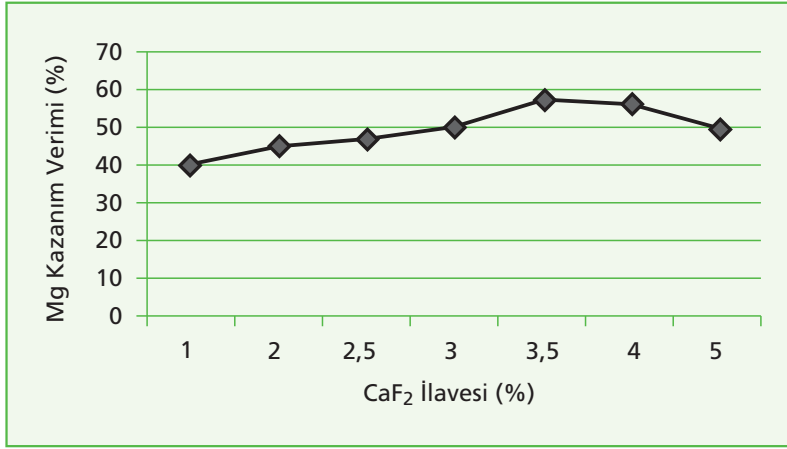
Şekil 6.17. Sürenin magnezyum kazanım verimine etkisi
(T=1400 °C, A=450A, t=500 sn, %3,5 CaF₂)

6.2.2.4. Briketleme Basıncının Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi

Şekil 6.18' de briketleme basıncının değişiminin magnezyum kazanım verime nasıl bir etki ettiği görülmektedir.

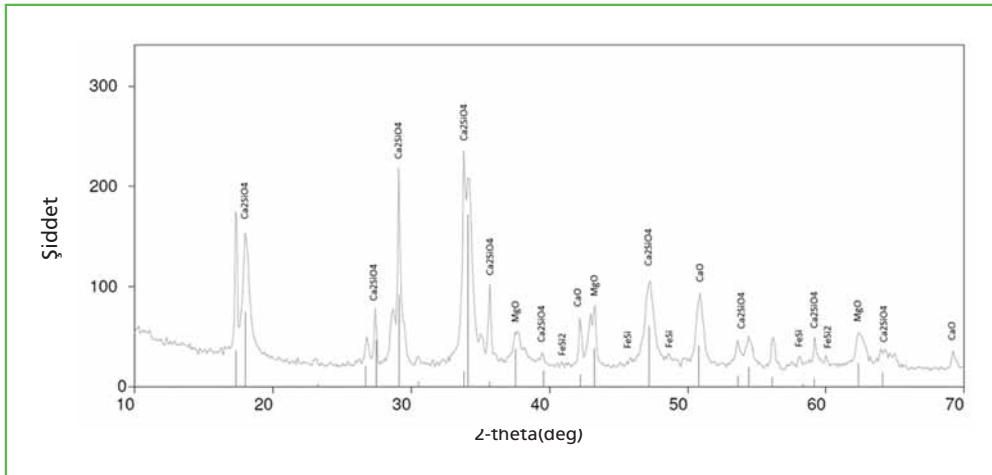


Şekil 6.18. Briketleme basıncının magnezyum kazanım verimine etkisi
(T=1400 °C, A=450A, t=500 sn, %3,5 CaF₂)

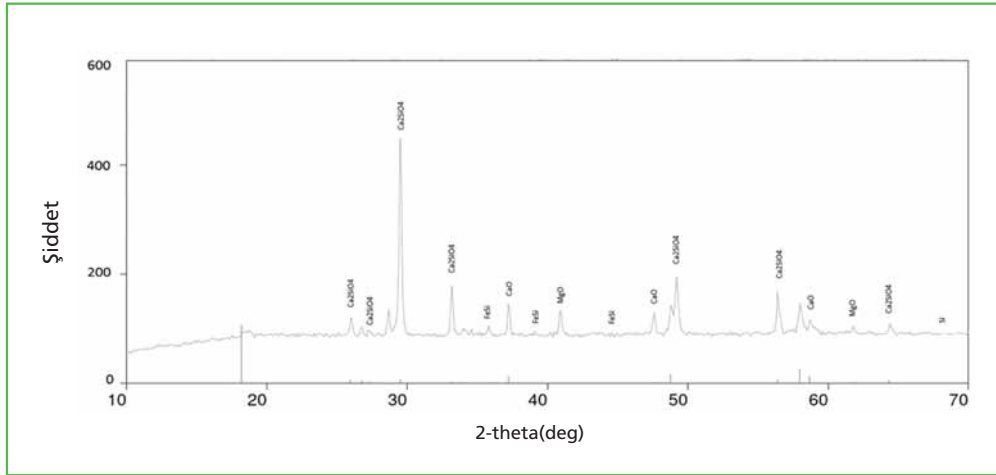
6.3.2.5. CaF₂ Katkısının Magnezyum Kazanım Verimine Etkisi

Şekil 6.19. CaF₂ ilavesinin magnezyum kazanım verimine etkisi
(T=1400 °C, A=450A, t=500 sn, %3,5 CaF₂)

Ferrosilisyumla yapılan deneylerde FeSi'nin %100, %120 ve %150 stokiyometrik oranları kullanılmıştır. Redüksiyonda akım, sıcaklık, redüksiyon süresi, briketleme basıncı ve CaF₂ ilavesi parametreleri incelenmiştir. Ferrosilisyumla yapılan redükleme deneylerinde FeSi'nin %100 ve %150 stokiyometrik oranları kullanıldığında kalıntı analizleri, Şekil 6.20 ve Şekil 6.21' de görülmektedir.



