

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOLOMİTTEN MAGNEZYUM ÜRETİMİNDE PROSES PARAMETRELERİNİN
ARAŞTIRILMASI VE TERMODİNAMİK MODELLENMESİ**

YAHYA BAYRAK

**DOKTORA TEZİ
METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÜRETİM PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. AHMET EKERİM**

İSTANBUL, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOLOMİTTEN MAGNEZYUM ÜRETİMİNDE PROSES PARAMETRELERİNİN
ARAŞTIRILMASI VE TERMODİNAMİK MODELLENMESİ

Yahya BAYRAK tarafından hazırlanan tez çalışması 02.08.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Ahmet EKERİM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ahmet EKERİM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Onuralp YÜCEL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Recep ARTIR
Marmara Üniversitesi

ÖNSÖZ

Lisans eğitimimden, doktora tezimi tamamladığım bu ana kadar mesleki bilgisini, birikimini ve kişisel desteğini benden esirgemeyen; akademik hayatımda bir teşekkürden çok daha fazlasını borçlu olduğum değerli hocam Prof. Dr. Ahmet EKERİM'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez için hammadde ve ekipman sağlayan Kare Seramikten Turhan TAMBAŞ'a, Refsan Refrakterden Şule BİNGÜL'e ve bölümümüz öğretim üyelerinden Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI'ya, Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ'a, Prof. Dr. H. Aygül YEPREM'e, Dr. Öğr. Üy. Oğuz Kaan ÖZDEMİR'e, Dr. Öğr. Üy. Burak BİROL'a, Konya Selçuklu Krom Magnezitten Doç. Dr. Ziya ASLANOĞLU'na, Teknolab'dan Köksal YILMAZ'a ve deneysel çalışmalarda yardımını esirgemeyen Şaban CEYLAN'a, Arş. Gör. Ahmet KABİL'e, Arş. Gör. Kubilay ÖZTÜRK'e, Arş. Gör. Serhat ACAR'a, Arş. Gör. Rıdvan GECÜ'ye, Arş. Gör. Zekeriya Yaşar CÖMERT'e, Arş. Gör. Mahmut EROL'a, Arş. Gör. Sercan BASİT'e, Arş. Gör. Dr. Alptekin KISASÖZ'e ve yazım aşamasında desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. C. Bora DERİN'e, Arş. Gör. Dr. Nilüfer EVCİMEN DUYGULU'ya, Öğr. Gör. Ali Rıfat ÜNAL'a, Dr. Yük. Müh. İbrahim Gökhan GÜNDÜZ'e ve bu tezin ortaya çıkmasında büyük emekleri olan Dr. Yük. Müh. Raşit SEZER'e teşekkür ederim.

Son olarak, bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan, maddi ve manevi desteklerini şahsımdan hiçbir zaman esirgemeyen annem merhume Methiye BAYRAK'a, babam Ahmet BAYRAK'a, tüm kardeşlerime ve eşim Mücahide BAYRAK'a teşekkür ederim.

Ağustos, 2019

Yahya BAYRAK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT.....	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Hipotez.....	3
BÖLÜM 2	
MAGNEZYUMUN TARİHÇESİ.....	5
2.1 Magnezyumun Keşfi.....	5
2.2 Üretim Tarihi.....	6
2.2.1 İngiltere.....	6
2.2.2 Fransa.....	7
2.2.3 Kanada.....	7
2.2.4 ABD.....	8
2.2.5 Japonya.....	9
2.2.6 Norveç.....	10
2.2.7 İtalya.....	10
2.2.8 Brezilya.....	10
2.2.9 İsrail.....	10
2.2.10 Yugoslavya.....	11
2.2.11 Rusya.....	11
2.2.12 Kazakistan.....	11
2.2.13 Ukrayna.....	11
2.2.14 Hindistan.....	11

2.2.15 Çin.....	11
2.2.16 Türkiye.....	12

BÖLÜM 3

MAGNEZYUM ÜRETİMİNDE HAMMADDELER	13
3.1 Malzeme ve Redükleme Yöntemleri.....	13
3.2 Hammaddeler	14
3.2.1 Hammaddelere Göre Üretim Prosesleri.....	14
3.2.1.1 Manyezit.....	15
3.2.1.2 Dolomit.....	15
3.2.1.3 Bişofit	15
3.2.1.4 Karnalit	15
3.2.1.5 Serpantin	16
3.2.1.6 Deniz suyu	16

BÖLÜM 4

MAGNEZYUM ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	18
4.1 Elektrokimyasal Yöntemler	18
4.1.1 Doğal Hammaddeden Magnezyum Klorür Tuzların Hazırlanması ...	18
4.1.2 Magnezyum Klorür Tuzlarının Kurutulması	21
4.1.3 Elektrolizde Kullanılan Elektrolit Tipleri	22
4.1.3.1 Alternatif Elektrolit.....	22
4.1.3.2 Sabit elektrolit.....	23
4.1.4 Elektroliz Hücresinin Termal Dengesi.....	24
4.1.5 Elektroliz Hücrelerindeki Elektrot Tipleri	24
4.1.6 Endüstride Kullanılan Elektrokimyasal Üretim Prosesleri	25
4.1.6.1 DSM ve Rus Prosesi	25
4.1.6.2 Dow Prosesi.....	26
4.1.6.3 MagCorp Prosesi	27
4.1.6.4 Hidro Magnezyum Prosesi	28
4.1.6.5 Magnola Prosesi	29
4.1.6.6 AMC Prosesi	31
4.1.7 Elektroliz Hücreleri	32
4.1.7.1 I.G. Farben Hücresi.....	32
4.1.7.2 Norsk-Hydro Hücresi	33
4.1.7.3 Alcan Hücresi.....	34
4.1.7.4 Dow Hücresi	34
4.2 Termal Redüksiyon Prosesleri.....	35
4.2.1 Karbotermik Redüksiyon	35
4.2.2 Silikotermik Redüksiyon	37
4.2.3 Alüminotermik Redüksiyon	38
4.2.4 Kalsiyum Karbür ile Redüksiyon	41
4.2.5 Pidgeon Prosesi	42
4.2.6 Bolzano Prosesi	42
4.2.7 Magnetherm Prosesi	43

4.3	Termal Proseslerin Karşılaştırılması	44	
4.4	Magnezyum Kullanım alanları	45	
BÖLÜM 5			
TERMODİNAMİK ANALİZLER			46
BÖLÜM 6			
DENEYSEL ÇALIŞMALAR			55
6.1	Deney Düzenineğinin Hazırlanması	56	
6.2	Üretim öncesi hazırlık	58	
6.2.1	Hammadde Seçimi	58	
6.2.1.1	Magnezyum oksit	58	
6.2.1.2	Dolomit.....	59	
6.2.1.3	Kalsiyum Oksit	60	
6.2.1.4	Alüminyum Oksit.....	61	
6.2.1.5	Sentetik Cüruf	62	
6.2.1.6	Alüminyum Talaşı	63	
6.2.1.7	Ferrosilisyum	64	
6.2.1.8	Kalsiyum Karbür	65	
6.2.2	Hesaplamalar	67	
6.2.3	Kurutma.....	70	
6.2.4	Sinterleme	70	
6.2.5	Presleme.....	70	
6.2.6	Deneyin Yapılışı	71	
6.3	Üretim	71	
6.3.1	Deney Sisteminin Optimizasyon Çalışmaları	72	
6.3.1.1	Cüruf Yapıcı Katkılı Deneyler	72	
6.3.1.2	Sentetik Cüruf Katkılı Deneyler	73	
6.3.2	Karşılaştırma deneyleri.....	73	
6.3.2.1	Alüminyum-Dolomit Redüksiyonu	73	
6.3.2.2	Ferrosilisyum Redüksiyonu	74	
6.3.2.3	Kalsiyum Karbür Redüksiyonu.....	74	
6.3.3	Karakterizasyon	75	
6.3.3.1	XRD Analizi	75	
6.3.3.2	Karbon Tayini	75	
6.3.3.3	Atomik Absorbsiyon Spektrometre Analizi	75	
6.3.3.4	XRF Analizi	75	
BÖLÜM 7			
SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....			76
7.1	Termodinamiksel İnceleme.....	76	
7.2	Proses Değişkenleri ve Deney Sisteminin Optimizasyonu	78	
7.2.1	Cüruf Yapıcı Katkılı Deneyler	79	
7.2.2	Sentetik Cüruf Katkılı Deneyler	82	
7.3	Karşılaştırma Deneyleri	84	

7.3.1	Alüminyum-Dolomit Redüksiyonu	84	
7.3.2	Ferrosilisyum Redüksiyonu	86	
7.3.3	Kalsiyum Karbür Redüksiyonu.....	86	
7.4	Karşılaştırma Sonuçları.....	87	
7.5	Karakterizasyon Sonuçları.....	89	
7.5.1	XRD Analiz Sonuçları	90	
7.5.1.1	Mg Tozlarının Analizi	90	
7.5.1.2	Cürufların Analizi	96	
7.5.1.3	Termodinamik Analiz İncelemesiyle Deneysel Sonuçların Karşılaştırılması.....	102	
7.5.2	Karbon Tayini Sonuçları.....	103	
7.5.2.1	Magnezyum Tozlarının Karbon Tayini.....	103	
7.5.2.2	Cürufların Karbon Tayini	105	
7.5.3	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Analiz Sonuçları.....	107	
7.5.4	XRF Analiz Sonuçları	109	
7.5.5	Verim Hesaplamaları.....	111	
BÖLÜM 8			
SONUÇ VE ÖNERİLER			120
KAYNAKLAR.....			124
ÖZGEÇMİŞ.....			128

SİMGE LİSTESİ

A	Amper
Al	Alüminyum
Ca	Kalsiyum
Cm	Santimetre
°C	Santigrat derece
g	Gram
h	Saat
J	Joule
K	Kelvin
kg	Kilogram
m	Metre
Mg	Magnezyum
mm	Milimetre
N	Newton
P	Basınç
Si	Silisyum
V	Volt
W	Watt

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik absorpsiyon spektrometresi
Atm	Atmosfer basıncı
Ppm	Milyonda bir (Parts per million)
XRD	X ışını difraksiyonu
XRF	X ışını floresans spektrometresi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 4. 1	DSM/Rus prosesi akış şeması 25
Şekil 4. 2	Üç aşamalı klorlama ünitesinin sistematik görünüşü 26
Şekil 4. 3	Dow prosesi akış şeması 27
Şekil 4. 4	MagCorp prosesi akış şeması 28
Şekil 4. 5	Hydro magnezyum prosesi(Kanada) akış şeması 29
Şekil 4. 6	Magnola prosesi akış şeması 30
Şekil 4. 7	AMC prosesi akış şeması 31
Şekil 4. 8	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) 33
Şekil 4. 9	Norsk-Hydro Hücresi, 1) Anot blokları, 2) Çelik Katot, 3) Elektrolit akış yönü 33
Şekil 4. 10	Alcan Elektroliz Hücresi, 1) Refrakter ayırım duvarları, 2) Elektroliz (A) ve metal ayırma bölümlerine (B) yöneltici kapılar, 3) Katot, 4) Anot, 5) Magnezyum biriktirme kutucuğu, 6) Katot kulakları 7) Gaz çıkışı (A) Elektroliz zonu, (B) Metal ayırma zonu 34
Şekil 4. 11	Dow hücresi, 1) Silindirik grafit anot, 2) Konik çelik katot, 3) Çelik kabuk, 4) Dış kabuk, 5) Magnezyum toplama yeri 35
Şekil 4. 12	Pidgeon Prosesinde kullanılan retort, 1)Radyasyon kalkanı, 2) Fırın duvarı, 3) Su soğutmalı yoğunlaştırıcı, 4) Taç şekilli kristal magnezyum tanecikleri, 5) Vakum pompası bağlantısı 42
Şekil 4. 13	Bolzano reaktörü 1) Çelik gövde 2) Refrakter 3) Taşınabilir şarj paketleri 4) Şarj briketleri 5) Şarj destekleri 6) Elektrik ısıtıcıları 7) Çıkarılabilir yoğunlaştırma bölgesi 8) Yoğunlaşmış magnezyum 43
Şekil 4. 14	Magnetherm prosesi şematik görünüşü1) Döküm alma deliği 2) Grafit seramik astar 3)Kalsine dolomit, kalsine boksit ve FeSi 4) Merkezi bakır elektrot 5) Vakum pompası bağlantısı 6) Destilasyon bağlantısı 7) Sıvı magnezyum 8)Su soğutmalı çelik pota 9) Karbon elektrot 10)Magnezyum buharı 44
Şekil 5. 1	MgO ve Al redüksiyon FactSage diyagramı..... 47
Şekil 5. 2	MgO'in Al ile redüksiyonuna ait FactSage diyagramı, (a) karbonlu, (b) karbonsuz..... 48
Şekil 5. 3	Dolomit'in Al ile redüksiyonuna ait FactSage diyagramı, (a) karbonlu, (b) karbonsuz..... 50

Şekil 5. 4	MgO'in (MgO veya Dolomit) ferrosilisyum ile redüksiyonuna ait FactSage diyagramı.....	52
Şekil 5. 5	MgO'in kalsiyum karbür ile redüksiyonuna ait FactSage diyagramı.....	53
Şekil 5. 6	Dolomit'in kalsiyum karbür ile redüksiyonuna ait FactSage diyagramı.....	54
Şekil 6. 1	Deney düzeneğinin şematik görünüşü(a), magnezyum yoğunlaştırma haznesi(b); 1)Su girişi, 2)Su çıkışı, 3)Paslanmaz çelik gövde, 4)Grafite pota, 5)Alümina refrakter, 6)Kapak, 7)Grafite elektrot, 8)İletken tabla(Cu), 9)Mg yoğunlaşma bölgesi, 10)Metal körük, 11)Vakum 10-1atm 12)Vakum valfi, 13)Argon gaz girişi, 14)Argon valfi, 15)vakum göstergesi ve 16)Grafite iletkenlik sağlayıcısı	57
Şekil 6. 2	Magnezyum oksidin XRD paterni.....	59
Şekil 6. 3	Dolomitin XRD paterni	60
Şekil 6. 4	Kalsiyum oksidin XRD paterni	61
Şekil 6. 5	Alüminyum oksidin XRD paterni	62
Şekil 6. 6	Sentetik cürufun XRD paterni	63
Şekil 6. 7	Alüminyum talaşının elektron mikroskobu görüntüsü	63
Şekil 6. 8	Ferrosilisyumun makro (a) ve mikro (b) görüntüsü	64
Şekil 6. 9	Ferrosilisyumun XRD paterni	65
Şekil 6. 10	Kalsiyum karbürün makro (a) ve mikro (b) görüntüsü.....	66
Şekil 6. 11	Kalsiyum karbürün XRD paterni	66
Şekil 6. 12	Presleme kalıbı ve preslenmiş numune örneği.....	70
Şekil 6. 13	Üretim prosesi ve karakterizasyonu akış şeması	72
Şekil 7. 1	Cüruf yapıcı katkılı deneylere ait harcanan toplam enerji grafiği.....	80
Şekil 7. 2	Cüruf yapıcı katkılı deneylere ait ölçülen en yüksek sıcaklık grafiği	80
Şekil 7. 3	Cüruf yapıcı katkılı deneylerden 1,5 dakika ve 600 amperlik deneye ait sıcaklık-zamana grafiği	81
Şekil 7. 4	Cüruf yapıcı katkılı deneylerden 1,5 dakika ve 600 amperlik deneye ait akım ve gerilimin zamana bağlı değişim grafiği.....	81
Şekil 7. 5	Sentetik cüruf katkılı deneylere ait harcanan toplam enerji grafiği	83
Şekil 7. 6	Sentetik cüruf katkılı deneylere ait harcanan toplam enerji grafiği ölçülen en yüksek sıcaklık grafiği	84
Şekil 7. 7	Al-Dolomit redüksiyon deneylerine ait harcanan toplam enerji grafiği	85
Şekil 7. 8	Al-Dolomit redüksiyon deneylerine ait ölçülen en yüksek sıcaklık grafiği...	85
Şekil 7. 9	1,5 dakika ve 600 amperde yapılan tüm deneyler için harcanan toplam enerji grafiği	88
Şekil 7. 10	1,5 dakika ve 600 amperde yapılan tüm deneyler için en yüksek sıcaklık grafiği	89
Şekil 7. 11	Magnezyum tozlarının makro (a) ve mikro (b) görüntüsü, cürufun makro (c) ve mikro (d) görüntüsü	90
Şekil 7. 12	Magnezyum tozlarının XRD grafiği; a) Cüruf yapıcı katkılı 1 dakika b) Cüruf yapıcı katkılı 1,5 dakika, c) Sentetik cüruf katkılı 1 dakika d) Sentetik cüruf katkılı 1,5 dakika, e) Al-Dolomit redüksiyonu, f) FeSi redüksiyonu ve g) Kalsiyum karbür redüksiyonu.....	91
Şekil 7. 13	Cürufun XRD grafiği; a) Cüruf yapıcı katkılı 1 dakika b) Cüruf yapıcı katkılı 1,5 dakika, c) Sentetik cüruf katkılı 1 dakika d) Sentetik cüruf katkılı 1,5	

	dakika, e) Al-Dolomit redüksiyonu, f) FeSi redüksiyonu ve g) Kalsiyum karbür redüksiyonu	96
Şekil 7. 14	Optimizasyon ve Al-Dolomit deneylerine ait magnezyum tozlarının karbon içeriği	104
Şekil 7. 15	Ferrosilisyum redüksiyonu, kalsiyum karbür redüksiyonu, 1,5 Dakika ve 600 amperde yapılan sentetik cüruf katkı, cüruf yapıcı katkı ve Al-dolomit redüksiyonu deneylerine ait magnezyum tozlarının %karbon içeriği.....	105
Şekil 7. 16	Cüruf yapıcı katkı, sentetik cüruf katkı ve Al-Dolomit redüksiyonu deneylerine ait cürufların karbon içeriği.....	106
Şekil 7. 17	Ferrosilisyum redüksiyonu, kalsiyum karbür redüksiyonu, 1,5 Dakika ve 600 amperde yapılan sentetik cüruf katkı, cüruf yapıcı katkı ve Al-dolomit redüksiyonu deneylerine ait cürufların % karbon içeriği.....	107
Şekil 7. 18	Cüruf yapıcı katkı, sentetik cüruf katkı ve Al-Dolomit redüksiyonu deneylerine ait cürufların % MgO içeriği	110
Şekil 7. 19	Ferrosilisyum redüksiyonu, kalsiyum karbür redüksiyonu, 1,5 Dakika ve 600 amperde yapılan sentetik cüruf katkı, cüruf yapıcı katkı ve Al-dolomit redüksiyonu deneylerine ait cürufların % MgO içeriği	110
Şekil 7. 20	Cüruf yapıcı katkı, sentetik cüruf katkı ve Al-Dolomit redüksiyonu deneylerine ait % Redüksiyon verimi.....	112
Şekil 7. 21	Ferrosilisyum redüksiyonu, kalsiyum karbür redüksiyonu, 1,5 Dakika ve 600 amperde yapılan sentetik cüruf katkı, cüruf yapıcı katkı ve Al-dolomit redüksiyonu deneylerine ait % Redüksiyon verimi.....	113
Şekil 7. 22	Cüruf yapıcı katkı, sentetik cüruf katkı ve Al-Dolomit redüksiyonu deneylerine ait % Geri kazanım verimi	115
Şekil 7. 23	Ferrosilisyum redüksiyonu, kalsiyum karbür redüksiyonu, 1,5 Dakika ve 600 amperde yapılan sentetik cüruf katkı, cüruf yapıcı katkı ve Al-dolomit redüksiyonu deneylerine ait % Geri kazanım verimi	116
Şekil 7. 24	Yapılan deneylere ait enerji verimliliği grafiği	118
Şekil 7. 25	Verimler arası fark grafiği.....	118

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Dünyada birincil magnezyum üretimi miktarları 6
Çizelge 3. 1	Hammaddeler ve kimyasal formülleri 14
Çizelge 3. 2	Deniz suyunun ve Lut gölünün genel bileşimi..... 17
Çizelge 4. 1	Değişik elektrolit bileşimleri 23
Çizelge 4. 2	Alüminotermik redüksiyon için cüruf bileşenleri 40
Çizelge 4. 3	Magnezyumun kullanım alanları 45
Çizelge 6. 1	Magnezyum Oksit'in kimyasal kompozisyonu(%) 59
Çizelge 6. 2	Dolomitin kimyasal kompozisyonu(%) 59
Çizelge 6. 3	Kalsiyum oksidin kimyasal kompozisyonu(%) 60
Çizelge 6. 4	Alüminyum oksidin kimyasal kompozisyonu(%) 61
Çizelge 6. 5	Alüminyum talaşının kimyasal bileşim çizelgesi(%) 64
Çizelge 6. 6	Ferrosilisyumun kimyasal bileşim çizelgesi(%) 65
Çizelge 6. 7	Kalsiyum karbürün kimyasal bileşim çizelgesi(%) 65
Çizelge 6. 8	Deneylerde kullanılan genel malzeme çizelgesi..... 67
Çizelge 7. 1	Cüruf yapıcı katkılı deneylere ait ölçülen en yüksek sıcaklık ve harcanan toplam enerji çizelgesi..... 79
Çizelge 7. 2	Sentetik cüruf katkılı deneylere ait ölçülen en yüksek sıcaklık ve harcanan toplam enerji çizelgesi..... 83
Çizelge 7. 3	Al-Dolomit redüksiyon deneylerine ait ölçülen en yüksek sıcaklık ve harcanan toplam enerji çizelgesi..... 85
Çizelge 7. 4	Ferrosilisyum redüksiyon deneylerine ait ölçülen en yüksek sıcaklık ve harcanan toplam enerji çizelgesi..... 86
Çizelge 7. 5	Kalsiyum karbür redüksiyon deneylerine ait ölçülen en yüksek sıcaklık ve harcanan toplam enerji çizelgesi..... 87
Çizelge 7. 6	1,5 dakika, 600 amperde yapılan deneylere ait karşılaştırma çizelgesi . 87
Çizelge 7. 7	Termodinamik analiz ve deneysel sonuç karşılaştırma çizelgesi 103
Çizelge 7. 8	Magnezyum tozlarının karbon içerik çizelgesi(%) 103
Çizelge 7. 9	Cürufların karbon içerik çizelgesi 106
Çizelge 7. 10	Magnezyum tozlarının % Mg içeriği 108
Çizelge 7. 11	Cürufların kimyasal içerik çizelgesi..... 109
Çizelge 7. 12	Redüksiyon verimi hesap çizelgesi 111
Çizelge 7. 13	Geri kazanım verimi hesap çizelgesi..... 114
Çizelge 7. 14	Yapılan deneylere ait enerji verimliliği ve verimler arası fark çizelgesi 117

**DOLOMİTTEN MAGNEZYUM ÜRETİMİNDE PROSES PARAMETRELERİNİN
ARAŞTIRILMASI VE TERMODİNAMİK MODELLENMESİ**

Yahya BAYRAK

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet EKERİM

Sıkı paket hekzagonal kristal yapısına sahip olan ve iki valans elektronu bulunan Magnezyum 650 ± 2 °C ergime noktasına ve 1107 ± 10 °C kaynama noktasına sahiptir. Yapısal metaller arasında en hafif olan magnezyum metali dünya genelinde yaygın olarak manyezit cevherinden, dolomit cevherinden ve deniz suyundan üretilmektedir. İki tip üretim yöntemi mevcuttur. Bunlar elektroliz ve termal redüksiyon yöntemi olarak bilinir. Dünya genelinde yaygın olarak termal redüksiyon yöntemi kullanılmaktadır. Termal redüksiyon yöntemleri de kendi aralarında üçe ayrılmaktadır. Bunlar Bolzano prosesi, Pidgeon prosesi ve Magnetherm prosesidir. Bu proseslerde redükleyici ajan olarak genellikle silisyum veya ferrosilisyum, alüminyum, karbon ve kalsiyum karbür kullanılmaktadır.

Bu çalışma için termal redüksiyon proseslerinden Magnetherm prosesi seçilmiş ve redükleyici ajan olarak da alüminyum, ferrosilisyum ve kalsiyum karbür kullanılmıştır. Deneyler atmosfer kontrollü elektrik ark ocağında argon atmosferinde gerçekleştirilmiş olup hammadde olarak MgO ve kalsine edilmiş dolomit cevheri kullanılmıştır. Başlangıçta öncelikle deney sisteminin kalibrasyonu çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda MgO ve alüminyum kullanılarak cüruf yapıcı katkılı ve sentetik cüruf katkılı olmak üzere iki farklı grupta deneyler yapılmıştır. Bu iki grupta da 1 ve 1,5 dakikalarda

400, 500 ve 600 amper değerlerinde deneyler yapılmıştır. Deneyler sonunda 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan deneylerde sırası ile %90,59 ve %97,57'lik en yüksek redüksiyon verimine ulaşılmıştır. Bir sonraki adım olan karşılaştırma deneylerinin ilkinde Al-Dolomit redüksiyonunda 1,5 dakika ve 400, 500 ve 600 amper değerlerinde 3 adet deney yapılmış ve 600 amperde %97,35 ile en yüksek redüksiyon değerine ulaşılmıştır. Daha sonra karşılaştırma deneylerinin ikinci ve üçüncü aşamalarında MgO ve dolomit ile ferrosilisyum ve kalsiyum karbür redüksiyonları kapsamında 4 adet deney yapılmıştır. Deneyler sonunda ferrosilisyum redüksiyonunda dolomitte %98,17'lik redüksiyon verimine ulaşılırken kalsiyum karbür redüksiyonunda MgO ile %97,82 ile en yüksek redüksiyon verimi elde edilmiştir.

Deneyler esnasında deney dzenegiinin iki farklı bölgesinden sıcaklık ölçümleri yapılmış ve deney esnasında anlık olarak harcanan akım ve gerilim değerleri kaydedilerek harcanan enerji miktarları belirlenmiştir. Deney sonunda toz halinde magnezyum elde edilmiştir. Magnezyum tozlarına ve cüruflara karbon tayini testi yapılarak içerdikleri karbon miktarları belirlenmiş, XRD analizi yapılarak sahip oldukları fazlar belirlenmiştir. Daha sonra magnezyum tozlarına atomik absorpsiyon spektrometresinde analiz yapılmıştır. Cüruflara da XRF analizi yapılarak sahip oldukları bileşikler bulunmuştur. Deneyler ve yapılan testler sonucunda redüksiyon verimi, geri kazanım verimi, üretim verim ve üretilen magnezyum başına tüketilen enerji miktarları hesaplanıp tasarlanan bu sistem için optimum deney şartları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Magnezyum oksit, metalik magnezyum, redüksiyon, magnetherm prosesi

**INVESTIGATION AND THERMODYNAMIC MODELING OF PROCESS
PARAMETERS IN MAGNESIUM PRODUCTION FROM DOLOMITE**

Yahya BAYRAK

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Phd. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Ahmet EKERİM

Magnesium with a hexagonal close packed crystal structure and two valence electrons has a melting point of 650 ± 2 °C and a boiling point of 1107 ± 10 °C. Magnesium metal, which is among the lightest of structural metals, is widely produced from magnesite ore, dolomite ore and sea water. There are two types of production methods. These are known as electrolysis and thermal reduction methods. Thermal reduction is widely used worldwide. Thermal reduction methods are also divided into three. These are the Bolzano process, the Pidgeon process and the Magnetherm process. Silicon or ferrosilicon, aluminum, carbon and carbide are generally used as reducing agents in these processes.

For this study, Magnetherm process was selected from thermal reduction processes and aluminum, ferrosilicon and carbide were used as reducing agent. The experiments were carried out in argon atmosphere in an atmosphere controlled electric arc furnace and magnesite and dolomite ores were used as raw materials. Initially, the calibration of the experimental system was carried out. In this context, experiments were carried out in two different groups as slag maker and synthetic slag added using magnesite ore and aluminum. Experiments were carried out at 400, 500 and 600 amperes for 1 and 1.5 minutes in both groups. At the end of the experiments, the highest reduction efficiency of 90.59% and 97.57% was achieved in the experiments performed at 1.5 minutes and 600 amperes respectively. The next step was the comparative experiments, 3 experiments were performed at Al-Dolomite reduction for 1.5 minutes and 400, 500 and 600 amperes and the highest reduction value was reached with 97.35% at 600 amperes. Then, in the second and third stages of the comparison

experiments, four experiments were carried out with magnesite and dolomite ores within the scope of ferrosilicon and carbide reductions. At the end of the experiments, a reduction efficiency of 98.17% was achieved with dolomite ore in ferrosilicon reduction, while the highest reduction efficiency was obtained with magnesite ore at carbide reduction with 97.82%.

During the experiments, temperature measurements were made from two different regions of the test apparatus and the current and voltage values were instantly recorded and the amount of energy consumed was determined. Magnesium was obtained in powder form at the end of the experiment. The carbon content of magnesium powders and slag was determined by carbon determination test, and their phases were determined by XRD analysis. Magnesium powders were then analyzed by atomic absorption spectrometry. XRF analysis were made to the slags and the compounds they have were found. As a result of the experiments and tests, reduction efficiency, recovery efficiency, production efficiency and energy consumed per magnesium produced were calculated and optimum test conditions were determined for this system.

Keywords: Magnesium oxide, metallic magnesium, reduction, magnetherm process

1.1 Literatür Özeti

Magnezyum yer kabuğunda en çok bulunan 8. element [1], [2], [3], en çok bulunan 4. metal[4], ve deniz suyunda en çok çözünen 4. elementtir [2-5]. Magnezyum doğada oksitli, karbonatlı, sülfatlı, klorlu ve diğer bileşikler halinde bulunur [6], 60 minerali vardır fakat sadece dolomit, manyezit, bişofit ve olivin minerallerinden metal üretimi gerçekleştirilir [5], [7]. Magnezyum ve alaşımları mükemmel işlenebilme ve iyi sıcak şekillendirilebilme gibi özellikleri ile bilinir. Magnezyum-Alüminyum alaşımları en çok kullanıldığı alandır ve kullanım alanının %50'sini oluşturmaktadır. Magnezyum çok aktif bir metal olduğundan toplam tüketiminin %10'nu sülfür giderme ajanı [8] ve oksit giderme ajanı olarak kullanılması oluşturmaktadır [1], [9], [10]. Yapısal amaçlı kullanılan en hafif metaldir [11], [2], yoğunluğu $1,74 \text{ gr/cm}^2$ 'dır [11] ve bu değer çelikten 4,5 kat ve alüminyumdan 1,6 kat daha hafiftir [4]. Magnezyum bu özelliği ile yoğunluğu daha yüksek metallerin yerini almak için otomobil üretimine girmiştir. Bu metaller yalnızca çelik değil, ayrıca dökme demir, bakır bazlı alaşımlar hatta alüminyum alaşımları ve alüminyum-magnezyum bazlı alaşımların bile yerini almaktadır [2]. Magnezyum metali, termal [6], [12] ve ergimiş magnezyum tuzları ile elektrolitik olmak üzere iki farklı yöntem ile üretilirler [6], [12]. Metalotermik yöntemler genellikle 1200°C 'nin üzerinde gerçekleştirilir ve redükleyici olarak silisyum ve alüminyum kullanılır ve magnezyum buhar halinde elde edilir [11]. Elektroliz yöntemi ise batı ülkelerinde kullanılan baskın bir prosestir ve bu ülkelerde üretilen magnezyumun %77'sini karşılar. Bu proseste çok yüksek enerji ihtiyacına gereksinim vardır [13]. Üç çeşit termal proses yöntemi vardır: Pidgeon prosesi, Magnethem prosesi ve Bolzano prosesi. Pidgeon prosesinde; harici

ısıtıcı retort kullanılırken, Magnethem prosesinde; bir elektrot yardımı ile elektrik ark yöntemiyle şarj ısıtılır. Bolzano prosesinde ise ferrosilisyum ile dolomit tozları karıştırılarak biriktelenir ve bir fırın zeminin yerleştirilerek üretim yapılır. Üretim için gerekli ısı elektrikli ısıtıcı ile sağlanır [11]. Geçen son 20 yıl boyunca silikotermik redükleme ile magnezyum üretimi dünya genelinde büyük bir ilerleme göstermiştir. Silikotermik bir yöntem olan Pidgeon prosesi, Dr. Lloyd Montgomery Pidgeon tarafından 1940'larda bulunmuştur [14].

Otomotiv sektöründe gelecek on yılda düşük ağırlıklı parçalar ve buna bağlı standart yakıt tüketimi için magnezyum kullanımının hızlı bir şekilde artacağı beklenmektedir [14]. Magnezyum ve alaşımlarının üstünlükleri şöyle sıralanabilir;

- Yapısal amaçlı kullanılan metalik malzemelerde en düşük yoğunluk,
- Yüksek spesifik dayanım,
- İyi döküm kabiliyeti, basınçlı döküme uygunluk,
- Yüksek hızda şekillenebilme,
- Kontrollü atmosfer altında iyi kaynak olabilirlik,
- Yüksek saflıkta kullanıldığında korozyon direncini fazla arttırması,
- Polimerik malzemelerle kıyaslandığında daha iyi mekanik özellikler, yaşlanmaya karşı dayanım, daha iyi elektriksel ve termal iletkenlik ve geri kazanılabilirlik [15].

Magnezyumun kullanımını sınırlayan bazı zayıf yanları da vardır. Magnezyumun bazı dezavantajları da şöyledir,

- Düşük elastik modülü,
- Düşük soğuk şekillenebilirlik ve tokluk,
- Düşük yüksek sıcaklık dayanım ve düşük artan sıcaklıklarda sürünme dayanımı,
- Katılaşma esnasında yüksek çekme oranı,
- Kimyasallara karşı aşırı aktiflik [15].

1.2 Tezin Amacı

Magnezyum en düşük yoğunluğa sahip elementlerden bir tanesidir. Hatta yapısal amaçlı kullanılan metaller içerisinde en düşük yoğunluğa sahip olan metaldir. Bu özelliğinin yanında mekanik dayanımının da yüksek olması savunma sanayi, otomotiv endüstrisi ve uzay sanayi gibi alanlarda rağbet görmesine neden olmuştur. Dünya ülkelerinde uzun yıllardır magnezyum metali üretilirken ülkemizde ise magnezyum metali son yıllarda gerçekleştirilmiştir.

Bu tezin amacı ülkemiz hammadde kaynaklarını kullanarak magnezyum üretim yöntemlerinden biri olan Magnetherm prosesi ile magnezyum üretimi gerçekleştirmektir. Yapılan çalışmalar sonucu bu prosesle yapılacak üretim için temel işletme parametrelerinin açığa çıkarılması hedeflenmektedir. Magnetherm prosesinde yığın halinde ürün elde edilirken bu tez kapsamında toz halinde ürün elde edilerek tane küçültme işlem masrafları düşürülmesiyle daha katma değerli ürün elde edilmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Magnezyum üretimine uygun manyezit ve dolomit cevherleri doğada mevcut olup termal redüksiyon yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. Dünya genelinde yaygın olarak termal redüksiyon prosesleri kullanılmakla birlikte magnezyum tuzlarından da ($MgCl_2$) elektroliz yöntemiyle magnezyum üretilmektedir. Deniz suyunda çözülmüş iyon halinde bulunan magnezyum, reaksiyonla $MgCl_2$ tuzu oluşturulmakta ve daha sonra elektroliz yöntemiyle katodik magnezyum elde edilmektedir. Deniz suyundan ve doğadaki manyezit, Dolomit, Bişofit, Karnalit ve Serpantin minerallerinden metalik magnezyum üretilebilmektedir. MgO ve dolomit cevherinden termal redüksiyonla magnezyum üretilebilmesi için ortam koşulları, sıcaklık, basınç, redükleyici elementler ve cevher iz elementlerini de dikkate alarak araştırılması gerekmektedir.

Termal redüksiyon proseslerinde, cevher bileşimine göre redükleyici element olarak, $FeSi$, Al , CaC_2 kullanılarak 1 atm ortam basıncı ve $1200^\circ C$ 'nin üzerinde bir sıcaklığa çıkılması gerekmektedir. Ortam koşullarını ve sıcaklığı belirlemek için Fact Sage 7.2 simülasyon yazılımıyla bileşen, sıcaklık, basınç ve kütle değerleri belirlenebilmektedir.