Şekil 6.20. Kalıntının XRD analizi
(T=1400 °C, A=450A, P=3,5 t, %100 FeSi)

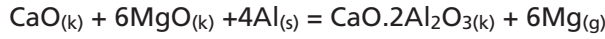


Şekil 6.21. Kalıntının XRD analizi

(T=1400 °C, A=450A, P=3,5 t, %3,5 CaF2, %150 FeSi)

6.3.3. Kalsine Dolomit ve Kalsine Manyezit Karışımı Kullanılarak Yapılan Redüksiyon Deneyleri

Bu deneylerde kalsine dolomit ve kalsine manyezit MgO-CaO-Al 6:1:4 molar oranı kullanılarak karıştırılmış ve alüminatermik redüksiyon deneyleri yapılmıştır. Ana reaksiyon aşağıda verilmiştir.



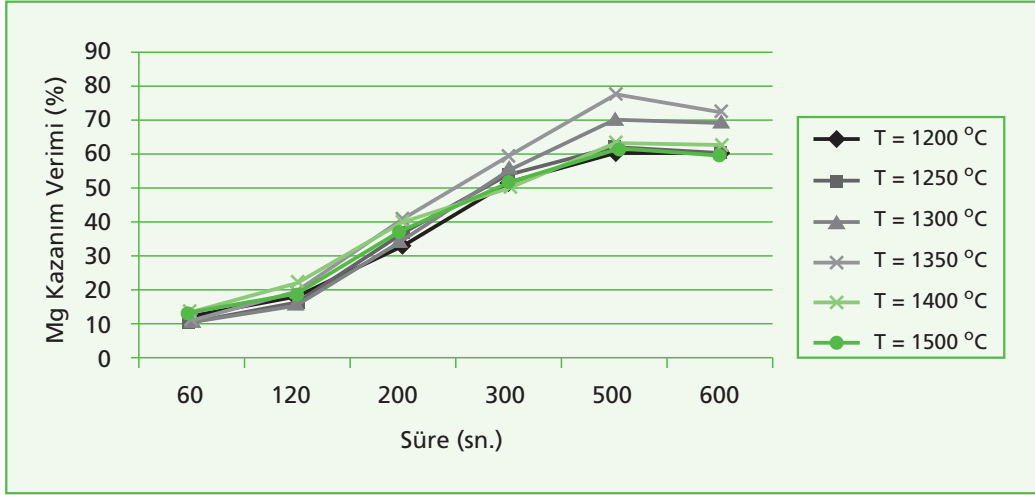
$$\Delta G^\circ = 1013,7 - 0,615T \text{ (kJ/mol)}$$

Reaksiyonun magnezyum buhar basıncı (P_{Mg}) aşağıdaki eşitlikle bulunur:

$$\Delta G = 1013,7 - 0,615T + RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_{\text{Mg}}}{P^\circ} \right)^6}{\left(\frac{a_{\text{Al}}}{a^\circ} \right)^4} \right] \text{ (kj / mol)}$$

Burada a_{Al} alüminyumun aktivitesi, a° ve P° standart değerler, R gaz sabitidir.

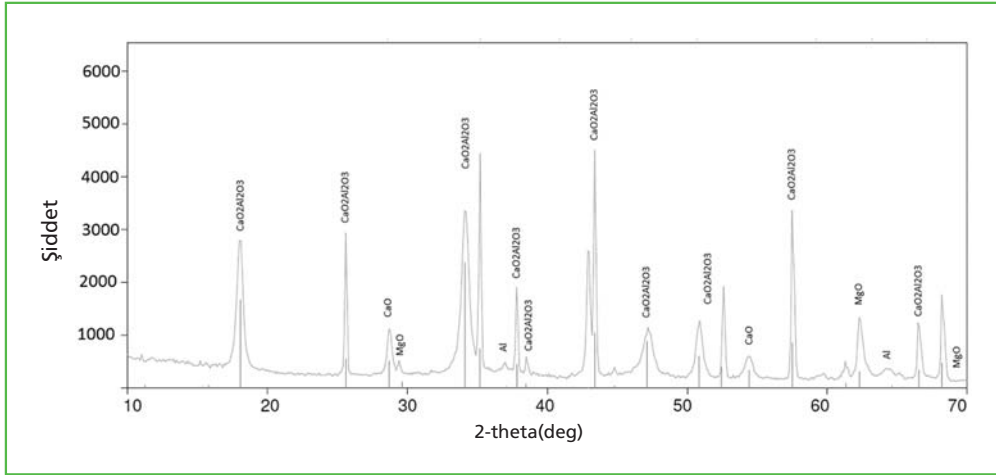
Bu eşitliğe göre redüksiyon 1375,8 °C' de 1 atm. Basınç altında meydana gelebilmektedir. [46]



Şekil 6.22. Sıcaklığın magnezyum kazanım verimine etkisi

(T=1400 °C, A=450A, P=3,5 t, %3,5 CaF₂)

Sıcaklığın artışıyla beraber magnezyum kazanım verimlerinde artış görülmektedir. Aşağıda kalıntının X-ışınları analizi verilmiştir.



Şekil 6.23. Kalıntının XRD analizi

(T=1400 °C, A=450A, P=3,5 t, %3,5 CaF₂)

6.4. Alüminotermik Redüksiyonun Kinetiğinin İncelenmesi

Termal redüksiyon metotlarında redüksiyon yüzdesinin değişimi oldukça geniş derecelerde değişebileceğinden reaksiyonların kinetik analizini yapmak zor olmaktadır. Yang J. ve arkadaşları alüminotermik redüksiyon kinetik koşullarını açıklamışlardır.

Buna göre, reaksiyon derecesini (oranını) (α) veren formül eşitlik de verilmiştir.

$$\alpha = \frac{n_{R,t} - n_{R,o}}{n_{R,f} - n_{R,o}}$$

Burada;

$n_{R,t}$ = T anındaki redüksiyon oranı-1

$n_{R,f}$ = Final redüksiyon oranı

$n_{R,o}$ = Başlangıçtaki redüksiyon oranını göstermektedir.

Başlangıçta $\alpha = 0$ olacağından denklem esasında şu şekildedir;

$$\alpha = \frac{n_{R,t}}{n_{R,f}}$$

Reaksiyon oranı aşağıdaki bağıntı biçiminde de tanımlanabilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k$$

Burada k (T), T' ye bağlı bir fonksiyon; $f(\alpha)$ da, α' ya bağlı bir fonksiyon olmak üzere redüksiyon prosesiyle beraber reaksiyon bölgesindeki azalma göz önüne alındığında

$$f(\alpha) = 1 - \alpha$$

olarak varsayılabılır. Bu reaksiyonun integrasyonu yapıldığında;

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)$$

Denklemin α ile t arasındaki ilişkiyi vermektedir.

$$-\ln(1 - \alpha) = kt$$

Denge sabitinin sıcaklıkla değişimi şu şekilde açıklanabilir.

Hız sabiti (k) ile sıcaklık arasındaki bağıntı Arrhenius denklemi ile açıklanır.

$$k = A \cdot e^{-E_a / RT}$$

$$\ln k_1 = \ln A - E_a / RT$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a / RT$$

$$\ln (k_1 / k_2) = E_a / R \times [(1 / T_2) - (1 / T_1)]$$

$\ln k$ 'ya karşı çizilen $1 / T$ grafiğinin eğimi E_a 'ni verir.

E_a = Aktifleşme Enerjisi (J/mol)

R = ideal gaz sabiti 8.31 J/(Kmol)

T = sıcaklık (kelvin K)

k = Reaksiyon hız sabiti

BÖLÜM 7

TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu tezdeki deneysel çalışmalarda ülkemizde bol miktarda mevcut olan dolomit cevheri ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$) ve manyezit cevherleri (MgCO_3) kullanılarak magnezyum üretimi amaçlanmıştır. Bunun için ilk aşama olan kalsinasyon işlemi ve parametrelerinin araştırılması yapılmıştır. İSO maden işletmelerinden temin edilen dolomit cevherinden 250 gr olacak şekilde numuneler hazırlanmış hazırlanan numuneler döner fırında 900-1100 °C arasında 0-120 dk. Sürelerinde kalsinasyona tabi tutulmuştur. kalsinasyon verileri incelenerek kalsinasyonun kinetik mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır.

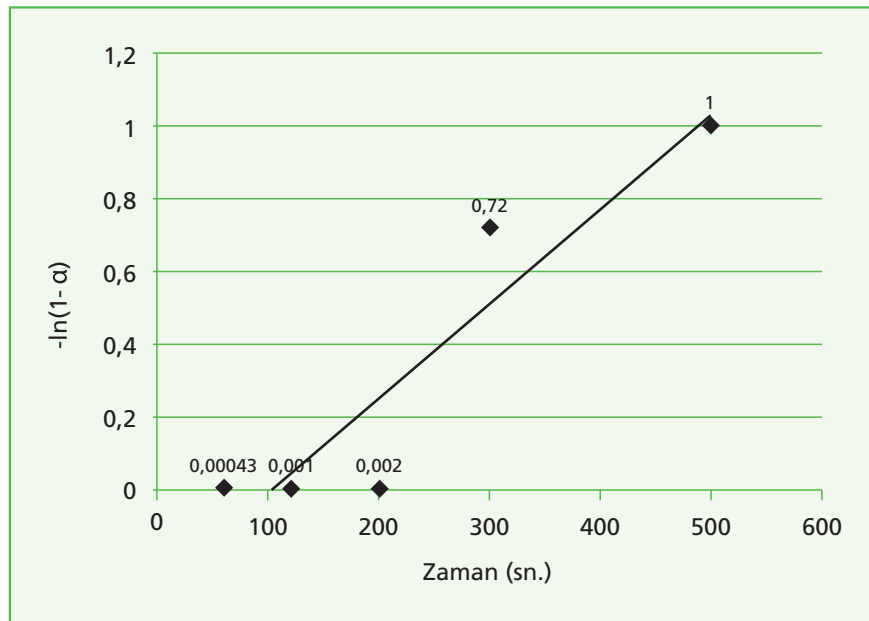
Literatürde belirtilen çalışmalardan anlaşıldığı üzere dolomitin TGA ve DTA verileri bize dolomit kalsinasyonunun CaCO_3 ve MgO oluşumu ve oluşan CaCO_3 'ün parçalanması olmak üzere iki aşamalı olduğunu söylemektedir. Kalsinasyon çalışmaları sırasında dolomitin daha düşük sıcaklıklarda MgO 'ya dönüşümünün (kalsinasyon) gerçekleşmesi beklenmesine rağmen dolomitin CaCO_3 oluşması ve CaCO_3 parçalanması nedeni ile 950-1000 °C'de kalsine olduğu yapılan tartımlarla belirlenmiştir. Kalsinasyon işlemi sıcaklık ve süre artışıyla doğru orantılı olarak artmaktadır.

Deneylerden elde eline bulgularda kalsinasyonun 1100 °C sıcaklık ve 1 saat süresince tam verimli olduğu tespit edilmiştir.