Oluşabilecek fazlar, sıcaklıklar ve denge koşulları termodinamik olarak ortaya konulacaktır. Bu koşulları sağlayacak deney sistemi ve ortamı oluşturularak cevherler redüklenecektir.

Redüksiyon sonucu elde edilecek gaz fazındaki magnezyum soğutularak katı faza dönüştürülürken, redükleyici ortam, sıcaklık, basınç, element ve bileşik etkisiyle Al_2O_3 , CaO ve SiO_2 vb. oksit halinde sıvı fazda cürufta kalacaktır. Redüksiyon için gerekli olan enerji elektrik arkıyla sağlanabilecek ve magnezyum metalinin toz şeklinde elde edilmesi mümkün olabilecektir.

Haznedar group firmasından temin edilen dolomit kalsinasyon işlemine tabi tutulacak, termodinamik tasarım yapılarak proses koşulları saptanacak ve bu koşullara uygun deney ortamı oluşturularak magnezyumun üretimini sağlayacak proses parametreleri belirlenebilecektir.

MAGNEZYUMUN TARİHÇESİ

2.1 Magnezyumun Keşfi

Magnezyumun elementel tarihi 1755 yılında başlamıştır. İskoçyalı kimyacı Joseph Black, magnezyanın yeni bir element içeren cevher olduğunu ve bu elementinde magnezyum olduğunu keşfetmiştir. Fakat Black magnezyumu elementel olarak ortaya çıkaramamış ve düşüncesini ispatlayamamıştır [16].

Magnezya ilk zamanlarda “beyaz taş” ya da “beyaz dünya” olarak bilinirdi. Magnezyayı, eski çağlarda çıkartmış ve Akdeniz bölgesindeki ülkelere satmış olan Yunanistan, magnezyanın ülkenin kuzeyindeki Teselya bölgesi menşeli olduğunu kabul etmektedir.

Aslında, magnezyumu İngiliz kimyacı ve bilim adamı Sir Humphrey Davy'nin keşfettiği kabul edilir. Sir Humphrey Davy 1808 yılında, magnezyum sülfat çözeltisinden oluşan galvanik bir hücrede civa katot kullanarak metalik magnezyumu elde etmiştir.

Bundan tam 20 yıl sonra Fransız Antoine Alexandre Brutun Bussy, eritilmiş susuz magnezyum klorürü yüksek sıcaklıklarda potasyum ile tepkimeye sokarak magnezyum metali üretmiştir. Daha sonra, ünlü İngiliz bilim adamı ve Sir Humphrey'in eski asistanı olan Michael Faraday 1833 yılında, susuz magnezyum klorürü elektroliz yöntemi ile indirgemiş ve saf metalik magnezyum elde etmiştir [16].

Alman Robert-Wilhelm Bunsen, 1841 yılında karbon-çinko pil hücresinin geliştirilmesinden sonra, 1852 yılında metalik magnezyum üretmiştir.

Avrupa ülkelerindeki bu küçük denemelerin yanında magnezyum, yalnızca Almanya tarafından ciddi bir ilgi duyulmuş ve Almanya 1868 yılında dünyadaki tek üretici olarak, magnezyum metalinden havai fişekler için toz ve şerit üretmiş ve üretim esnasında indirgeyici ajan olarak da alüminyum kullanılmıştır [16].

2.2 Üretim Tarihi

Magnezyum üretimi gerçekleştirilmeye başlandıktan sonra dünya genelinde İngiltere, Fransa, Kanada, ABD, Japonya, Norveç, İtalya, Brezilya, İsrail, Yugoslavya, Rusya, Kazakistan, Ukrayna, Hindistan, Çin ve Türkiye gibi ülkelerde magnezyum üretim yapan tesisler kurulmuştur [16]. 2018 yılına gelindiğinde birincil üretim yapan ülkelere belli başlıları üretimine devam etmektedir. Bu ülkelerin yıllık birincil magnezyum üretim miktarları Çizelge 2.1’de verilmiştir [17].

Çizelge 2. 1 Dünyada birincil magnezyum üretimi miktarları [17]

Ülkeler	2016(Bin ton)	2017(Bin ton)
Amerika	91	79
Brezilya	15	15
Çin	880	930
İsrail	25	23
Kazakistan	10	9
Güney Kore	10	10
Rusya	60	40
Türkiye	6	14
Ukrayna	8	8
Toplam	1105	1131,5

2.2.1 İngiltere

Büyük Britanya’da büyük miktarda depolanan üretim fazlası magnezyum bulunmaktadır. Bu nedenden dolayı İngiliz işletmeciler kendi fabrikalarını kapatmaya başlamışlar ve 1947 yılında Büyük Britanya’da magnezyum üretimi kalmamıştır. Hükümetin küçük teşvikleri ile tekrar üretime başlayan fabrikalar hariç küçük miktarlarda ve kısa süreli üretimler olmuş ve uzun süreli elektrolitik magnezyum

üretimi olmamıştır. 1963 yılına gelindiğinde elektrik maliyeti 1938'e göre beş kat düşmüş ve MEL adlı firma, Pidgeon Yöntemi ile dolomitten magnezyum üretimi yapan ve yılda 5000 ton kapasiteli bir fabrika kurmuştur. Bu fabrika cevherdeki empüritileri ayırmada çok başarılı olamamıştır. MEL magnezyum alaşımları geliştirmede de lider olmaya devam etmiştir. Son yıllarda, İngiltere'de üretim kapasitesi yıllık 10.000 tona ulaşan geri dönüşüm tesisleri inşa edilmiştir [16].

2.2.2 Fransa

Savaştan sonra Fransa'da bulunan yıllık üretimi yalnızca 1.500 ton olan Saint-Auban fabrikası kapatılmıştır. 1959 yılında, Beaudean da Magnetherm prosesini test etmek için tek ocaklı bir fabrika kuruldu. 1964 yılında Pechiney, Magnetherm prosesi ile üretim yapacak yıllık kapasitesi 3.500 ton olan fabrikanın inşaatını tamamladı, fakat bu fabrika daha sonra kapatılarak yerini I.G. prosesi ile çalışan Jarrie aldı. Yeni fabrika olan Marignac üretime 1964 yılında başladı. 1970 yılında, 2.200 kW'lık ve günde 3,5 ton metal üreten ocak alınmıştır. 4.500 kW'lık beşinci ve altıncı ocaklar sırasıyla 1970 ve 1971 yılında işletmeye katılmıştır. Bu büyük ocaklar yılda 6.500 ton metal üretme kapasitelerine sahiptir. 1981 yılında benzer dört ocak daha kurularak kapasite yıllık 14.000 tona çıkarılmış, proses geliştirilerek kapasite 1990 yılında 20.000 tona ulaşmıştır. Magnezyum üreten ocaklar 2002 yılında kapatılmış, fakat döküm işlemi devam ederek geri dönüşüm yapılmaktadır [16].

2.2.3 Kanada

1945 yılında Kanada'da Alüminyum şirketi olan ALCAN, Arvida'da yıllık kapasitesi 1.000 ton olan elektrolitik üretim yapan bir fabrika kurmuş, Quebec'de ise magnezyum klorürden metalik magnezyum üretimi yapılmıştır. 1951 yılında fabrikanın üretim kapasitesi yıllık 4.000 tona çıkarılmıştır. Orijinal Alcan magnezyum fabrikası I.G. Farben hücrelerini kullanmıştır. Bu proseste Brucite cevheri kullanılmış olup, cevher şaft fırınında karbon ve klorürle reaksiyona sokularak magnezyum klorüre dönüştürülmektedir [18].

Dominion, orijinal Pidgeon prosesi ile üretim yapan fabrikayı Kanada hükümetinden 1945 yılında satın almıştır. Yıllık kapasitesi 5.000 ton olan ve Pidgeon prosesi ile

silikotermik redüklemeyele üretim yapan fabrika modifiye edilerek yıllık 10.000 ton kapasiteye genişletilmiş ve birincil magnezyum ile kalsiyum, stronsiyum ve baryum üretimine devam etmiştir [18].

Kanada ulusal araştırma merkezinden Dr. Lloyd Pidgeon,1930'larda IG Farben adıyla bilinen silikotermik redükleme prosesini geliştirmiştir. Dr. Lloyd Pidgeon, küçük bir araştırmacı grup ile sonuçları 18 ay içinde pilot bir fabrikaya transfer etmiş, Pidgeon prosesi ile de vakum altında çalıştırılarak Mg elde edilmiştir. Proseste kalsine edilmiş dolomit ile ferrosilisyum briketlenerek yatay bir retorta yerleştirilmiştir. Retort fırın yaklaşık 2200°C'ye ısıtılarak ortama vakum yapılmıştır. FeSi içindeki silisyum MgO'ü redükleyerek magnezyum buharı oluşmuş ve bu buhar ortamdan transfer edilerek fırının yoğunlaştırma bölgesinde yoğunlaştırılmıştır [18].

1986 yılında Kanada da, Alcoa (51%) ve MPLC(49%) tarafından yıllık kapasitesi 50.000 ton olan yeni bir fabrika kurulmuştur. Özel bir prosesle üretilen susuz magnezyum klorür kullanmıştır. Genellikle manyezit zenginleştirilmemiş haliyle ham olarak kullanılmıştır. Kaba parçalanmış kayalar ilk aşama için yüksek fırına benzeyen ve yere doğru yaklaştıkça sıcaklığı artan bir dikey reaktöre dökülmüştür. Manyezit cevheri reaktörde karbon monoksit ve klor gazı ile karıştırılarak ergiyik halde susuz magnezyum klorüre dönüşmüştür. Bu ergimiş malzeme, modifiye edilmiş Rus tipi elektroliz hücresine beslenmektedir. Prosesin çok basit, ekonomik ve verimli olduğu söylenmiştir [18].

2.2.4 ABD

1951 yılındaki Kore savaşı ülkede magnezyum üretimini yeniden hayata geçirme zorunluluğu doğurmuştur. Amerika'daki Titanyum Metals şirketi 1950 yılında titanyum üretmek için Nevada'daki Basic Magnezyum fabrikasının bir bölümünü kiralamıştır. Fabrikanın elektrolitik bölümünü, magnezyum ile titanyum tetra klorürü redükleyerek titanyumu geri kazanmak amacı ile magnezyum üretimi tekrardan hayata geçirilmiştir. Bu işlem sonucunda susuz magnezyum klorür elde edilmiştir. Dow Chemical şirketi yıllık üretimini ihracat için 24.000 tona çıkarmıştır. 1951 yılının sonlarında hükümetin sahip olduğu %70 kapasite ile çalışan 7 magnezyum üretim fabrikası tekrardan açılmıştır. Bu fabrikalar 1957 yılında kapatılarak satılmıştır. Dow, yıllık 18.000 ton

üretim kapasitesine sahip 22 elektrotlu E-hücreli Velascoeletrolitik magnezyum üretim tesislerini satın almıştır. Dow, bir yıl aralıklarla fabrikayı çalıştırmaya devam etmiştir. New England Lime şirketinin Canaan'daki silikotermik üretim fabrikası satın almıştır ve Amerika Atomik Enerji Komisyonuna kalsiyumla birlikte magnezyum üretmiştir. Kore savaşından ve onun karşı saldırılarından sonra, kurulan stratejik stok malzemeleri için kısa vadelerde üretim yapmaya devam etmiştir. Üretim kapasitesi 1960 yılına kadar düşürülmüştür [19].

1972 yılında Dow, modifiye edilmiş Dow Hücresi teknolojisinin kullanıldığı 25.000 ton kapasiteli yeni bir magnezyum üretim fabrikası kurdu. Fabrika asla verimli bir şekilde çalışmadı ve kuruluşundan iki sene sonra kapatıldı. Dow 1999 yılındaki başarısızlıkla sonuçlanan girişiminden sonra magnezyum üretim girişimlerini tamamıyla bırakmıştır [19].

Standard Magnesium işletmesi 1950'lerin sonlarında Tulsa ve Oklahoma'da bir fabrika kurdu. Roger Wheeler tarafından kurulan bu fabrika, magnezyum hurdalarından, çamur ve cürufurundan geri dönüşüm yapmaktadır. Bu fabrika daha sonraları başka ortaklara satılarak 1965 yılında üretim faaliyeti maliyetin yüksek olması sebebi ile kapatılmıştır [19].

Bununla birlikte Wheeler, Tulsa, Snyder ve Texas'da magnezyum üretim fabrikaları kurmuştur. Daha sonra IG hücrelerini modifiye ederek Henderson, Nevada'da magnezyum üretim fabrikası kurmuştur. Bunların dışında zamanla magnezyum fiyatlarının artması ile birçok girişimci magnezyum üretim fabrikaları kurmuştur (Alcoa, Chevrolet Division of General Motors ve Renco Group) [19].

2.2.5 Japonya

1954 yılında Oyama'da Pidgeon prosesinin kullanıldığı Furakawa Magnesium Company adı altında pilot bir fabrika kurulmuştur. 1956 yılına gelindiğinde yıllık üretim kapasitesi 2.000 ton olan bir fabrika daha kurulmuştur. Bu fabrikanın üretim kapasitesi genişletilerek 1959 yılında yıllık 3.000 tona çıkarılmış ve sonraları daha da genişletilerek 5.000 ton kapasiteye ulaşılmıştır. Fabrika, 1989 yılında üretim faaliyeti durdurularak kapatılmıştır.

Bunun yanında, Ube Endüstrisi, 1994 yılında kapatılan ve silikotermik üretim yapan bir fabrika kurmuş, 1988 yılında Japan Metals and Chemicals firması, JMC ise 1992 yılında kapatılan ve magnezyum üretimi yapan fabrikalar kurmuştur [18].

2.2.6 Norveç

Norsk Hydro 1950 yılında Heroya'da Almanya'nın inşa ettiği IG prosesi ile çalışan fabrikayı restore etmiştir ve yıllık 12.000 ton kapasite ile üretime açmıştır. Fabrika kapasitesi 1960 yılında 14.000 tona çıkarılmıştır. Daha sonraları genişletme çalışmaları devam ederek 1963-65 yıllarında kapasite 18.000 tona çıkarılmıştır. Fabrika yıllık üretim kapasitesi 24.000 ton olan ve 1962 yılında kurulan bir fabrikayı bünyesine katarak kapasitesini 42.000 tona çıkarmıştır. Norveç 2002 yılında bu fabrikaların birincil magnezyum üretimini durdurarak geri dönüşüm yolu ile üretmeye devam etmiştir [19].

2.2.7 İtalya

İtalya, Bolzano kurulan ve kalsine dolomiti ferrosilisyum ile redükleyerek özel Amati prosesi ile magnezyum üretimi yapmıştır. Fabrika ikinci dünya savaşı sırasında magnezyum üretimi yapmış ve savaştan birkaç sene sonra kapanmıştır. Fabrika 1950 yılında tekrar üretime başlamış ve genişletilerek 1981 yılında kapasitesini 10.700 tona çıkarmıştır. Fabrika yüksek üretim maliyetleri sebebi ile üretimi yavaşlatarak 1992 yılında tamamen kapatılmıştır [18].

2.2.8 Brezilya

Brasmag, Ravelli ocağı ile üretim yapan iki ocaklı bir fabrikayı 1982 yılında Minas Gerais'da kurmuştur. Daha sonra iki yeni ocak daha kurularak kapasite yıllık 2.000 tona çıkarılmıştır. 1985 yılında kapasite daha da arttırılarak 6.000 tona çıkarılmış, 1995 yılında 9.700 tona ulaşmıştır [19].

2.2.9 İsrail

Dead Sea Magnesium Ltd şirketi, %65 Dead Sea Works Ltd.(DSW) (İsrail) ve %35 Volkswagen AG (Almanya) ortaklı magnezyum üretimi yapan bir fabrika kurmuştur. 1994 yılında 25.000 ton kapasiteli bir fabrikanın inşasına başlanmış ve 1996 yılında ise

üretime geçilmiştir. Fabrika daha sonra kapasitesini arttırarak 34.000 tona çıkarmıştır [19].

2.2.10 Yugoslavya

Magnohrom 1979 yılında Sırbistan'ın Kosova bölgesinde 5.000 ton kapasiteli magnezyum üretim fabrikası kurulmuştur. Üretim kapasitesi 1992 yılında artarak 8.000 tona ulaşmıştır [19].

2.2.11 Rusya

1943 yılında üretim kapasitesi yaklaşık 36.000 ton olan ve magnezyum ve magnezyum alaşımları üreten bir fabrika JSC Avisma ve Solikamsk tarafından kurulmuştur [18].

2.2.12 Kazakistan

Kazakistan'da 1965 yılında JSC UKTMK adı altında yıllık kapasitesi 40.000 ton olan magnezyum üretim fabrikası kurulmuştur. Fakat ham madde eksikliğinden dolayı üretim kapasitesi azaltılmış ve mevcut üretilen metaller ise titanyum üretiminde kullanılmaktadır [18].

2.2.13 Ukrayna

Ukrayna 1935 yılında kurulan iki magnezyum fabrikasına sahiptir. Yıllık kapasiteleri 45.000 ton civarındadır. Ham madde azlığından dolayı üretim azaltılmıştır ve birkaç yıl sonrada tamamen kapatılmıştır [18].

2.2.14 Hindistan

Hindistan'da, silikotermik Pidgeon prosesi ile üretim yapan ve daha sonraları farklı zamanlarda kapatılan iki adet magnezyum üretim fabrikası kurulmuştur. Sonuncusu 2003 yılında kapatılmıştır [18].

2.2.15 Çin

Çin'in ilk alüminyum üreticisi olan ve 1938 yılında ilk alüminyum üretimine başlayan Fushan Alüminyum, o zamanki adıyla Sovyetler birliğinden alınan teknoloji ile 1954

yılında alüminyumun yanında magnezyum ve titanyum üretimine başlamıştır. 1970 ve 1987 yılında iki farklı fabrika susuz magnezyum klorürün elektrolizi ile magnezyum üretimine başlamıştır [16].

1978 yılında Pidgeon prosesi ile ilk magnezyum üretimi yapılmış fakat maliyeti elektroliz ile üretimden fazla bulunmuştur. Pidgeon prosesi ile üretim yapan ilk fabrika 1988 yılında açılmıştır. 1994 yılı itibari ile magnezyum üretimi yapan farklı zamanlarda birçok fabrika kurulmuştur [16].

Bu gün Çin'de magnezyum üretimi yapan firmaların hemen hemen hepsi Pidgeon prosesini kullanmaktadır [16].

2.2.16 Türkiye

Ülkemizde manyezit ve dolomit yatakları bulunmasına rağmen birincil magnezyum üretimine geçilmemiş ve 2016 yılı itibari ile Eczacıbaşı Esan Birincil Magnezyum Üretim tesisi kurulmuştur. 2017 yılı itibariyle 14.000 ton birincil magnezyum üretimi gerçekleştirilmiştir [20].

MAGNEZYUM ÜRETİMİNDE HAMMADDELER

Magnezyum endüstrisi üretim prosesi çok geniş ve çeşitli olan endüstridir. Yaklaşık 100 yıldan beri ticari olarak üretim yapan bu endüstride 10'dan fazla magnezyum üretim prosesi bilinmektedir [16], [21].

3.1 Malzeme ve Redükleme Yöntemleri

Magnezyum $1S^22S^22P^63S^2$ elektron dizilimine sahiptir ve doğada daima iyonik halde bulunur. 3. seviyesinde iki tane elektronu bulunur ve doğada 1 ve 3 değerlikle bulunmaması, yalnızca 2 değerlikle bulunmasından dolayı düşük iyonlaşma enerjisine sahiptir. Magnezyum doğada metalik halde bulunmamasından dolayı, $Mg^{2+} + 2e^- = MgO$ reaksiyonu için 298 K sıcaklıkta $E_o = -2.375$ V gibi düşük reaksiyon potansiyeline sahiptir. Bütün üretim tekniklerinde magnezyumun iki elektronunu alabilecek indirgeyici ajana ihtiyaç vardır. Bu indirgeyici ajanlar, elektrik akımı uygulandığında meydana gelen potansiyel, değişik formlardaki kömür, silisyum bazlı malzemeler(FeSi), CaC_2 ve alüminyumdur. Uygulanan elektrokimyasal ve termal yöntemlerde temel prensip aynıdır. Bütün elektrokimyasal tekniklerde kullanılan elektrik akımı, elektroliz hücresinden geçerek klorürü indirger ve klor gazı ile metalik magnezyum elde edilir. Termal yöntemlerde ise magnezya, değişik redükleyici malzemelerle birlikte kendi aralarında farklılık gösteren yüksek sıcaklıklara ısıtılmaktadır. Uygulanan sıcaklıkta redükleme reaksiyonu gerçekleşerek magnezyum metali oluşmakta ve ilaveten genellikle gaz çıkışı da gerçekleşmektedir. Farklı üretim proseslerindeki sıcaklıklar 655–1900°C arasında değişmekte ve kullanılan malzemeye göre çok yüksek değerlere çıkabilmektedir. Elektrokimyasal prosesler düşük işlem

sıcaklıklarında ve genellikle 655–720°C arasında gerçekleşen termal redüksiyon yöntemleri ise 900–1900°C arasında yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir [16]. Değişik yöntemlerle elde edilen ürünler ham maddenin çeşidine bağlıdır. Eğer kullanılan hammadde bişofit ve karnalit ise, magnezyumun dışında klor gazı da elde edilir. Karnalit kullanıldığında klor gazına ek olarak, gübre üretimine sevk edilen (70%) KCl zengin tuzları da elde edilecektir. Klor gazı içermeyen temel hammaddelerin üretim prosesinde, elde edilen klor gazları üretim prosesine geri döndürüldüğünden dolayı, nihai klor gazı ürünü üretilemez. Aslında çoğu proseste, magnezyum klorür ve HCl gibi dış bir kaynaktan klor gazı ilave edilir [16].

3.2 Hammaddeler

Magnezyum üretimi yapılan 6 hammadde kaynağı vardır. Bunlar, manyezit, dolomit, bişofit, serpentin, karnalit ve deniz suyudur. Bu kaynaklar içerdiği magnezyum miktarı ve üretim yöntemleri bakımından farklıdır [16].

3.2.1 Hammaddelere Göre Üretim Prosesleri

Magnezyum üretiminde kullanılan hammaddeler farklı magnezyum kayaklarından gelmektedirler. Bu hammaddeler, asla saf bir formda olmadıklarından dolayı, doğal hammadde olarak nitelendirilirler. Üretim prosesinde ham maddelere ilave malzemeler katılması hammadde türüne bağlıdır. Aşağıda Çizelge 3.1’de hammaddelerin saf hallerinin kimyasal formülleri ayrıntılı olarak verilmiştir [16].

Çizelge 3. 1 Hammaddeler ve kimyasal formülleri [16]

Malzeme	Kimyasal formül
Manyezit	MgCO ₃
Dolomit	MgCO ₃ .CaCO ₃
Bişofit	MgCl.6H ₂ O
Karnalit	MgCl.KCl.6H ₂ O
Serpantin	3MgO.2SiO ₂ .2H ₂ O
Deniz suyu	Mg ²⁺ _(suda)

3.2.1.1 Manyezit

Bu hammadde doğada karbonat bileşiği şeklinde bulunur ve empürite olarak düşük oranlarda kalsiyum, demir ve mangan içerir. Manyezit, kalsit gruplarıyla birlikte bulunur ve bu karbonatların fiziksel özellikleri birbirleriyle benzerdir. Manyezit, genellikle karbonatça zengin çözeltilerin bulunduğu magnezyumca zengin kayalardan oluşur ve bu da başkalaşım sürecinin ilk aşamasıdır. Manyezit normalde belirli bir kristal formda oluşmaz. Kristal yapısı kalsitin kristal yapısıyla benzerlik gösterir ve beyaz renktedir [16].

Manyezit yaygın olarak Brezilya, Avusturya, Çin ve Amerika'nın batı kıyılarında, Türkiye ve Yunanistan'da bulunur ve manyezitin magnezyum içeriği ağırlıkça %28,8'dir [16].

3.2.1.2 Dolomit

Bu cevher magnezyum ve kalsiyum karbonat tuzlarının bileşiminden oluşur ve düşük oranlarda empürite şeklinde demir ve mangan içerir. Dolomit genellikle renksizdir ve küçük elmas şekilli kristallere benzer. Dolomit, magnezyum iyonlarının kalsit iyonları ile yer değiştirmesi sonucu şekillenir. Dolomit, magnezyum üretiminde kimyasal endüstrisinde kullanılmakta, ayrıca dekorasyon ve yapısal amaçlı kullanılmaktadır. Genel kaynaklar Almanya, Brezilya, Norveç ve Meksika'da bulunur ve magnezyum içeriği ağırlıkça %13,15'dir [16].

3.2.1.3 Bişofit

Renksiz olan mineral yaprak şeklinde ve kristaldir. Madenlerden ve deniz suyundan da elde edilen bişofit, potasyum hidrat üretim presesinde ürün olarak oluşur. Büyük tuz göllerindeki sular ve deniz suyu gibi kaynaklarda tuzlu su çözeltisinden elde edilir. Bişofitteki magnezyum oranı ağırlıkça %11,96'dır [16].

3.2.1.4 Karnalit

Karnalit, potasyum hidroksit üretiminde ham madde olarak kullanılmaktadır. Buharlaştırılan göllerde çökerek üretilir, deniz suları konsantrasyonu artırılır ve buharlaşmanın sürekliliği sağlanır. Karnalit prosesinde dönüşümün gerçekleşmesi için

özel iklim şartları gerekir ki doğal buharlaşma devam edebilsin. İlaveten dönüşüm havzasının özel formda olması gerekir. Bu çeşit özel şartlar derin sularda bulunur. Bu yerlerde karnalit büyük kütle halinde görülür ve kristal halinde bulunmaz. Karnalit esasen hafif ve yoğunluğu yalnızca 1,6 gr/cm³'dir. Endüstriyel uygulamalarda karnalit üretimi çevre dostudur. Sığ sulardan karnalit üretiminde ayırma için asıl olarak güneş enerjisi kullanılır. Göllerdeki bu tuzlanma yaklaşık bir yılda 10 milyon ton yakıt tasarrufu sağlar. Karnalit, Meksika, USA, Almanya, Rusya, Çin, İran ve İsrail'de yaygın olarak bulunur. Karnalitin magnezyum içeriği ağırlıkça %8,75' dir [16].

3.2.1.5 Serpantin

Silikat guruplarıyla birlikte bulunur ve kimyasal karakteristikleri benzerdir fakat yapıları farklıdır. Bu grup, magnezyumca zengin minerallerden üretilir ve asıl olarak yeşilimsi magnezyum hidroksit silikat bileşiğinden oluşur. En iyi bilinen serpantin minareli chrysotil diye adlandırılır ve Mg₃[Si₂O₅](OH)₄ formülasyonuna sahiptir. Çoğu serpantin mineralleri asbest fiberler içerir ve bundan dolayı asıl ticari asbest kaynağı olarak inşaat endüstrisinde kullanılır. Serpantin yapısında silikat ile Mg(OH)₂ tabakalarını birlikte bulundurur. Serpantin başkalaşım kaya bileşimindedir. Genel serpantin ham maddeleri, İtalya, Rusya ve Kanada'da bulunur. Serpantin asıl olarak asbest üretiminde kullanılır ve ağırlıkça magnezyum içeriği %26,33'dür [16].

3.2.1.6 Deniz suyu

Magnezyum iyonları deniz suyunda dört yaygın bileşen olarak bulunur. Konsantrasyonları ise değişiklik gösterir. Magnezyum iyonları erozyon ürünüdür. Magnezyum hidroksit ve magnezyum karbonat deniz suyunda düşük çözünürlüğe sahip olmasından dolayı dibe çökerek mercan kayalıklarının yapı taşı oluştururlar. Buna ek olarak yüksek oranda CO₂ içerdiğinden atmosfere salınacak gaz salınımını önleyerek ekolojik denge açısından büyük öneme sahiptir. Düşük çözünürlüklü bu tuzlar, deniz suyundan magnezyum üretimi için kullanılırlar ve Ca(OH)₂ bu proste ayırma ajanı olarak kullanılır. Aşağıda Çizelge 3.2'de deniz suyunda ve Lut gölünde bulunan iyon içerikleri verilmiştir [22].

Çizelge 3. 2 Deniz suyunun ve Lut gölünün genel bileşimi [22]

Malzeme	Deniz suyu (%)	Lut Gölü (Dead Sea)(%)
Magnezyum	0,129	4,2
Klor	1,95	20,8
Potasyumhidrat	0,038	0,75
Brom	0,067	0,6
Sodyum	1,077	3,5
Kalsiyum	0,0412	1,6



MAGNEZYUM ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Magnezyum üretim teknolojisini, elektrokimyasal yöntemler ve termal redüksiyon yöntemleri diye iki temel sınıfa ayırmak mümkündür. Bu iki temel yöntem arasındaki farklılık, magnezyum iyonlarını metalik magnezyuma döndürmek için kullanılan redüksiyon proseslerinden kaynaklanmaktadır. Elektrokimyasal redükleme yöntemlerinde elektroliz hücrelerinde elektrik akımı kullanılır. Buna karşılık termal yöntemlerde, redüksiyon yüksek sıcaklıklarda çeşitli redükleyici malzemelerle sağlanır [23].

4.1 Elektrokimyasal Yöntemler

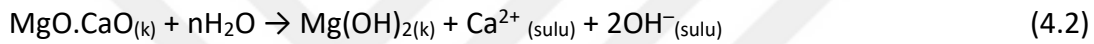
4.1.1 Doğal Hammaddelerden Magnezyum Klorür Tuzlarının Hazırlanması

Elektrokimyasal proseslerle magnezyum üretmek için kullanılan temel hammaddeler genellikle, klor içeren tuzlar ve dışarıdan klor ilave edilmesi gereken hammaddeler diye ikiye ayrılır. Nihayetinde bişofit veya karnalit olacak olan bu malzemeler, elektroliz hücresine beslenmeden önce kurutulurlar [24].

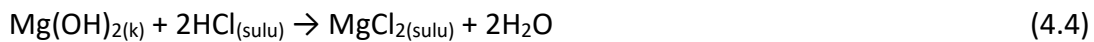
Lut gölünden doğrudan elde edilen hammaddeler, Dead Sea Magnesium (DSM) yöntemiyle metalik magnezyum elde edilirken, su giderme ve kristalleştirme proses aşamalarından geçerler. Bu proses bütün üretim prosesleri içinde en verimli ve en ekonomik yöntemdir. Çünkü bu yöntem, açık bir havuzda güneş enerjisi yardımıyla buharlaştırma temeline dayanır. Magcorp benzer bir yöntemi Great Salt Lake suyunda kullanmış, zengin magnezyum klorür çözeltisi üretmiştir. Sovyetler Birliğinde değişik üreticiler, magnezyum sülfat veya bişofitten yapay karnalit üretmişlerdir. Üretilen ve

yaklaşık %70 KCl içeren, magnezyumca zengin çözelti olan bu yapay karnalit, elektroliz prosesinde elektrolit olarak ilave edilmiştir. Bu prosesle karnalit çökmekte ve kristallerine ayrılarak üretim prosesine geri dönmektedir. Klor içeren hammaddelerden doğrudan magnezyum üretimi, üretilen her ton magnezyum için, proses esnasında üretim sonucu satılan 2,5 ton klor gazı üretildiği için avantajlıdır. Diğer bütün üretim prosesleri, hammaddenin elektroliz edilerek prosesin tamamlanabilmesi için HCl ile ara bir reaksiyonu içerir [23], [25], [26].

Magnezyum klorürden magnezyum üretilen Dow prosesi, dolomitin bir fırın içinde kalsine edilerek, magnezyum iyonu içeren deniz suyuna katılması temeline dayanır. İşlem esnasında gerçekleşen reaksiyonlar şunlardır:



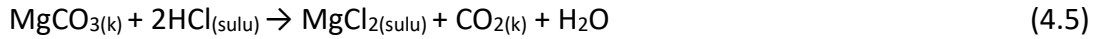
Daha sonra, Dow prosesinde NaOH çözeltisi kullanılmaya başlanmıştır. Bu işlemler, NaCl çözeltisinin elektrolizi ile klor kaynağını oluşturmaktadır. $\text{Mg}(\text{OH})_2(k)$ ve HCl tepkimeye sokularak gerçekleşen ikinci kademe reaksiyonları reaksiyon (4.4)'te verilmiştir [26].



Dow prosesinde HCl kaynağı, PVC ve diğer Cl içeren organik malzemelerden elde edilir. HCl üretilen diğer bir alternatif ise, elektroliz prosesinde klorün hidrojen veya metan gazı ile yakılmasıyla elde edilir. Pratikte önemli olan, elektroliz hücrelerinde üretilen bütün klorürlerin magnezyum üretilen prosesine geri dönüştürülerek HCl'nin tekrardan kullanılmasıdır. Silika içeren çözeltiler oluşturulur ve diğer katkılar katılarak sülfatlanır. Gipsiyum gibi sülfatları çöktürmek için, çözeltiliye sonradan kalsiyum iyonları katılır, çözeltideki katılar filtrelenir ve çözelti temizlenerek diğer aşamaya yollanır [23], [25], [26].

Hidro magnezyum proses; manyezitin hammadde olarak proses edildiği bir yöntem olup, Kanada'da kullanılmaktadır. Manyezit sıcak HCl çözeltisinde çözündürülür,

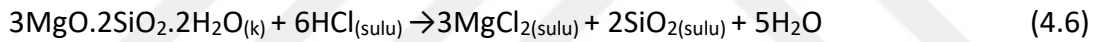
böylece zengin magnezyum klor çözeltisi elde edilir ve reaksiyon aşağıda verildiği gibi gerçekleşir:



Asit çözeltisi verimli bir ergitme prosesi için ısıtılmalıdır. Bazik manyezit cevherleri, elektroliz aşamasında sorun oluşturabilen bor ve sülfat gibi çeşitli zengin empüriteler ihtiva eder. Bundan dolayı, bu aşamadaki ilk işlem empüriteleri magnezyum klorürden ayırmaktır [23], [25], [26].

AMC prosesi ilk aşamada, Hidro Magnezyum Kanada prosesi ile temelde benzerlik gösterir. İki durumda da asit kaynağı, elektroliz prosesi esnasında hidrojen ve metan gazları ile klor gazı oluşturulmasıyla elde edilir [23], [25], [26].

Magnola prosesinde orijinal hammadde serpentindir. Bu malzeme hidro magnezyum ve AMC proseslerinde olduğu gibi, elektroliz hücresinde oluşan klorla elde edilen HCl ile reaksiyona sokulur, silika ve diğer yalıtkan malzemeler aşağıda reaksiyonda verildiği gibi çözeltiden ayrılır[23], [25], [26].



Serpantin cevheri büyük miktarlarda demir, mangan vd. içerdiğinden, nihai olarak temiz bir çözelti elde etmek amacıyla, ilave olarak çöktürme ve temizleme prosesleri yapılır. Bu aşamada ticari elektrolit prosesinde zengin magnezyum çözeltisi ve karnalit olmak üzere iki malzeme elde edilir [23], [25], [26].

İlk zamanlardan bu yana magnezyum üretiminde, doğrudan susuz magnezyum klorür üretimi için denemeler yapılmıştır. Bu çalışmaların hiçbiri ticari olarak hayatta kalmamıştır; bu proseslerin en bilineni Magcan Canada prosesi olarak bilinir ve aşağıdaki reaksiyonda verilmiştir [23], [25], [26].



Reaksiyon 800°C'de gerçekleşir ve ergimiş magnezyum klorür reaktörden alttan alınır [23], [25], [26].