İşlemin kinetik mekanizması da araştırılmaya çalışılmıştır. Reaksiyonun aktivasyon enerjisini hesaplamak için $\ln k$ değerleri hesaplanmış ve $\ln k - 1/T$ grafiği çizilerek doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesap edilmiştir. Deneysel sonuçlara göre aktivasyon enerjisi değeri (E_a)

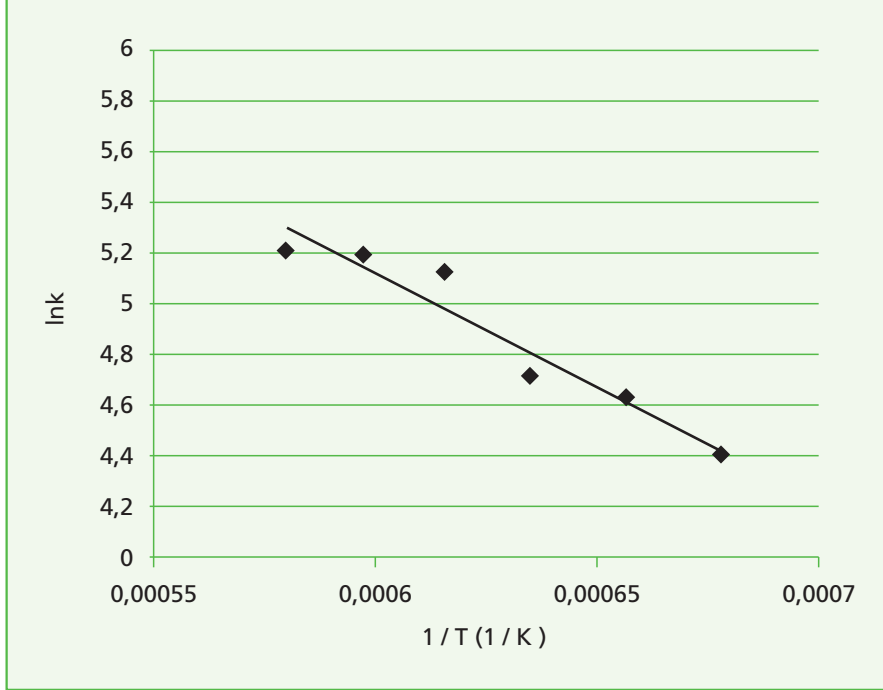
$E_a = 159,66 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Reaksiyonlardan elde edilen veriler sonucunda öncelikle $-\ln(1 - \alpha)$ grafiği çizilmiştir. Şekil 7.1' de grafik görülmektedir.



Şekil 7.1. Reaksiyon süresine bağlı olarak değişen $-\ln(1 - \alpha)$ grafiği

Bu grafikten hesaplanan k değerleri sonucunda ortaya Arrhenius eğrisi çıkmaktadır. Bu eğrinin eğimi de aktivasyon enerjisi vermektedir. Şekil 7.2' de Arrhenius eğrisi görülmektedir. Bu eğri yardımıyla reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanmış (E_a) ve değeri $112,54 \text{ KJ mol}^{-1}$ olarak hesap edilmiştir.



Şekil 7.2. Arrhenius eğrisi

Termal yöntemlerle magnezyum üretim denemelerinde özel olarak imal edilen laboratuvar ölçekli EAF fırını kullanılmıştır. Redüksiyon deneylerinde EAF da ark oluşumunda kullanılan akımın, redükleyici cinsi ve bileşiminin, sürenin, sıcaklığın, briketleri presleme basıncının, cüruf yapıcı ilavesinin ve EAF için tasarlanan kondansör tasarımının redüksiyona etkileri incelenmiştir.

Deneylerde kullanılan hammaddeler kalsine edilmiş dolomit, manezit, alüminyum toz ve talaşları ferrosilisyum ve cüruf yapıcı olarak kalsiyum florüdüdür.

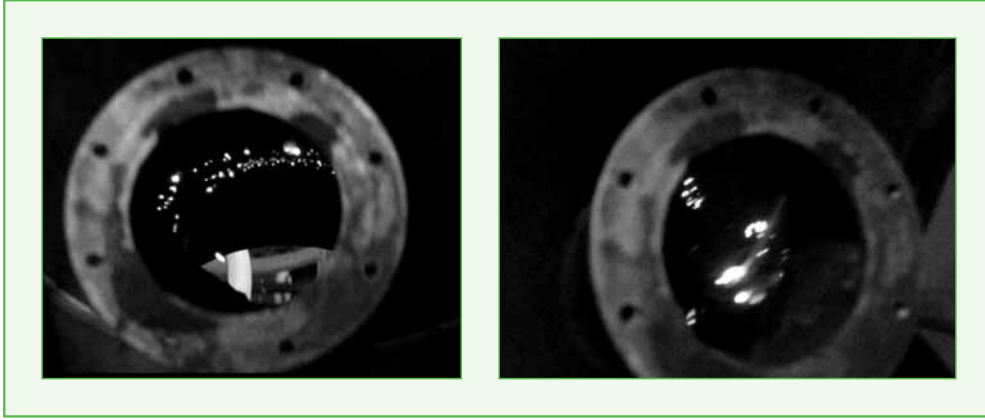
Uygun oranlarda yapılan karışımlar özel kalıpla değişik basınçlarla preslenmiş ve EAF fırının içerisindeki potaya yerleştirilmiştir. Tel halinde Termokupl Pt-Pt10Rh hammaddenin içerisine sokularak sıcaklıklar ölçülebilmştir. Sızdırmazlık için özel vakum jeli sürülerek sistem kapatılmış ve içerisi soy gazla süpürülmüştür. daha sonra vakum uygulanmış ve dijital göstergeden basın takip edilmiştir. Deneylerin sonucunda potada kalan redüksiyon artıkları ve kondansörde toplanan ürünler tartılmış, içerikleri belirlenmiş ve buna göre magnezyum kazanım verimleri hesaplanmıştır.

Magnezyum kazanım verimlerine bakıldığında ilk tasarlanan kondansörün verimli olmadığı tespit edilmiştir.

Verimin düşük çıkma sebepleri:

- Kullanılan kondansörün tasarımından doğan verimsizlikler,
- Kondansörün buharı tam olarak çekememesi nedeniyle magnezyum buharının toplayıcıya giremeden fırın çeperlerinde yoğuşması olarak düşünülmektedir.