4.1.2 Magnezyum Klorür Tuzlarının Kurutulması

Karnalit, bişofit ve bunların çözeltileri bünyesinde fazla miktarda su içerir. Karnalit ve bişofit her bir kristal başına 6 mol su içeren hidrat tuzlardır ve bu sular kristal bağlı da olabilir. Bu malzemelerin elektroliz prosesinde kullanılabilmesi için elektroliz işleminden önce kristal bağlı bu suların giderilmesi gerekir. Karnalit ve bişofit, hidroliz işleminde HCl ve MgO olarak ayrışma eğilimindedir, nispeten düşük sıcaklıklarda gerçekleşir fakat gerçekte kurutma prosesi oldukça karmaşıktır ve elektroliz prosesinde magnezyum üretiminin en zor aşamasıdır. Son yıllarda düşük MgO içerikli susuz magnezyum klorür üretme çalışmaları başlatılmıştır [13],[24].

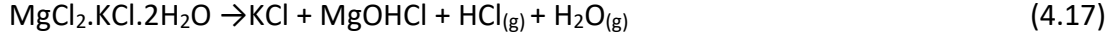
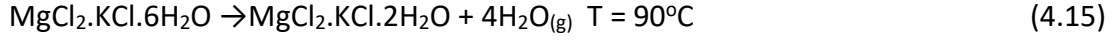
Hidroliz tepkimelerinin üç olumsuz yanı vardır; bunlar

- Elektroliz hücresinde çamur şeklinde konsantrasyonu arttıran ve elektroliz evresinde grafit anotla etkileşerek prosesin enerji verimliliğini düşüren magnezyum oksit oluşumu,
- Proses esnasında magnezyum klorür kaybı,
- Reaksiyonlar esnasında üretilen asidik gazların kontrol edilme zorunluluğu.

Karnalit kullanımının avantajı, bu malzemenin hidrolizi belirgin bir şekilde Bişofit'ten ve çeşitli hidratların parçalanma sıcaklıklarından düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesidir [13], [21].

Aşağıda karnalit ve bişofite ait parçalanma reaksiyonları ve hidroliz sıcaklıkları verilmiştir [21]:





200°C' de %6 hidroliz

350°C' de %10 hidroliz

Kurutma aşamasında ürünler katı malzemeler ve ergimiş tuz olarak iki formda bulunabilir. Özellikle düşük oranlarda magnezyum oksit (0,05–0,1%) gibi materyaller içermelidir. Eğer ham malzeme %0,6 oranında magnezyum oksit içerirse elektroliz hücresinin direnci yüksek olur ve bundan dolayı hassas bir elektroliz hücresine ihtiyaç duyulur [21].

4.1.3 Elektrolizde Kullanılan Elektrolit Tipleri

Magnezyum üretimi için; optimum elektrolit, düşük dirence, yüksek yoğunluğa ve düşük maliyete sahip olmak zorundadır. Magnezyum klorür yüksek iletkenliğe sahip değildir, bundan dolayı, %8–25 arasında kullanılması kabul edilmiş olup, bu durumun sonucunda kullanılan bu malzeme elektroliz işlemini devam ettirecek yapıdadır. Diğer malzemeler, diğer teknolojik zorunluluklara göre belirlenir. Genelde, alternatif ve sabit olmak üzere iki çeşit elektrolit bulunur [27].

4.1.3.1 Alternatif Elektrolit

Bu tür elektrolitler günümüzde DSM prosesinde kullanılmaktadır. Bu durumda elektrolit bileşimini kullanılan hammadde olan karnalit belirler. Alternatif elektrolit, sık sık hücreden dışarı çıkartılır, bundan dolayı yüksek maliyetli malzemelerin veya bunun gibi hücreye konulmadan önce özel işlemler gerektiren malzemelerin kullanılması imkansızdır. Bu durumun sonucunda elektrolit olarak düşük yoğunluklu ve yüksek direnç gösteren sabit elektrolit tercih edilir. Sodyum klorür yalnızca elektrolit iletkenliğini arttırsın diye büyük miktarlarda katılır. Bu durum göz önünde

bulundurulmaz ise katılan katkı malzemeleri boşa gider ve hücreden çıkartılır. Bu teknoloji ile üretilen her ton magnezyum başına, 5 ton elektrolit harcanarak hücreden çıkartılır [27].

4.1.3.2 Sabit elektrolit

Bu elektroliti, hücreye malzeme katılan bütün magnezyum klorür prosesleri içerir. Bu sebeple ürünler, yalnızca magnezyum ve klor gazıdır ve elektrolitin hücrede harcanması durumu söz konusu değildir. Hücrede bulunan elektrolit yalnızca metalik magnezyumla etkileşir, bundan dolayı elektrolit kaybı yalnızca %1–2'dir. Böylece elektrolit kompozisyonunu, yoğunluk, elektriksel iletkenlik ve fiyat olmak üzere üç temel parametre belirler [27].

Çizelge 4. 1 Değişik elektrolit bileşimleri [27], [28]

Elektrolit tipi	Alternatif Elektrolit	Sabit Elektrolit	Li bazlı Elektrolit
Kompozisyon (%)	MgCl ₂ 8-18	MgCl ₂ 15-25	MgCl ₂ 15-25
	KCl 64-70	CaCl ₂ 20-25	CaCl ₂ 20-25
	NaCl 19-23	NaCl 55-60	NaCl 35-40
	CaF ₂ 0,3-0,5	CaF ₂ 1	LiCl 18-20 CaF ₂ 1
Yoğunluk(gr/ml)	1,6-1,61	1,75-1,76	1,68-1,69
İletkenlik (Ω.cm ⁻¹)	1,87	2,46	3,65

Bu parametreler dünya genelinde benzer olduğundan dolayı, AMC prosesi, NH prosesi (Kanada), MagCorp prosesi ve NH prosesinin (Norveç) elektrolit bileşimi bakımından benzer olduğu söylenebilir ve elektrolit bileşenleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Birinci tip elektrolitin aksine bu tip elektrolitte KCl yoktur. Çünkü KCl yoğunluğu arttırmaya yardımcı olmaz ve NaCl'den daha yüksek direnç gösterir. NaCl daha ağır ve daha yüksek dirençli olduğu için daha kullanışlıdır. Bu tip elektrolit ağırdır ve magnezyum düşük yoğunluklu olduğu için elektroliz hücresinde elektrolitten kolaylıkla ayrılır [27], [29].

Geçmişte, elektrolitin direncini azaltmak için, elektrolite lityum klorür katılmıştır. Bu katılan malzeme önemli ölçüde elektrolitin direncini düşürür, fakat bu malzeme ticari proseslerde düzenli olarak kullanılamayacak kadar çok pahalıdır. Az miktarlarda CaF_2 , elektroliz hücrelerinde bütün elektrolitlere katılarak kullanılır. Bu malzeme elektrolite, yükselen metalik magnezyumu çöktürmeye ve katot yüzeyini ıslatmaya yardım etmek için katılır. CaF_2 'nin veya diğer kaynaklardaki flor iyonları bulunmaması durumunda prosesin verimliliğini düşür [27].

4.1.4 Elektroliz Hücresinin Termal Dengesi

Elektroliz hücreleri yaklaşık 700°C gibi sıcaklığa kadar çalışırlar. Bu sıcaklığın istenilen aralıkta kalması için, ısı arttırıcılar tarafından üretilen ısının sürekli hücreden atılarak dengenin sağlanması zorunluluğu vardır. Hücredeki üretilen ısı miktarı, aslında, bütün elektrik enerjisi hücreye verildiğinde, magnezyum klorürün magnezyum ve klor diye parçalanması için gerekli enerjiye ihtiyacından daha azdır. Parçalanma için gerekli teorik enerji yaklaşık 7 kWh/kg magnezyumdur. Hücredeki direncin bir kısmı katotta, bir kısmı anotta ve asıl olarak anot ve katot arasındaki elektrolitte oluşmaktadır. Elektrolitin direnci, katot ve anot arasındaki mesafeye ve elektrolitin özelliğine, anot ve katot malzemesinin yüzey özelliğine ve sıcaklığa bağlıdır. Akım verimliliğine etki eden asıl faktör, magnezyum ile klor gazı arasında haricen tekrar reaksiyonun oluşmasıdır. Hücredeki ısının uzaklaştırılması, hücre tipine bağlı olarak değişir [18], [21], [27].

4.1.5 Elektroliz Hücrelerindeki Elektrot Tipleri

Elektroliz hücrelerinde tek kutuplu ve çok kutuplu diye iki tip elektrot bulunur. Bu iki tip elektrot arasındaki farklılık, elektrik iletimi ve gövdeden geçen elektrik akışıdır.

Tek kutuplu elektrotlarda elektronlar anottan (grafit) metalden yapılan katoda doğru akar. Çok kutuplu elektrotta genellikle grafitten yapılmış 3-5 çift elektrot bulunur. Akım polarize olur böylece elektroliz performansı bütün yüzeylerde sağlanır. Çok kutuplu elektrotlarda anlık geçen bütün elektronlar kullanılır ve böylece çok voltaj yüksek olur [29], [30].

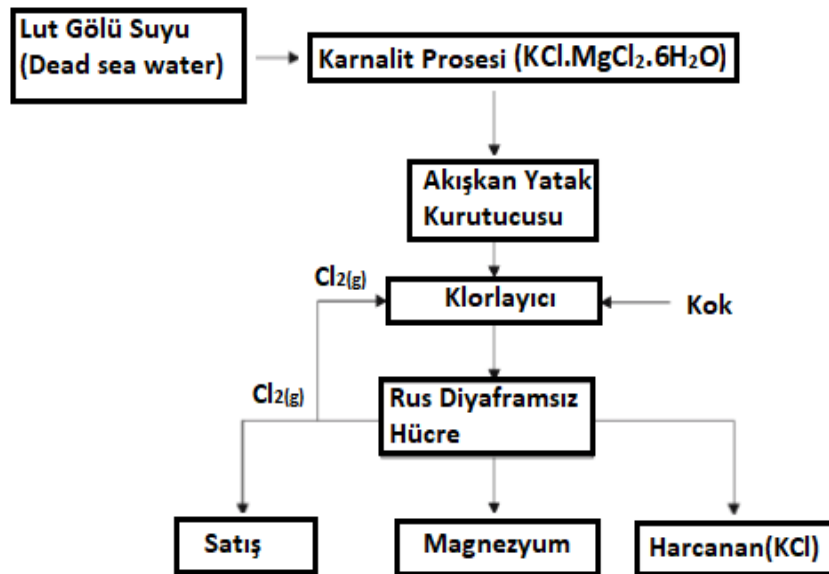
Çok kutuplu elektrotların asıl avantajı, birim alan başına daha büyük üretim ve pahalı elektrik iletkenlerinin korunmasını sağlamasıdır. En önemli dezavantajı ise, sızmalardan dolayı düşük akım verimidir, bu da en nihayetinde yüksek voltajla çalışmaya sebep olur [30], [31].

4.1.6 Endüstride Kullanılan Elektrokimyasal Üretim Prosesleri

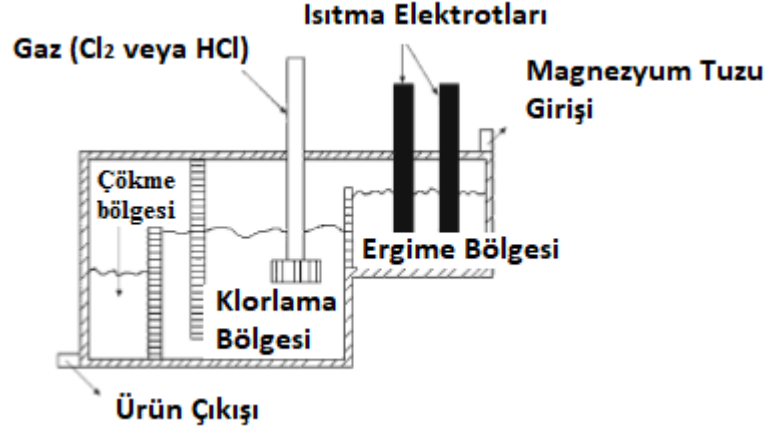
Dünya genelinde magnezyum üretiminde kullanılan birçok elektrokimyasal yöntemler bulunmaktadır. Bu prosesler DSM ve Rus prosesi, Dow Prosesi, MagCorp prosesi, Hidro Magnezyum prosesi, Magnola Prosesi ve AMC prosesidir.

4.1.6.1 DSM ve Rus Prosesi

DSM prosesine göre (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2) suyun uzaklaştırılması işlemleri iki bölüme ayrılır; ilki, karnalit molekülü bağlı suyunun akışkan yatakta kurutulmasıdır [32], [33].



Şekil 4. 1 DSM/Rus prosesi akış şeması [32]



Şekil 4. 2 Üç aşamalı klorlama ünitesinin sistematik görünüşü [32]

Malzeme akışkan yataklı kurutucuda, sıcaklığın 130°C'den 200°C'ye yükseldiği ısıtma bölgesinde sıcaklığa maruz kalır. Bu işlem esnasında Karnalitün bünyesindeki suyun %95'i uzaklaşır, aynı zamanda hidroliz işlemi ve az miktarda asit çıkışı olur. Bu aşamanın ürünü, su içeriği %3–6 olan kuru karnalit ve %1–2 oranında magnezyum oksittir [32], [33].

Daha sonra bir miktar katkı malzemesi içeren kuru karnalit dönüşüm için klorlama bölgesine gider. Klorlama bölgesinde karnalit, eriyerek bünyesindeki bütün su uzaklaşır ve magnezyum oksit içeriği belirgin bir şekilde azalır. Klorlama işlemi Şekil 4.2'te görüldüğü gibi üç aşamadan oluşur. Karnalitün ergimesi ilk bölgede yer alır, ikinci klorlama bölgesinde reaksiyon başlar ve ilgili reaksiyon aşağıda verilmiştir [32], [33]:

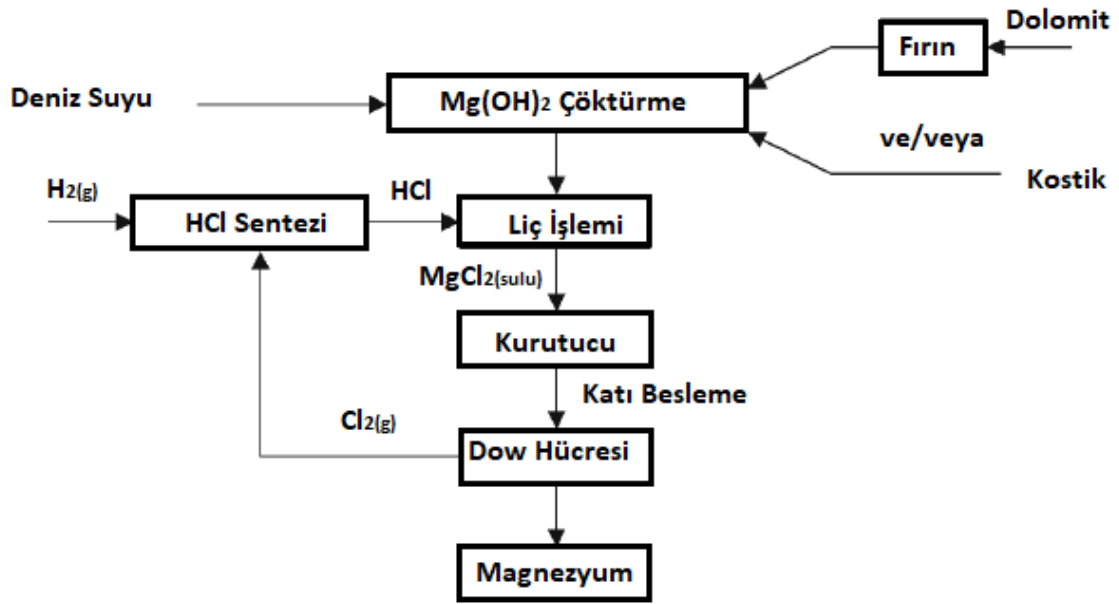


Üçüncü aşamada, klorlama bölgesindeki ürünler elektroliz hücresinde kullanılır. Malzemeler, çökme bölgesi olarak da bilinen üçüncü bölgede kalırlar. Bu bölgede, magnezyum oksit ve diğer çözünmeyen malzemeler batarak çamur şeklinde alt tarafta kalırlar ve ergimiş ve temizlenmiş karnalit elektroliz aşamasına transfer edilir. Bu aşamada magnezyum oksit miktarı %0,2–0,6'ya iner. Klorlama bölgesinin çalışma sıcaklığı yaklaşık 700–750°C'dir [32], [33].

4.1.6.2 Dow Prosesi

Dow prosesi (Şekil 4.3), yaklaşık %27 gibi önemli miktarda su içeriği ile elektroliz hücresine malzeme beslenmesiyle eşsiz bir prosesdir. Magnezyum klorür çözeltisi,

doğrudan spray kurutma bölgesine gönderilir ve yaygın olarak doğal gazın yakıt olarak kullanıldığı alevin yanmış gazıyla doğrudan temas eder [32-34].

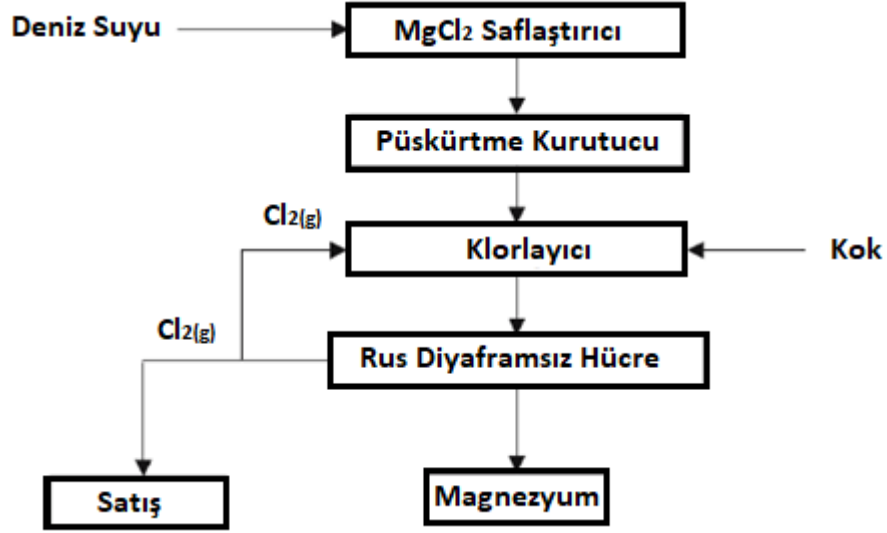


Şekil 4. 3 Dow prosesi akış şeması [34]

Bu proses esnasında yalnızca (4.8) ve (4.9)'daki reaksiyonlar gerçekleşir. Bu aşamadaki ürünler, granül halinde $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ 'dir [34], [35].

4.1.6.3 MagCorp Prosesi

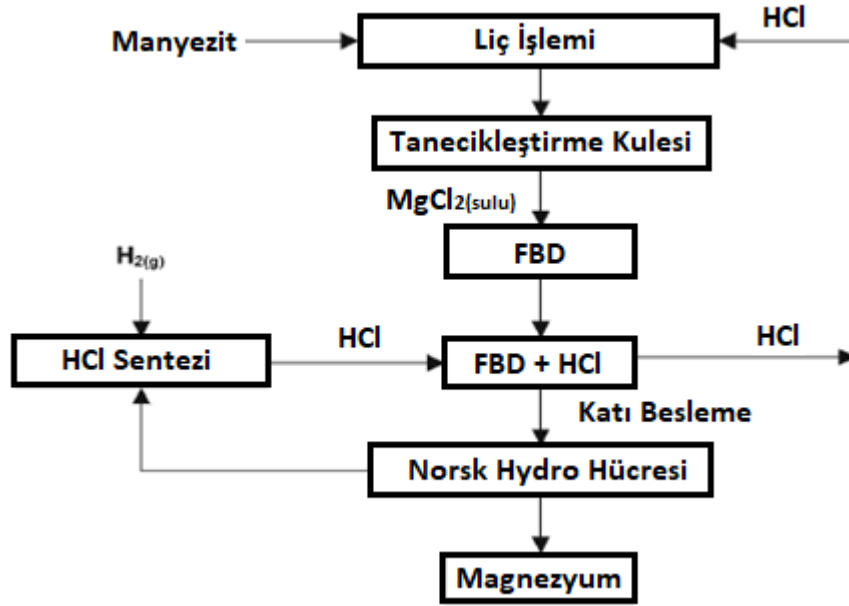
Başlangıç kurutma prosesinde (Şekil 4.4) magnezyum klorür çözeltisi spray kurutuculara gönderilir, kurutma işlemi gaz türbinlerinde yanmış gaz ile yapılır. Magnezyum klorür, kurutma işlemi sonrasında %4 magnezyum oksit ve %4 su içeren ince toz halinde elde edilir. Bu malzeme daha sonra, DSM prosesinde olduğu gibi klorlama bölgesine gönderilir. MagCorp klorlama prosesinde hücrelerde üretilen klorların üçte ikisinden fazlası kullanılmaktadır. DSM prosesi ile karşılaştırıldığında reaksiyonlar için çok daha fazla klor gerekmektedir (iki katından daha fazla). Karnalit ve magnezyum klorür tuzunun ergime sıcaklıklarının çok farklı olmasından dolayı çalışma sıcaklığı yaklaşık $815^{\circ}C$ civarındadır. Ürün içindeki magnezyum oksit miktarı %0,1–0,3 arasındadır [18], [21], [23].



Şekil 4. 4 MagCorp prosesi akış şeması [36]

4.1.6.4 Hidro Magnezyum Prosesi

Hidro magnezyum prosesinde (Şekil 4.5), başlangıç kurutma işlemi esnasında, magnezyum klorür çözeltisi, saf bişofit elde edilene kadar yani su içeriği %45-50 ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) olana kadar evaporatör de ısıtılır. Bu işlem esnasında eritilen bişofit, tanecikleştirme kulesinde tanecikleştirilir. Tanecikleştirme işlemine gönderilmesinin asıl sebebi, bir sonraki kurutma işlemi aşamasında toz miktarının azaltılmak istenmesidir. Bir sonraki kurutma aşaması, akışkan yataklı kurutucuda yapılır. Bu aşamada 6 molekül sulu bişofit sıcak hava ile kurtularak denklem 4.8 ve 4.9'da olduğu gibi $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ 'ya dönüştürülür. Kurutma işleminin son aşamasında, yaklaşık 330°C sıcaklığında HCl gazı ile kurutma yapılarak susuz magnezyum klorür elde edilir. Bu aşamada ısıtılmış HCl gazı kullanılmasının sebebi, hidroliz işleminin zorluklarını önlemesi ve katı ve kuru magnezyum klorürün içindeki magnezyum oksit miktarının yaklaşık %0,1 oranında elde edilmek istenmesidir [37], [38].



Şekil 4. 5 Hydro magnezyum prosesi(Kanada) akış şeması [39]

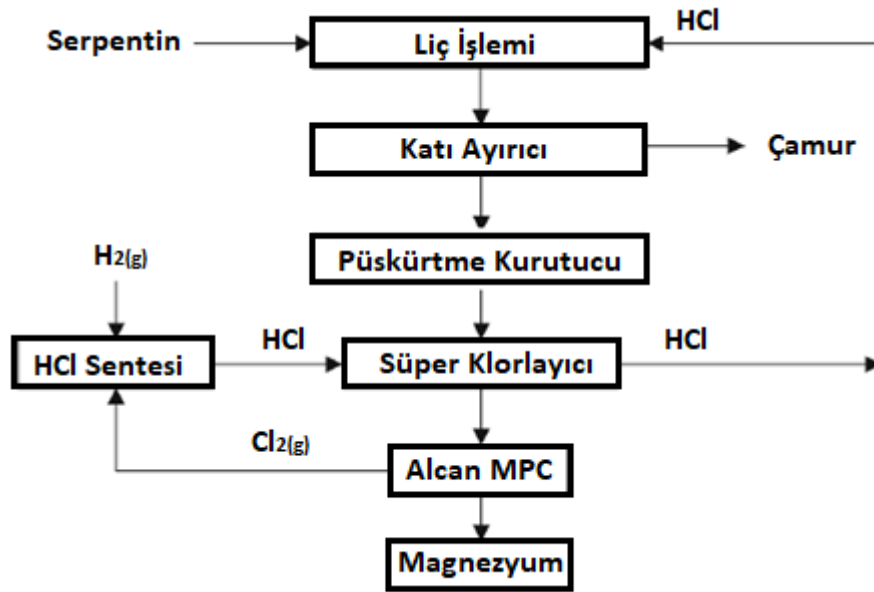
Denklem (4.19) ve (4.20)'de görüldüğü gibi, kullanılan HCl gazı temelde hidroliz reaksiyonunu azaltır, böylece ürün içindeki magnezyum oksit oranı azalır. Başka dikkat çekici bir nokta ise, HCl ile gerçekleşen hidroliz reaksiyonunun aksine denklem (4.19) ve (4.20)'de görüldüğü gibi magnezyum oksit konsantrasyonu azalmaktadır [39].



4.1.6.5 Magnola Prosesi

Klorürce zengin (%27) magnezyum çözeltisi sprey kurutuculara dökülür. Kurutuculara döküldükten sonra, doğal gazın yanması ile oluşan sıcak gazlar yardımıyla magnezyum klorür hidro magnezyum kurutma prosesindeki gibi kurutularak denklem 4.8 ve 4.9'da görüldüğü gibi $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ya dönüşür. Magnola prosesindeki temel fark, kurutma işleminin (Şekil 4.6) tek işlemde yapılmasıdır. Hidroliz işleminin maliyeti, magnezyum oksit konsantrasyonunun yaklaşık %2'lere çıkması ile artmaktadır. İkinci aşama esnasında malzeme, "süper klorlayıcı" adı verilen bir klorlayıcıya transfer olur. Düşük magnezyum klorür içerikli elektrolit, elektroliz hücrelerinden magnezyum klorür hidratın ergimesine yardımcı olması için klorlayıcılara pompalanır; burada elektrolitler

zenginleşmiş olarak elektroliz hücrelerine taşıma mekanizması ile geri dönerler [13], [40], [41] .



Şekil 4. 6 Magnola prosesi akış şeması [41]

Elektrolit içinde eritilme nedeni, magnezyum klorürün saflığının arttıkça ergime sıcaklığının artmasıdır. Bu sayede elektrolit içinde ergitme ile ergime sıcaklığının 200–300°C düşürülmesi sağlanmıştır [13], [40], [41] .

Elektroliz işlemi yaklaşık olarak 650°C’de yapılır, bu işlem sıcaklığında malzeme elektroliz olarak parçalanır ve işlem için gerekli sıcaklık grafit elektrot ile elde edilir. Elektroliz işlemlerinde üretilen HCl gazı kuru olarak klorlayıcıya beslenir. Besleme işlemi, klorlayıcının tavanına yerleştirilen bir grafitten mikser yardımı ile gerçekleştirilir. Kullanılan bu mikser, HCl’nin dağıtılmasına yardımcı olur ve aşağıda verilen reaksiyonun veriminin arttırır [13], [40], [41].

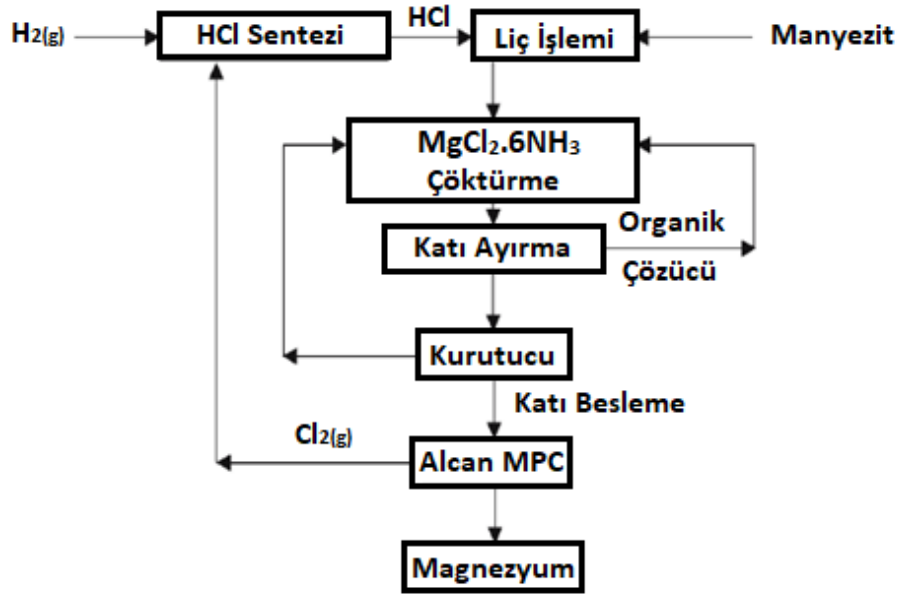


Ergiyikteki ve ergiyiğin üzerindeki yüksek konsantrasyonlu HCl’ler , magnezyum klorür ile su buharı arasındaki hidroliz reaksiyonunun tekrardan oluşmasını engeller. Elektroliz hücresinden yaklaşık %0,05 oranında magnezyum oksit elektrolit içine geri döner [13], [40], [41].

iki kurutma aşamasında HCl boşaltılması, sulu çözelti şeklinde gerçekleştirilir. Böylece kapalı bir çevrim prosesi oluşturularak cevherden magnezyum üretimi için klor gazına ihtiyaç duyulmaz [13], [40], [41].

4.1.6.6 AMC Prosesi

AMC prosesinde kurutma işlemi tamamlandığında, %0,1'den daha az magnezyum oksit içeren toz şeklinde susuz magnezyum klorür elde edilir. Prosesin akış şeması Şekil 4.7'de verilmiştir [42], [43].



Şekil 4. 7 AMC prosesi akış şeması [40]

İlk aşamada, organik bir çözücü olan Etilen Glikol veya Metanol yoğun magnezyum klorür çözeltisine katılır. Amonyak gazının çözelti içine püskürtülmesiyle reaksiyon 4.22 gerçekleşir [42], [43]:



Bu reaksiyon, amonyum bazlı bişofite benzeyen, amonyum molekülleri ile suyun yer değiştirmesi sonucu $\text{MgCl}_{2.6\text{NH}_{3(\text{k})}}$ oluşturur. Uygulanan bu proses yalnızca önemli organik bileşikler içeren çözeltilerde gerçekleşir. $\text{MgCl}_{2.6\text{NH}_{3(\text{k})}}$, çözeltinin süzülmesiyle ayrıştırılır. Arta kalan çözeltilere rafinasyon işlemi uygulanarak organik çözücüler uzaklaştırılır ve nihai çözelti yeniden kullanılmak için prosese gönderilir [42], [43].

Elde edilen $MgCl_2 \cdot 6NH_3(k)$ 'ler, yaklaşık olarak $550^\circ C$ sıcaklığındaki kurutma fırınına transfer edilir. Amonyum molekülleri magnezyum klorüre su moleküllerinden daha sıkı bağlandığı için bu yüksek sıcaklık uygulanır. Isıtma işleminde malzeme amonyum ve magnezyum klorür olarak (4.23) parçalanır. Bu sebepten dolayı, bişofit kurutma prosesinin aksine su molekülleri olmadığı için hidroliz işleminde problem oluşturmaz [42], [43].



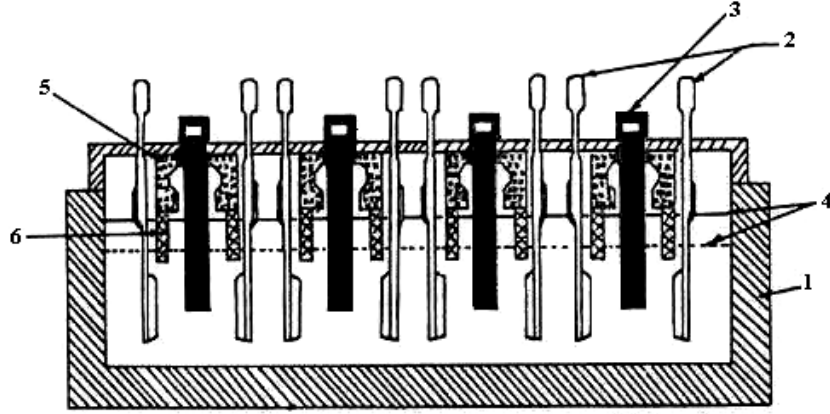
Açığa çıkan amonyumlar, soğutulur, temizlenir ve prosese geri gönderilir. Bu aşamadan sonra elde edilen susuz katı magnezyum klorürler hidroliz hücresine gönderilir [42], [43].

4.1.7 Elektroliz Hücreleri

Elektroliz hücreleri I.G. Farben hücresi, Norsk-Hydro hücresi, Alcan hücresi, Dow hücresi olarak dört kısma ayrılmaktadır.

4.1.7.1 I.G. Farben Hücresi

1930'lu yıllarda Almanya'da IG Farben endüstrisi tarafından geliştirilen bu hücre (Şekil 4.8) şimdilerde eski Sovyetler birliği ülkelerinde, Çin'de ve Amerika'da kullanılmaktadır. $750-780^\circ C$ sıcaklık aralığında çalışan hücrenin çalışma ömrü bir yıldır ve yarı duvarlar bu hücrenin ömrünü kısaltmaktadır. Ürün metaller katot bölgesinde, klor gazları da anot bölgesinde toplanır. Geniş katot bölmeleri, oksijen ve suyun gazlarla çalkalanmasına ve bunun sonunda metal ile elektrolitin reaksiyona girerek çamurumsu bir hal almasına neden olmaktadır. Akım verimliliği genellikle 0,80-0,85 arasındadır ve 60-120kA arasında amper oranına sahiptir. Klor konsantrasyonu %90-95 seviyesine ulaşabilir. Anot tüketimi genellikle üretilen magnezyum tonu başına 15-20 kilogramdır. Güç tüketimi üretilen her ton magnezyum başına 16-18 MWh'dir [19].

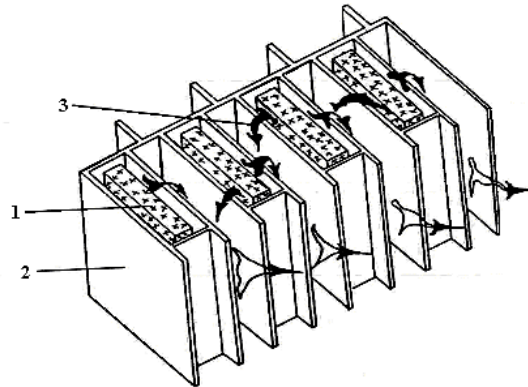


Şekil 4. 8 I.G. Farben Elektroliz Hücresi, 1)Refrakter katmanı, 2) Çelik katot, 3) Grafit anot, 4) Alt ve üst elektrolit seviyeleri, 5) Anot kutusu, 6) Diyafram (refrakter) [19]

4.1.7.2 Norsk-Hydro Hücresi

Norsk-Hydro hücresinde (Şekil 4.9), anotta oluşan klor gazı, elektrolit ve sıvı magnezyumu içi boş çelik katotlardan geçmeye ve katotlara yakın olan metal ayırma odasına doğru ilerlemeye zorlar. Elektroliz ürünü olan klor gazı ve sıvı magnezyumun birbirleriyle olan temas süresi ne kadar kısa olursa gaz-metal ayırımı o kadar başarılı olarak gerçekleştirilmiş olur [16].