Toz halde olan magnezyumun yüksek oksijen afinitesi, ona düşük alev sıcaklığında yanma özelliği kazandırmaktadır. Öyle ki toz magnezyum kibrit aleviyle bile yanmaktadır. Fırın çeperine tutulan kibrit alevi ile tozlar yakılmış ve magnezyum buharının fırın içinde farklı bölgelerde yoğunlaştığı gözlenmiştir. Magnezyum tozlarının yanması Şekil 7.3' da görülmektedir.



Şekil 7.3. Fırın çeperlerinde magnezyum kalıntılarının yanması

Dolayısıyla magnezyum üretiminde üretim parametreleri kadar oluşan buharı yoğunlaştıracak kondansörün de etkisi çok önemli olmaktadır. Bu yüzden iyi bir kondansör tasarımı magnezyum üretimi için oldukça önemli bir parametredir.

Alüminotermik magnezyum üretim çalışmalarında redükleyici olarak merc kalite alüminyum tozu ve alüminyum talaşları redükleyici olarak denenmiştir. Yapılan çalışmalarda talaş alüminyumun toza göre daha fazla verimli olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin talaş alüminyumun sıvı faz banyosu oluşturması ve magnezyum oksidin içine daha fazla penetre olarak daha geniş bir temasta bulunması sonucunda redükleme kabiliyetini artırmasının olabileceği düşünülmektedir. Magnezyum oksidin alüminotermik redüksiyonu bir katı-sıvı reaksiyonudur, dolayısıyla sıvı alüminyumun magnezyum oksit fazının içerisine penetrasyonu ile meydana gelmektedir. Bu da talaş alüminyum kullanımıyla daha fazla sağlanabilmektedir.

EAF fırını laboratuvar ölçekli çalışmada magnezyum üretimde incelenen ilk parametre kullanılan akımın şiddetinin etkisidir. Kalıntıda en düşük magnezyum değerlerine en düşük magnezyum değerine 475 A' de rastlanmıştır.

Akımın artışıyla beraber magnezyum kazanım veriminde artış gözlenmiştir. Bunun nedeninin artan akımla beraber oluşan arkın şiddetinin artışı bu arkın numuneye daha fazla nüfuz ederek redüksiyonu kolaylaştırdığı tahmin edilmektedir. Fakat akım şiddetinin çok fazla artışı olumsuz etkiye neden olmaktadır, bunun sebebinin de çok fazla arkın numuneyi dağıttığı ve redüksiyona olanak vermediği şeklinde yorumlanmıştır.

Sıcaklığın etkileri araştırıldığında sıcaklığın sırasıyla 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 ve 1500 °C olduğu durumlardaki sonuçlardan yorumlanmıştır.

Sıcaklığın artışıyla beraber redüksiyon verimi de doğru orantılı olarak artmaktadır. En iyi redüksiyon yüzdesi 1400 °C' de elde edilmiştir.

Redüksiyon süreleri incelendiğinde sürenin artmasıyla redüksiyonun da doğru orantılı olarak arttığı tespit edilmiştir. Magnezyum kazanım veriminde en iyi verim 500 sn de elde edildiği görülmüştür.

Sürenin çok fazla artışı redüksiyon verimini değiştirmemiş çünkü redüksiyon artık sona ermiştir, bundan dolayı sürenin çok fazla artışıyla redüksiyon verimi artmamaktadır.

İncelenen bir diğer parametre briketlerin sıkıştırma kuvvetidir. 5 tona kadar değişik oranlarda basınç uygulanmış ve bu basıncın redüksiyona olan etkisi incelenmiştir. En iyi verimin 3,5 tonda olduğu tespit edilmiştir. Sıfırdan artan kuvvetlerde redüksiyon verimi de artmaktadır, fakat uygulanan basıncın çok fazla artmasıyla redüksiyon yüzdesinde düşüş tespit edilmiştir. basınç kuvvetiyle redüksiyonun artması daha önce yapılan literatür çalışmalarında incelenmiş olup bunun nedenin MgO-CaO ile redüksiyon ajanı arasındaki teması arttırmamasından bahsedilmiştir. Fakat basıncın çok artması yapıda boşluk bırakmadığından oluşan magnezyum buharının çikışını zorlaştırmakta bu da magnezyum üretim verimini düşürmektedir.

cüruf yapıcının redüksiyona olan rolüne bakıldığında %3,5' e kadar CaF₂ ilavesinin magnezyum kazanım verimine oldukça olumlu olduğu görülmüştür. Daha önce yapılan çalışmalarda CaF₂ ilavesinin MgO-CaO ve oksijen iyonunun reaktivitesini arttırdığı ve bunun da MgO-CaO ve alüminyum arasındaki reaksiyonu hızlandırdığı söylenmiştir. Dolayısıyla CaF₂ ilavesi ile redüksiyon verimi artmaktadır.

Çalışmanın amacı ölkemizde bol miktarda hammaddesi olduğu halde üretimi yapılamayan magnezyum metalinin ölkemiz sanayi koşullarında üretilmesinin parametrelerini incelemek ve bu teknolojiyi ölkemize kazandırmaktır. Bu çalışmalar laboratuvara ölçekli malzemelerle yapıldığından bundan sonraki aşamanın daha büyük kapasiteli pilot ölçekli tesislerde denenmesi olmalıdır.

Magnezyum üretimi için vakum altında çalışıldığından sızdırmazlık ve vakum sistemleri önem kazanmaktadır. Bu yüzden vakum altında üretim için şarj ve deşarj sistemleri uygun biçimde geliştirilmelidir.

Yapılan çalışmalarda kondansörün magnezyum toplanmasında çok önemli bir parametre olduğu görülmüştür.

Bu yüzden tesis kurulurken uygun kondansörün tasarlanması mutlaka gereklidir. İyi dizayn edilmemiş bir kondansör sistemi üretimi olumsuz yönde etkileyecektir. Bunun için kondansör tasarımına önem verilmesini kesinlikle öneririz.