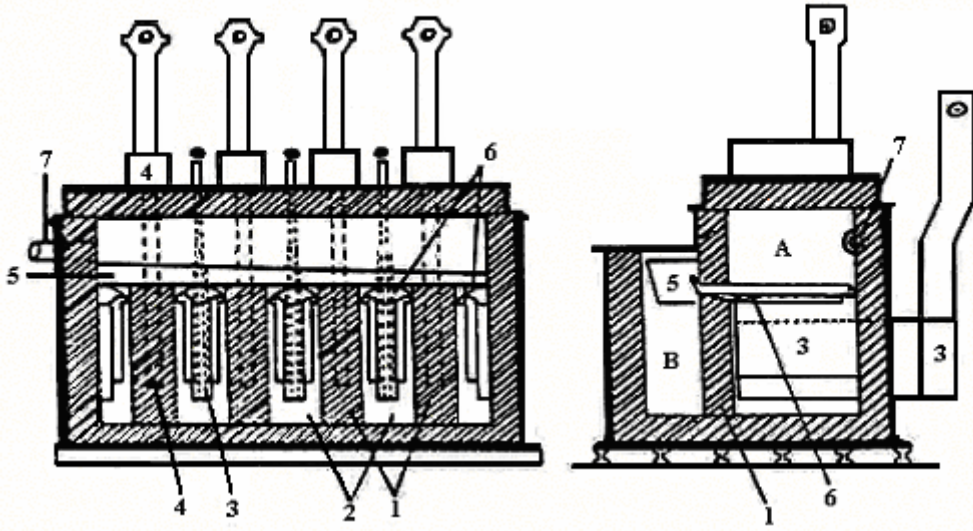
Diyaframsız hücrelerin elektrotlar arası hacmi büyüktür. Elektrotlar arası mesafe kısa olduğunda yüksek akım yoğunlukları ile çalışmak mümkündür. Bu tarz hücrelerin akım randımanı Dow ve I.G. Hücrelerine göre daha iyidir ve buna bağlı olarak özgül enerji tüketimleri de (13-15 kWh/kg Mg) daha düşüktür [16].



Şekil 4. 9 Norsk-Hydro Hücresi, 1) Anot blokları, 2) Çelik Katot, 3) Elektrolit akış yönü [16]

4.1.7.3 Alcan Hücresi

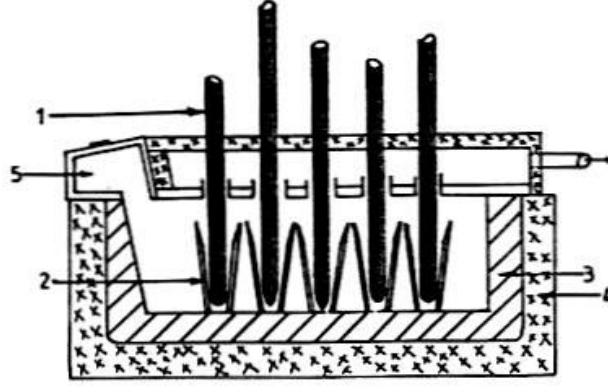
Kanada da bulunan Alcan firması tarafından susuz magnezyum klorür için geliştirilen magnezyum hücreleri Japonya ve Amerika'da 1961 yılından bu yana kullanılmaktadır(Şekil 4.10). Üretilen magnezyum, titanyum üretim fabrikalarında titanyum klorürü redüklemek için kullanılmaktadır. Hücreler, ağır klorür banyolarının üzerinde metallerin biriktiği ana duvarlar ve klor gazının biriktiği elektroliz bölümleri olmak üzere iki ayrı kısma ayrılırlar. Her iki bölme yalıtılmış su soğutmalı grafit anotlarla kaplanarak yalıtılmaktadır. Katotlar, anotlarla paraleldir ve arka duvarları banyo seviyesinin altına kadar refrakterlerle yalıtılmıştır. Prosesin işlem sıcaklığı 660-680°C arasındadır [19].



Şekil 4. 10 Alcan Elektroliz Hücresi, 1) Refrakter ayırım duvarları, 2) Elektroliz (A) ve metal ayırma bölümlerine (B) yönlendirici kapılar, 3) Katot, 4) Anot, 5) Magnezyum biriktirme kutucuğu, 6) Katot kulakları 7) Gaz çıkışı (A) Elektroliz zonu, (B) Metal ayırma zonu [19]

4.1.7.4 Dow Hücresi

Dow hücreleri dışarıdan gaz ile ısıtılan çelik kasalı refrakter tuğlalardan oluşur. Konik yapıdaki çelik katotlar tabana kaynaklanmıştır. Ortalarında yuvarlak grafit anotlar bulunur. Katot-anot arası mesafenin az olması aşırı ısınmaya yol açmadan yüksek akımlarla çalışmaya imkan sağlar fakat anot fazla voltajı sınırlamaktadır. Şekil 4.11.'de Dow elektroliz hücresi şematik olarak gösterilmiştir [16].



Şekil 4. 11 Dow hücresi, 1) Silindirik grafit anot, 2) Konik çelik katot, 3) Çelik kabuk, 4) Dış kabuk, 5) Magnezyum toplama yeri [16]

4.2 Termal Redüksiyon Prosesleri

Termal redüksiyon proseslerini redükleyici cinsine bağlı olarak dörde ayırmak mümkündür. Bunlar karbotermik redüksiyon, silikotermik redüksiyon, alüminotermik redüksiyon ve kalsiyum karbür ile redüksiyon olarak bilinir. Bu redükleyici ajanların kullanıldığı üç temel termal redüksiyon prosesi de bulunmaktadır. Bu prosesler Pidgeon prosesi, Bolzano prosesi ve Magnetherm prosesi olarak bilinir.

4.2.1 Karbotermik Redüksiyon

Genel olarak karbotermik redüksiyon prosesi aşağıda verilen reaksiyon çerçevesinde gerçekleşir [42–46].



Bu reaksiyon tersinir bir reaksiyondur ve magnezyum reaksiyon sonucunda yalnızca gaz olarak elde edilir. Gaz fazındaki magnezyum ve karbon monoksit 2000°C’de kararlıdır ve tersinir reaksiyonun oluşmaması için sıcaklığın ani olarak tersinir reaksiyonun çok yavaş olduğu 200°C’ye düşürülmelidir [42–46].

Magnezyum oksit ve karbondan oluşan şarj karışımı, atmosferik basınç altında 1900°C’nin üzerine ısıtılır. Magnezyum karbon monoksit karışımı gaz, yoğunlaştırma bölgesine iletilir ve burada hızlı bir şekilde 650°C’nin altına soğutulur ve katı magnezyum elde edilir. Gaz karışımı ocaktan yoğunlaşma bölgesine geçerken, radyasyonla ısı kaybettiği için tersinir sıcaklığın altına hızlıca soğutulur. Yoğunlaştırma

bölgesine yalnızca gaz fazında magnezyum ve karbon monoksit gitmez, magnezya ve karbon yoğunlaştırma bölgesinin girişini birikinti oluşturarak tıkamaktadır. Buna ilaveten yoğunlaştırma bölgesinde buhar karışımı 1750°C'den tersinmez bölge olan 650°C'ye ani olarak soğutulur. Bu redüksiyondaki en büyük sorun ise, tekrardan magnezyum oksit ve karbon dönüşümü gerçekleşmeden etkili bir soğutmanın gerçekleşmesidir. Magnezyum üretim verimliliği nadiren 70'den 80'e çıkarılmıştır [42–46].

Magnezya ve karbon karışımı 0,001 atm (veya daha düşük basınçlarda) vakum altında 1400°C'ye ısıtılır ve oluşan buhar aynı basınç altında soğuma bölgesine geçirilir ve burada ani olarak soğutulularak magnezyum elde edilir. Bu yöntemde tersinir reaksiyondan dolayı magnezyum kaybı çok fazla olmaz, fakat yüklenen şarj malzemesi partiküllerinin yüksek vakum ile yoğunlaştırma bölgesine sürüklenmesinden dolayı reaksiyon oranı korunmalıdır. Bu proseste en önemli sorun ise büyük miktarlarda üretim için kullanılacak fırına yüksek vakumun uygulanmasıdır. Bu sebepten dolayı, proses kütleli üretimlerde kullanılması istenilen sonuçları vermez. Bu sorunun önüne geçebilmek için magnezyum oksit ve karbon karışımı ilk önce en az 0,5 atmosfer basınç altında magnezyum ve karbon monoksit gaz karışımı oluşacak şekilde ısıtılır. Daha sonra bu gaz karışımı, basınç 0,1 atm'ye düşürülerek genişletilir ve hızlıca 650°C'nin altına soğutulur. Böylelikle magnezyum ve karbon monoksit gaz karışımı yüksek oranda ve şarj partikülleri içermeden fırından dışarı alınabilir. Aynı zamanda buharların genişmesi tersinir üst sıcaklık değerini düşürür, tersinir reaksiyon azalır, böylece gazlar, magnezyum oksit ve karbon dönüşümü olmadan veya buhar deliği tıkanmadan kolayca yoğunlaştırma bölgesine transfer edilirler. Buna ilaveten hızlı soğutma işlemi, basıncı ani olarak azaltır, çok az magnezyum tersinir reaksiyonuna maruz kalır. Böylece çok yüksek geri kazanım verimi elde edilir [42–46].

Magnezyum karbon monoksit gaz karışımı, elektrik ark ocağında üretilir. Ocağın en dış kısmı çelik gömlek ve refrakter karbon bloktan meydana gelir ve reaksiyon için karbon kaynağı olarak kok kullanılır. Ocak ark yardımıyla ısıtılır ve ark grafit elektrot ile pota arasında meydana gelir. Ark sonucu oluşan gazlar genişlerken bor karbür gibi yüksek refrakterlik özelliğine sahip malzemeden yapılmış çıkış deliğinden çıkar. Bu delik genellikle çok küçüktür, hatta fırın büyük olsa bile bu deliğin çapı birkaç inç kadardır.

Refrakter delikten yoğunlaşma bölgesine geçen gazlar yoğunlaşma çemberine çarparak sıvı olarak akmaya başlar ve ani soğutma ile magnezyum elde edilir [42–46].

4.2.2 Silikotermik Redüksiyon

Magnezyum üretim yöntemlerinden diğer biri olan silikotermik yöntem, aşağıdaki reaksiyon doğrultusunda gerçekleşmektedir [47–51].



Endüstriyel olarak uygulanan bu yöntem Pidgeon prosesi olarak bilinir. Kalsine dolomit ve silisyum tozları preslenerek briket halinde yatay konumda bulunan metal retorta yerleştirilir ve retorta vakum uygulanır. Fırın içine yerleştirilmiş bulunan bu tüp, reaksiyon sıcaklığı olan yaklaşık 1200°C sıcaklığa çıkarılır ve reaksiyon boyunca bu sıcaklıkta tutulur. Magnezyum reaksiyon sıcaklığında düşük kısmı basınca sahip olduğu için uygulanan vakum magnezyum buharlarını çekip süpürebilir. Magnezyum buharları tüpün daha soğuk bölümüne gelince soğuyarak yoğunlaşır. Reaksiyon sonunda yoğunlaşarak topaklaşan magnezyumlar retorttan çıkarılır [47–51].

Metal retort, ısı kaynağı olarak kullanılacak fırının içine, redüksiyon konumunda ve yoğunlaştırma bölgesi ile (malzeme yüklenen ve boşaltılan kısmı hariç) yatay olarak yerleştirilir. Fırın, malzeme içinde yüklü iken homojen olarak ısıtılması kaydıyla farklı ısı kaynakları ile ısıtılabilir. Elektrikli ısıtıcılar kontrolü kolay olan bir ısı kaynağıdır. Bunun yanında eğer gaz, yağ ve diğer yakıtlar kullanılırsa oluşacak gazların metal retorta zarar verecek korozif etkilerinden kaçınılmalıdır. Çelik alaşımından yapılan retortlar tekrar kullanılabilmesi ve ömrünün fazla olmasından dolayı ekonomik olduğu için kullanılır [47–51].

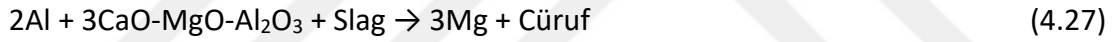
Magnezyum içeren bileşik ile ferrosilisyum yada silisyum karışımı preslenerek briket şeklinde retorta yerleştirilir. Taşınabilir ve parçalı yoğunlaştırma bölgesi metal retorta yerleştirilerek gerekli vakum değeri uygulanır. Numunenin yerleştirildiği retort bölgesinin sıcaklığı 1150°C civarında olur. Magnezyum, sodyum ve benzeri metaller retort bölgesine zarar vermeden buharlaşırlar. Buharlaşan metal buharları redüksiyon bölgesinden yoğunlaşma bölgesine geçerler. Metal buharları metal retortun iç yüzeyine çarparak yoğunlaştırma bölgesine doğru yönlendirilir ve orada yoğunlaşır [47–51].

4.2.3 Alüminotermik Redüksiyon

Elektrik ark fırınlarında ergimiş oksit flakslar altında redükleyici ajanlarla kimyasal redüksiyon ile magnezyum oksitten magnezyum üretimi avantajları olan bir yöntemdir. Çeşitli metalotermik prosesler vardır ve bu prosesler çeşitli redükleyicilerle, sıcaklık ve basınç gibi çeşitli şartlar altında gerçekleştirilir [52–54].

Magnezyum oksit, genellikle kalsine dolomit veya kalsine manyezit ya da bunların karışımı şeklinde kullanılır. Redükleme işlemi, silisyum, alüminyum, kalsiyum ya da bunların karışımları olarak kullanılan redükleyici ajanlarla 1300°C sıcaklığı üzerine çıkmış flaks banyosunda fırın ortamında gerçekleştirilir. Açığa çıkan Magnezyum buharı yoğunlaştırılarak toplanır [52–54].

Magnezyum oksit, kalsiyum-magnezyum-alüminat flaks ve metalik alüminyum ile gerçekleştirilen alüminotermik redükleme işlemi için gerekli reaksiyonlar şöyle verilmiştir [52–54].



İndirgeme reaksiyonları elektrik fırınlarında, 1350-1700°C aralarında gerçekleşir, 1450-1600°C arası tercih edilir, en çok tercih edilen 1500°C sıcaklığıdır. Reaksiyonun gerçekleştiği basınç aralığı 0,5-2 atm mertebesinde. Genellikle atmosferik basınç koşullarında çalışılır. Flaks içerisindeki bileşenlerin türleri ve oranları kontrol edilmelidir. Reaksiyon devam ettikçe flaks içindeki MgO alüminyum tarafından redüklendiği için ilgili cüruf bileşeninin değişmemesi için manyezit ya da dolomit katılır.

Redükleyici olarak kullanılan metalin içeriği en az %80 veya daha fazla olması gerekir. Ayrıca reaktördeki cüruf %6-13 oranında MgO içerdiği için beslenen malzemenin MgO içeriği reaksiyon için hesaplanan stokiyometrik değerden daha fazla olmalıdır [55–57].

Yüksek sıcaklık gerektiren sistemlerde alüminyum, silisyum veya ferrosilisyum gibi metalik redükleyicilerle kıyaslandığında en iyi redükleyici ajandır [52–54].

Alüminyum redükleyici metal olarak kullanıldığında unutulmaması gereken diğer bir durumda, SiO₂ oranının düşük tutulması, hatta %5'i geçmemesidir. Bunun sebebi ise

alüminyumun yüksek sıcaklıklarda yalnızca MgO ile değil SiO₂ ve diğer silisyum içeren oksitli bileşiklerle de reaksiyona girmesidir [52–54].

Metalik silisyum SiO₂ 'den ya da SiO₂ içeren bileşiklerden üretildiği için, redüklenebilme isteği magnezyumdan daha yüksektir. Bundan dolayı SiO₂ veya SiO₂ içeren bileşikler potada bulunduğu alüminyum SiO₂'yi redükleyerek metalik silisyuma dönüştürmektedir. Metalik hale dönüşen silisyumların aktif olarak MgO'yu redükleyerek magnezyum üretimi gerçekleştirmesi mümkün olsa bile, bu durumun gerçekleşmesi alüminyuma oranla daha yüksek sıcaklık ve daha düşük ortam basıncı gerekmektedir [52–54].



Magnezyum üretiminde magnezyum ürün oranları ve reaksiyon bütünlüğü, reaktördeki magnezyum oksit ve alüminyum metalinin oranlarına bağlıdır. Metalik alüminyum konsantrasyonunun yüksek olması reaksiyonun kolay gerçekleşmesine katkı sağlar. Dahası MgO miktarı reaktöre, alüminyum ile redüklenebileceği orandan daha fazla katılmalıdır. Bunun sebebi, reaktöre fazla miktarda MgO katılması redükleyici ajan olarak kullanılması pahalı bir metal olan alüminyumun tamamının kullanılması anlamına gelmektedir. Diğer bir taraftan magnezyum oksit konsantrasyonu reaktörde ve cürufu, cürufun sıcaklığının aşırı yükselmesini ve cürufa aşırı miktarda magnezyum oksit kaçmasını önlemek için gerekli sınırlar arasında tutulmalıdır [52–54].

Alüminyum redükleyici olarak kullanıldığında saflığı %80 veya daha fazla olmalıdır, %90 ve daha fazla olması tercih edilir ve çoğu alüminyum hurdaları bu şartlara uygundur. Alüminyumun içindeki demir, mangan ve silisyum gibi metalik empüriteler, tolere edilebilir. Al₂O₃, MgO ve CaO haricindeki metalik olmayan empüritelerin oranı %5'i geçmemelidir. Ayrıca alüminyum metali kullanılmadan önce kurutulmalı ve alüminyumdaki nem oranı ağırlıkça %0,25'i geçmemelidir. Oksitler ve cüruf içeriğini oluşturan diğer bileşikler Çizelge 4.2'de verilmiştir [52–54].

Çizelge 4. 2 Alüminotermik redüksiyon için cüruf bileşenleri [52]

Bileşikler	Oran(%)	Tercih edilen Oran(%)
CaO	30-65	33-62
Al ₂ O ₃	28-64	32-62
MgO	6-13	6-10
SiO ₂	≤ 5	≤ 2
Diğer oksitler ve sülfürler	≤ 5	≤ 2

Cürufun istenilen bileşimde kalması için, dolomit, kalsiyum oksit veya magnezyum oksit ayrı ayrı veya bunların birleşimi olarak katılabilir. Dolomit eşit oranlarda CaO ve MgO içermez, fakat 1 mol MgO'ya karşılık T mol CaO içerir ve $0,5 \leq T \leq 2$ şeklinde hesaplanır. Ayrıca bu oksitler %5'den fazla SiO₂ içermemeli tercihen 2'den az olmalıdır. Ayrıca bu oksitlerin bünyesinde H₂O ve CO₂ içermesi istenmez ve miktarı ağırlıkça ayrı ayrı %0,5'i geçmemelidir. Beslenecek magnezyum oksit miktarı, denklem 4.28'de gerekli miktarın %101-150 oranlarında beslenebilir [52–54].