Yapılan çalışmalarda EAF fırını kullanıldığından karbon ürünlerde çok fazla yer alamamaktadır. Bu karbonun EAF yapısında olan elektrottan geldiği bilinmektedir. Bunun önüne çok fazla geçilememekle beraber karbonu ürünlere sokmayacak uygun bir filtre kısmı geliştirebilir. Bu sayede daha temiz ürünler elde edilebilir.

BÖLÜM 8**GENEL SONUÇLAR**

1. Bu tezde dolomit cevherinden termal yöntemlerle magnezyum üretiminin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için termal yöntemlerden alüminotermik redüksiyon yöntemi seçilmiş, bu yöntemin reaksiyon ve termodinamik şartları incelenerek buna uygun parametreler belirlenmiştir.
2. Bu amaçla ilk olarak dolomit cevheri kalsine edilmiş ve bu kalsine dolomit deneylerde kullanılmıştır.
3. Alüminotermik redüksiyon parametrelerinin gerektirdiği tozlar (dolomit, toz alüminyum, bağlayıcı, cüruf yapıcı) karıştırılmış, bu tozlar kalıba konularak değişik yükler altında preslenip yaklaşık 20 gramlık briketler hazırlanmıştır.
4. Magnezyum redüksiyon veriminin iyileştirilmesi için yaklaşık değişik oranlarda oranında CaF_2 tozu curuflaştırıcı olarak karışıma eklenmiştir.
5. Reaksiyon sonucunda elde edilen magnezyum, buhar fazındadır. Bu nedenle magnezyum buharının istenilen yerde yoğunlaşmasını sağlamak için toplayıcı tasarımı yapılmıştır. Ancak yapılan toplayıcının fırına giriş kısmından yeterince magnezyum buharı toplanamadığından farklı bir toplayıcı dizaynına gerek duyulmuştur. Toplayıcının fırına yerleştirilebilmesi için fırında değişiklikler yapılmıştır.
6. Bu tezde farklı akım şiddetleri, redüksiyon süreleri, sıcaklık, briketleme basıncı ve cüruf yapıcının redüksiyona etkisi incelenmiştir.
7. Yapılan deneyler sonucunda en yüksek %96.75 verimiyle magnezyum elde edilmiştir.
8. Bu veriler ülkemizde mevcut hammaddeler kullanılarak endüstrinin ihtiyacı olan saflıkta ve yüksek verimle magnezyum metali üretilebileceğini göstermiştir.

BÖLÜM 9

EKONOMİK İRDELEMELER

Bu tezde dolomit cevherinden termal yöntemlerle magnezyum üretiminde değişik redükleyiciler denenerek EAF için en uygun ve ekonomik olanının belirlenmesine çalışılmıştır. Bu amaçla redükleyici olarak alüminyum toz, talaş (hurda) ve ferrosilisyum denenmiştir. Hammadde olarak da dolomit ve manyezit cevherleri tercih edilmiştir. Her bir redükleyici ve hammadde için en yüksek verim elde edildiğindeki koşullar göz önüne alınarak ekonomik değer hesaplanmıştır.

Hammadde olarak dolomit kullanıldığında redükleyici olarak alüminyum tozu kullanılarak yapılan deneylerde toz harcanan enerji 25,06 KWh; hurda talaş için harcanan enerji 23,75 KWh; FeSi için harcanan enerji 28,5 KWh olarak bulunmuştur. Dolayısıyla enerji tüketimi açısından en uygun redükleyici hurda alüminyum kullanımı olacaktır.

Hammadde olarak manyezit kullanıldığında redükleyici olarak alüminyum tozu kullanılarak yapılan deneylerde toz harcanan enerji 25,72 KWh; hurda talaş için harcanan enerji 24,93 KWh; FeSi için harcanan enerji 30,01 KWh olarak bulunmuştur. Dolayısıyla enerji tüketimi açısından en uygun redükleyici hurda alüminyum kullanımı olacaktır. Hammadde kaynakları enerji açısından kıyaslandığından dolomitten üretimin daha ekonomik olduğu görülmektedir.

Hammadde ve redükleyici fiyatlarına baktığımızda 2013 verilerine göre dolomit fiyatları yaklaşık olarak 240 TL/t, manyezit fiyatları 1400 TL/t, ferrosilisyum fiyatları 2 TL/kg, alüminyum toz 450TL/kg, alüminyum hurda 1,90 TL/kg olarak görülmektedir. Birim fiyatlara bakıldığından en ekonomik olanın hammadde olarak dolomit, redükleyici olarak alüminyum hurda (talaş) kullanımı olduğu açıktır.

Sonuç olarak termal yöntemler içinden EAF kullanımı için en ekonomik olanın dolomitten alüminyum hurda (talaş) kullanılarak yapılacak magnezyum üretimi olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] B. L. Mordike, T. Ebert, *Materials Science and Engineering A302*, 37-45, Magnesium Properties - applications - potential, 2001.
- [2] K. U. Kainer, *Magnesium Alloys and Technologies* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KG aA, Weinheim, 2003.
- [3] Kramer, D. A., *Magnesium, Its Alloys and Compounds*, US Geological Survey Openfile Report, 2001.
- [4] Emley, E. F., *Principles of Magnesium Technology*, Pergamon Press, London, 1966.
- [5] F. Czerwinski, *Magesium Injection Molding*, Springer, 2008.
- [6] F. Habashi, *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol.II, 1997.
- [7] Aghion E., Golub G., *Production Technologies of Magnesium*, Springer, 2006.
- [8] Acar Özel başkanlığındaki Seramik ve Cam Hammaddelerine bağlı Dolomit Grubu, Yedinci 5 yıllık kalkınma planı, (1995-1999)-Devlet Planlama Teşkilatı.
- [9] Yukarıtirtar-Aşağıtirtar köyleri (Isparta kuzeydoğusu) arasında gözlenen manyezit yatağının oluşumu ve kökeni-Yusuf Topak, 2006.
- [10] Deniz Suyu ve Sülfatlı Suların Beton Dayanımına Etkisi-İnşaat Mühendisi Hasan Mehmet Kuyumcu, Sakarya Üniversitesi, FBE, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [11] Magnezyum ve Alaşımlarının Yerli Kaynaklardan Eldesi ve Geliştirilmesi, Onuralp Yücel, Bora Derin, Yeliz Demiray, Proje No: 105M071, 2008.
- [12] Decker. R. F., *The Renaissance in Magnesium*, *Advanced Materials and Processes*, 9, (31-33), 1998.
- [13] Sattler, H.P., Yoshida, T., *Recycling of Magnesium from Consumer Goods after Use*, *Magnesium Alloys and Their Applications*, Garmisch-Partenkirchen, DGM 1992 ISBN 3-88355-184-8, pp. 29-36.
- [14] Mordike, B.L., Hehmann, F.: *Magnesium Alloys and Their Applications*, Garmisch-Partenkirchen 1992, DGM, ISBN 3-88355-184-8.
- [15] *Introduction to Material Science*, Chapter 3, *The Structure of Crystalline Solids*, University of Virginia, Department of Materials Science and Engineering, 2009.
- [16] Hort, N., *Mit Leichtigkeit in die Zukunft*, *Helmholtz Gemeinschaft Jahresheft*, 2005.
- [17] Schemme. K., *Magnesiumwekstoffw für die neunziger Jahre*, *Aluminium*, 67., Jahrgang, 2, 167-179, 1991.
- [18] Dargusch M, Hisa M, Caceres CH, and Dunlop GL, in *Proceedings 3-rd, International Magnesium Conference*, The Institute of Materials, London, UK, 153, 1997.
- [19] http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/modul_pdf/521MMI288.pdf
- [20] <http://www.turkcebilgi.com/magnezyum/ansiklopedi>
- [21] http://www.yildiz.edu.tr/~akdogan/lessons/malzeme2/Aluminyum_ve_Aluminyum_Alasimlari.pdf
- [22] http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/modul_pdf/521MMI288.pdf

- [23] Neite. G, Kubato. K., Higashi. K., Hehmann. F., Magnesium-Based Alloys, Materials Science and Technology, ASM, Metals Park, Ohio, 1999.
- [24] Magnezyum ve Metal Tozları Endüstri ve Ticaret A. Ş. Firma içi materyal, (1995)
- [25] www.dogalgazprojesi.com/forum/forum_posts.asp?TID=4288
- [26] Horst E. Friedrich, Barry L.Mordike, Magnesium Technology Metallurgy, Design Data,Applications, Springer, 2006.
- [27] O. Akyayla, Magnezyumun Ekonomik ve Ticari Değerinin Metalurjik Analizi , Y.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bitirme Tezi, 2004
- [28] Moschel, W., Seliger, H., Suchy, R., Zur Technologie der Magnesiumherstellung, Angewandete Chemie, 63,17-18, Pp: 385-395, 1951.
- [29] Yiğit, S., Kalsine Dolomitin Silikotermik Redüksiyonu ile Magnezyum Metal Üretimi, Y.Lisans Tezi, İTÜ, FBE, 2004.
- [30] T.A. Duncan, Production of Magnesium by the Carbothermic Process at Permanente, Trans. Of AIMME, 159 ,pp. 308-314, 1959.
- [31] Emley, E. F., Principles of Magnesium Technology, Pergamon Press, London, 1966.
- [32] Simandly, G.J, Primary Magnesium Industry at the Crossroads, Light Metal Age, 65, 2, Pp: 32, 2007.
- [33] Sevruykov, N., Kuzmin, B., General Metallurgy, Mir Publishers, Moscow, 1969.
- [34] Habashi, F., Principles of Extractive Metallurgy, Vol. 2, Wiley-VCH., 1997.
- [35] Abdellatif, M., Mintek Thermal Magnesium process (MTMP): Theoretical and Perational Aspects, Southern African Pyrometallurgy, Johannesburg-Southern Africa, 2006.
- [36] Bor, F.Y., Metallerde Redüksiyon, Ekstraktif Metalurji Prensipleri, Kısım II, Teknik Üniversite Matbaası, Gümüşsuyu, İstanbul, 510-519, 1989
- [37] Tomasek, K., Imris I., Magnesium Production Possibilities From Slovak Dolomite and Magnesite Raw Materials and Wastes, 35th Annual Conference of Metallurgists of CIM, Monreal-Quebec, 213-220, 1996.
- [38] Pidgeon, L.M., Alexandar, W.A., Thermal Production of Magnesium-Pilot Plant Studies on the Retort, Ferrosilicon Process, AIME, 159, (1944).
- [39] Pidgeon, L.M., US Patent 2330143, Method and Apparatus for Producing Magnesium,1943.
- [40] Jackman, J.R., Luyckx L. A., Gill J. S., Method of Manufacturing Magnesium Powder From Magnesium Crown, US patent 5658367, (1997).
- [41] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,V. 15, John Wiley & Sons,New York, 1992.
- [42] Bettanini C, Zanier S and Enrici M (1980) U.S. Pat. 4, 238, 223.
- [43] S. Africa Pat. 8704237, 1987.
- [44] <http://www.chemicalelements.com/elements/mg.html>
- [45] Gunasekaran S., Anbalagan G., Thermal decomposition of natural dolomite, Bull. Mater. Sci., Vol. 30, No. 4, pp. 339-344. © Indian Academy of Sciences.,339, 2007.
- [46] Hu, W. X., Feng N. X., Wang Y. W., Wang, Z. H., Magnesium Production by Vacuum Aluminothermic Reduction of a Mixture od Calcined Dolomite and Calcined Magnesite, Magnesium Techonology 2011, ISBN: 978-1-118-02936-7, Wiley, TMS ,2011.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Gökhan ÖZER
Doğum Tarihi ve Yeri	22/01/1978/Zonguldak
Yabancı Dili	İngilizce
E-posta	ozergokhan@gmail.com

Öğrenim Durumu			
Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Metaller ve Malzeme Müh.	Y.T.Ü.	2005
Lisans	Metaller ve Malzeme Müh.	Y.T.Ü.	2002
Lise	Elektronik	Ereğli EML	1995

İş Tecrübesi		
Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2002	Y.T.Ü. Metaller ve Malzeme Mühendisliği Bölümü	Araştırma Görevlisi

Yayımları	
Makale	
1	Ozer G., Yuksel C., Comert Z. Y., Guler K. A., The Effects of Process Parameters on the Recycling Efficiency of Used Aluminium Beverage Cans (UBCs), MATERIALS TESTING-MATERIALS AND COMPONENTS TECHNOLOGY AND APPLICATION, Vol. 55, Issue 5, pp. 396-400, (2013)
2	Gökhan ÖZER, Sarp Burgucu, Müzeyyen Marşoğlu, A Study on the Recycling Aluminium Alloy 7075 Scrap, MATERIALS TESTING-MATERIALS AND COMPONENTS TECHNOLOGY AND APPLICATION, Vol. 54, Issue 3, pp. 175-178, (2012)
3	Gökhan ÖZER, Kerem Altuğ GÜLER, Murat LUŞ, Effects of Squeeze Pressure on Microstructure, Porosity and Hardness of in situ Mg ₂ SiAl-Si-Cu Composite, MATERIALS TESTING-MATERIALS AND COMPONENTS TECHNOLOGY AND APPLICATION, Vol. 54, Issue 1, pp. 26-29, (2012)
4	Kerem Altug Guler, Zeynep Taslicukur, Gokhan Ozer, Production of open cell aluminium metal foam with lost foam technique, MP Materials Testing-Materials and Components Technology and Application, Vol. 53, Issue 5, pp. 295-297, (2011)
5	Ozer G., Guler K. A., Taslicukur Z., "Cellular Aluminium Foam Metal Production with Space Holder Particles" , (2010), Materials Testing-Materials and Components Technology and Application, Vol. 52, Issue 6, pp. 379-382, (2010)
6	E. Kelesoğlu, Y. Eraslan, Ozer G., "Deformation Character of the Aluminum Alloy AA 6063 Depending on the Homogenization State", (2009), MP Materials Testing, Vol. 51, Issue 6, pp. 390-393, (2009)

Yayınları	
Bildiri	
1	Hüseyin Murat Lus, Gökhan Ozer, Kerem Altug Guler, In Situ Composite of (Mg2Si)/Al Fabricated by Squeeze Casting, Orlando, FL, USA, TMS 2012, 141st Annual Meeting & Exhibition, Vol. 1, pp. 775-781, (2012)
2	Ozer G., Kisasoz A., Guler K.A., Karaaslan A., Aluminum Matrix Composite Fabrication by Infiltration of SiC Preforms Using Squeeze Casting Technique, 8th International PhD Foundry Conference, Brno, CZECH REPUBLIC, (2011)
3	Ozer G., Lus M., Effect of Predeformation and Holding Time on Microstructure in A319 Alloy Prepared by SIMA Process, 13th International Materials Symposium (IMSP'2010), Denizli, TURKEY, (2010)
4	Güler K.A., Özer G., Taşlıçukur Z, A Novel Pattern Material for Investment Casting: Foam Wax, 69th World Foundry Congress, Hangzhou, CHINA, (2010)
5	Guler K. A., Taslicukur Z., Ozer G., Expanded Polystyrene (EPS) Pattern Application in Investment Casting and Chemical Removing, 11th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, ECERS, Crakow, POLAND, (2009)
6	Ozer G., Ekerim A., Kapalı Hücre Alüminyum Köpük Metal Üretiminde Sıcaklığın Köpük Oluşumuna Etkisinin Araştırılması, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (İATS'09), Karabük, TURKEY, (2009)
7	Ozer G., Evcimen N., Ekerim A., High Purity Pig Iron Production by Using Steel Scrap and Comparison with Sorelmetal , 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (İATS'09), Karabük, TURKEY, (2009)
8	Balaban C., Sen O., Guler K. A., Ozer G., 380 Alaşımının Soğuma Eğrisinde ve Akışkanlığında Tane İnceltmenin Etkisi, 13. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, TURKEY, (2006)
9	Taslicukur Z., Balaban C., Ozer G., Guler K. A., Kuskonmaz N., Cigdem M. , Seramik ve Kum Kalıp Prosesleriyle Üretilen Ayakkabı Çekicinin Özelliklerinin Karşılaştırılması, 12. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, TURKEY, (2005)
Proje	
1	Termal Yöntemlerle Magnezyum Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi, BAP, 2010-06-01 - 2012-06-01
2	Bakır Alaşımlarından Sıma Yöntemi ile Küresel Mikroyapılı Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu, BAP, 2010-05-01 - 2012-05-01
3	Sinterlenmiş NdFeB mıknatıslarının toz metalurjik yöntem ile üretilmesi, BAP, 2008-03-01 - 2010-03-01

Ödülleri	
1	Tübitak Uluslararası Bilimsel Yayınları Teşvik Ödülü, 2011
2	Tübitak Uluslararası Bilimsel Yayınları Teşvik Ödülü, 2010
3	Yıldız Teknik Üniv. Rektörlüğü Teşekkür Belgesi, 2010



**İSTANBUL
SANAYİ ODASI**

Meşrutiyet Caddesi No:62 Tepebaşı 34430 - İstanbul Tel: (0212) 252 29 00 Faks: (0212) 249 50 07 e-posta: kobi@iso.org.tr
(Elektronik) ISBN: 978-605-137-323-2