Eklenecek MgO miktarı, cüruf içindeki MgO oranı ağırlıkça %6-13 arasında olacak şekilde katılmalı fakat, alüminyum ile redüklenebilecek miktarın %110'un altına düşmemelidir [52–54].

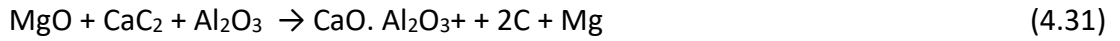
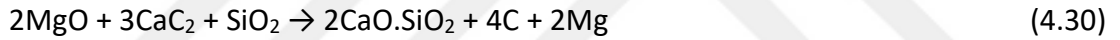
Ergime için gerekli ısı, cürufun veya reaktörün için uygun mesafede yerleştirilmiş elektrotlar arasında gerçekleşen ark ile sağlanır. Ergimiş cüruf istenilen sıcaklığa ulaştığında, alüminyum partiküller ergimiş cüruf içine boşaltılır. CaO, MgO veya dolomit ve Al₂O₃ karışımı oksit bileşenler cüruf kompozisyonunun değişmemesi için aynı anda beslenir. Buna alternatif olarak alüminyum metali ve oksitler karıştırılarak bir karışım şeklinde de ergimiş cüruf havuzuna beslenebilir. Magnezyum, cüruf yüzeyinden buharlaşarak yukarı çıkar, uygun koşulları sağlayan yoğunlaştırıcıda ve bir atmosferlik basınç altında yoğunlaştırılır. Magnezyumun hava ile temas etmemesi için argon ve hidrojen gibi koruyucu gazlar kullanılır, fakat bu inert gazlar magnezyum buharlarının yoğunlaştırıcı bölgeye taşınmasını zorlaştıracığından deney esnasında gaz akışı olmamalıdır. Proses ilerledikçe cüruf seviyesi artacağından dolayı zaman zaman uygun bir cüruf boşaltma deliğinden cüruflar ve reaksiyona girmemiş demir ve silisyum gibi metaller reaktörden dışarı alınır [52–54].

4.2.4 Kalsiyum Karbür ile Redüksiyon

Magnezyumun kalsiyum karbür ile redüksiyonuna ilişkin reaksiyon denklem 4.19'da verilmiştir [55-59].



Redüksiyon prosesi genellikle basınç altında gerçekleşir ve magnezyum reaksiyon bölgesinde buharlaştıktan sonra yoğunlaşma bölgesine taşınır ve bu şekilde üretilir. Bu proseste magnezyum üretimi gerçekleştirebilmek için redüksiyon sıcaklığının yaklaşık 1300°C'de olmalıdır [57], [58]. Redüksiyon işleminde oluşan karbon ve CaO'lar uçuşarak yoğunlaşma bölgesinde magnezyum tozlarının saflığını düşürmektedir. Bu durumun önüne geçmek için magnezyum oksit ve kalsiyum karbür haricinde sisteme SiO₂ veya Al₂O₃ katılarak redüksiyon sonrası oluşacak artıkların topaklanması sağlanabilir. Bu katkılar tek tek katılabileceği gibi 2:1 oranında da birlikte katılabilir. Bu katkılarla kalsiyum silikat veya kalsiyum alüminat bileşikleri denklem 4.30 ve 4.31'deki gibi oluşmaktadır [59].



Eğer bu katkılar gerekli miktardan daha az katılırsa 3CaO.SiO₂ veya 3CaO. Al₂O₃ bileşikleri oluşurken gerekli miktardan daha fazlası katılması durumunda magnezyum oksiti bağlayarak verimin düşmesine sebep olmaktadır [59].

Eğer reaksiyon 1300°C'de gerçekleştirilirse, proseste açığa çıkan karbonlar reaksiyona girmemiş magnezyum ile tepkimeye girerek denklem 4.32 gereği karbon monoksit oluşumu gerçekleştirmektedir [57], [58].



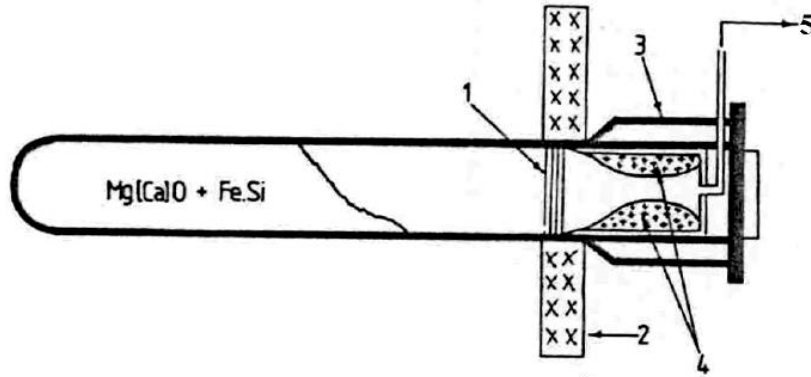
Sistemde karbon monoksitin bulunması elde edilen metalik magnezyumların kalitesini ve saflığını etkilemektedir. Bu sebepten dolayı kalsiyum karbür ile magnezyum üretimi çok tercih edilmez. Redüksiyon işleminde sistemde bir metal florürün(CaF₂) bulunması hem redüksiyon sıcaklığını 1300°C'nin altına düşürmekte hem de reaksiyonu

kolaylaştırmaktadır. Bu sıcaklıkta metal florür(CaF_2) katkılı bir reaksiyon gerçekleştiğinde hem yüksek verimli hem de daha saf metal elde edilmektedir. Böylelikle oluşan cüruf yapısı hem sisteme zarar vermemekte hem de sistemden kolaylıkla alınmaktadır [57], [58].

4.2.5 Pidgeon Prosesi

Pidgeon tarafından 1940'ların başında geliştirilen bu proses(Şekil 4.12) Amerika, Kanada ve diğer ülkelerde günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kalsine dolomit ve ferrosilisyumlar öğütüldükten sonra stokiometrik olarak 2:1 olacak şekilde briketlenir. Bu briketler çelik retortlara yerleştirilir. Reaksiyon sıcaklığı 1200°C olacak şekilde harici bir ısıtıcı ile ısıtılır. Sisteme vakum uygulanır. Magnezyum buharları soğutulan retortun uç bölgesinde yoğunlaştırılır [19].

Reaksiyon kinetiği briketlerin termal iletkenliğine, reaksiyon zonunun büzülmesine ve magnezyum buharının difüzyon oranına bağlıdır. Retortun çapından dolayı ısı transferi kısıtlanır. Ferrosilisyum oranı %65-90 arasında olabilir ama %75-90 arasında olması tercih edilir. Silisyum miktarı gerekli miktardan daha fazla konulursa metal geri kazanım oranı %90'larda olur. Geri kazanım oranı silisyum miktarı arttıkça artmaktadır [19].

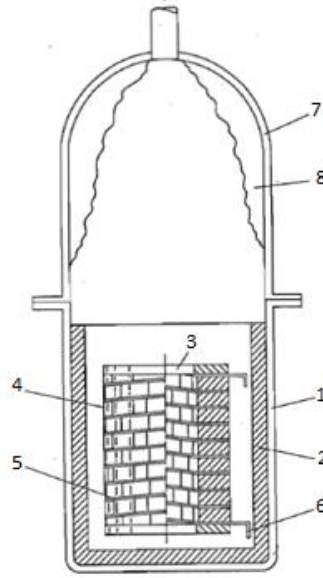


Şekil 4. 12 Pidgeon Prosesinde kullanılan retort, 1)Radyasyon kalkanı, 2) Fırın duvarı, 3) Su soğutmalı yoğunlaştırıcı, 4) Taç şekilli kristal magnezyum tanecikleri, 5) Vakum pompası bağlantısı [19]

4.2.6 Bolzano Prosesi

Bolzano prosesi İtalya'da ve Brezilya'da kullanılmaktadır. İçten ısıtılan silindirik reaktör Şekil 4.13'de verilmiştir. Ferrosilisyum ve kalsine dolomit homojen bir şekilde

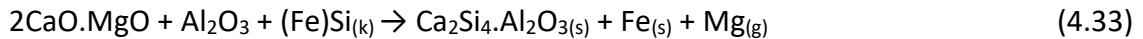
karıştırıldıktan sonra briketlenir ve fırına yüklenir. Fırının iç bölgesinde bulunan elektrikli ısıtıcılar çalıştırılarak şarj malzemesi ısıtılır. Proses 1200°C ve < 400 Pa şartlarında gerçekleşir. Magnezyum buharları su ile soğutulan ve sıcaklığı 400-500°C sıcaklık aralığında olan yoğunlaştırma bölgesinde toplanır. Her reaktörün üretim kapasitesi 20-24 saatlik dilimde 2 ton magnezyumdur. Bir ton magnezyum başına yaklaşık olarak 7-7,3 MWh elektrik, 5-5,2 ton kalsine dolomit ve 0,7 ton silisyum (%78'lik ferrosilisyumdan) kullanılır. Her ton magnezyum başına 5-5,2 ton cüruf açığa çıkar. Magnezyumun saflık derecesi %99,98 – 99,99 olmaktadır [19].



Şekil 4. 13 Bolzano reaktörü 1) Çelik gövde 2) Refrakter 3) Taşınabilir şarj paketleri 4) Şarj briketleri 5) Şarj destekleri 6) Elektrik ısıtıcıları 7) Çıkarılabilir yoğunlaştırma bölgesi 8) Yoğunlaşmış magnezyum [19]

4.2.7 Magnetherm Prosesi

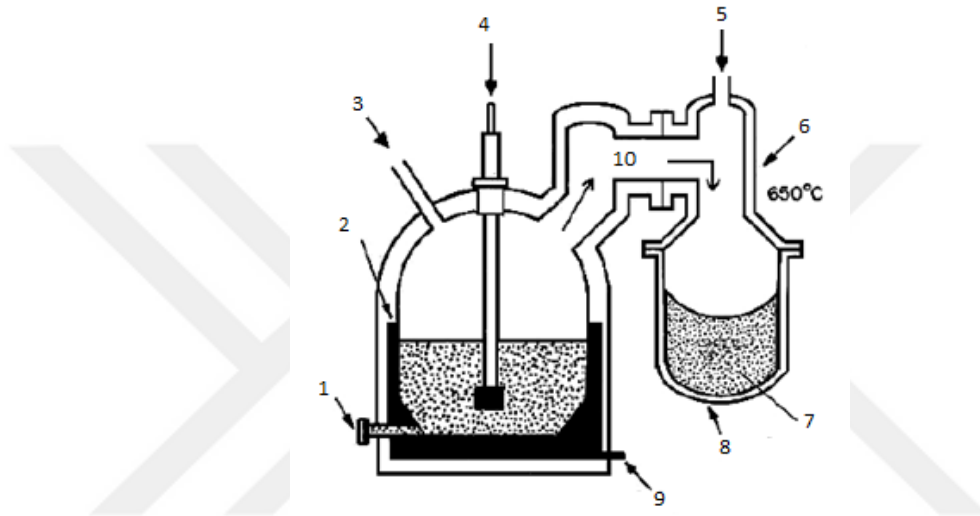
Magnetherm prosesi (Şekil 4.14) 1963 yılında geliştirilmiş olup günümüzde magnezyum üretiminde hala Amerika'da, Japonya'da ve Fransa'da kullanılmaktadır [19].



Kalsine dolomit ve ferrosilisyumun reaksiyonu (4.33) sonucu oluşan dikalsiyum disilikat cürufu 2000°C'de ergir ve reaksiyon 1200°C sıcaklığında katılaştır. Magnetherm prosesi 1550-1600°C sıcaklık aralığında sıvı bir cüruf ortamında gerçekleşir. Cüruf bileşeni %50 Ca_2SiO_4 , %18 Al_2O_3 , %14 MgO ve %18 CaO içerir. Reaksiyon için gerekli ısı ark vasıtası

ile sağlanır. Cüruf ve grafit elektrot arasında ark gerçekleşmeye başladığında sisteme kalsiyum oksit, magnezyum oksit ve ferrosilisyum karışımı düzenli olarak beslenir. Buharlaşan magnezyumlar yoğunlaşma bölgesinde toplanır. Metal içindeki empüriteler Mn %0,004, Si %0,003, Fe %0,01, Zn %0,007 ve Cu %0,005 olmalıdır [19].

Cüruf homojen değildir ve %40 oranında Ca_2SiO_4 içerir. Asıl endotermik reaksiyon cüruf yüzeyinde gerçekleşir. Cüruf yüzeyindeki sıcaklık 1900-1950°C arasında olduğunda cüruftaki MgO oranı yüksek olur.



Şekil 4. 14 Magnetherm prosesi şematik görünüşü 1) Döküm alma deliği 2) Grafit seramik astar 3)Kalsine dolomit, kalsine boksit ve FeSi 4) Merkezi bakır elektrot 5) Vakum pompası bağlantısı 6) Destilasyon bağlantısı 7) Sıvı magnezyum 8)Su soğutmalı çelik pota 9) Karbon elektrot 10)Magnezyum buharı [19]

Bir ton magnezyum üretimi için 5,7 ton kalsine dolomit, 0,75 ton boksit, 0,65 ton %77'lik ferrosilisyum ve < 9 mWh enerji harcanır. Ayrıca bir ton başına 6 ton cüruf açığa çıkar [19].

4.3 Termal Proseslerin Karşılaştırılması

Magnezyum üretim proseslerinden olan Bolzano prosesinde 1 ton magnezyum üretebilmek için yaklaşık olarak 140.000.000 J enerji harcanmaktadır. Buna karşın Magnetherm prosesinde 233.000.000 J enerji harcanırken [60] pidgeon prosesinde ise 360.000.000 J enerji harcanmaktadır [60], [61]. Bu proseslerden en yüksek üretim kapasitesine sahip olan proses çok yüksek sıcaklıklarda ve sıvı bir cüruf fazında gerçekleştiği için Magnetherm prosesidir. Bolzano ve Pidgeon prosesinde daha düşük

üretim kapasitesine sahiptir. Magnetherm prosesi yüksek üretim kapasitesine sahip olmasına rağmen yüksek sıcaklıklardan dolayı üretilen magnezyumların içinde daha fazla empirüteler bulunmaktadır. Bu proseslerden en az vakuma ihtiyaç duyulan proses yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı için yine magnetherm procestir. Diğer proseslerde düşük sıcaklıklarda çalışıldığı için çok yüksek vakum değerlerine ihtiyaç duyulmaktadır [61].

4.4 Magnezyum Kullanım alanları

2012 ve 2017 yıllarında gerçekleşen magnezyum kullanım miktarları Çizelge 2.2 de verilmiştir.

Çizelge 4. 3 Magnezyumun kullanım alanları [62]

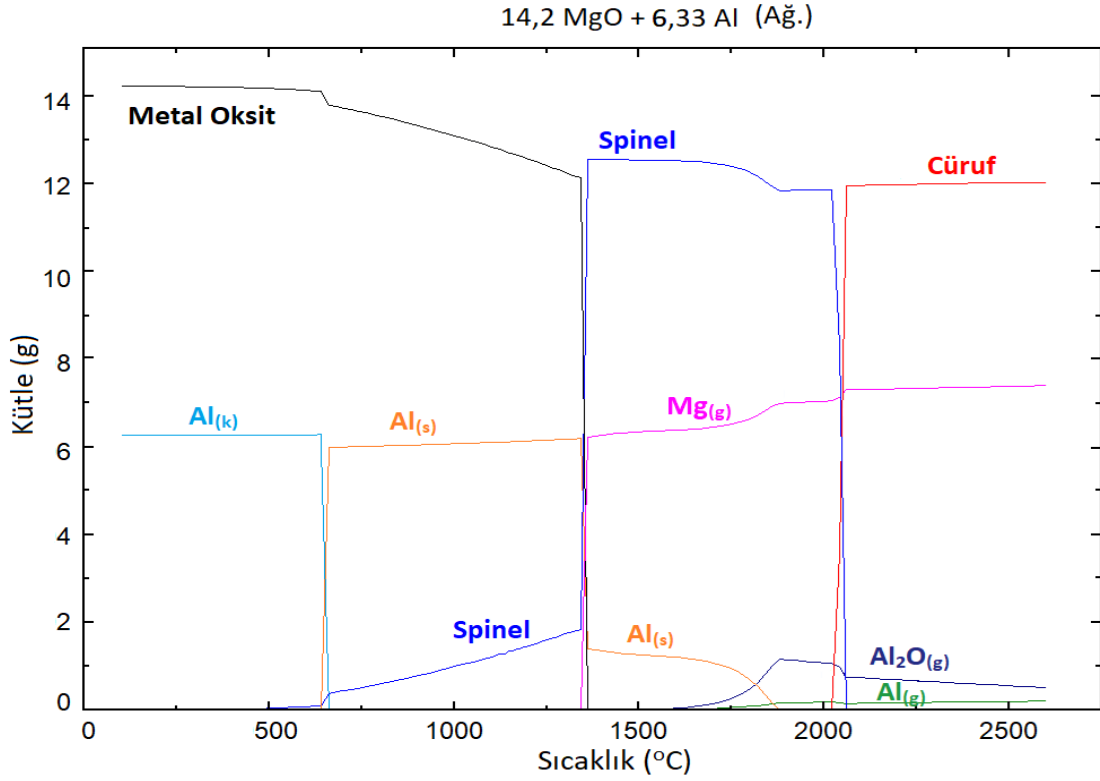
	2012(%)	2017(%)
Alüminyum alaşımı	33,4	33,43
Basınçlı döküm	33,15	35,64
Titanyum rafinasyonu	11,2	9,7
Çeliklerde Kükürt giderme	10,84	10,57
Dökme demir	5,92	5,64
Diğer	5,49	5,02

Magnezyum, alüminyum alaşımı oluşturma ve basınçlı döküm uygulamaları başta olmak üzere birçok farklı sektörde farklı amaçlara hizmet edecek şekilde kullanımlar alanlarına sahiptir. 2012 yılında yaklaşık 1,1 milyon ton olan magnezyum kullanımı, 2017 yılına gelindiğinde 1,4 milyon ton değerine ulaşmıştır. 4 yılda gerçekleşen yaklaşık % 30 luk artış, bu metale olan ilginin her geçen gün artacağını göstermektedir [62].

TERMODİNAMİK ANALİZLER

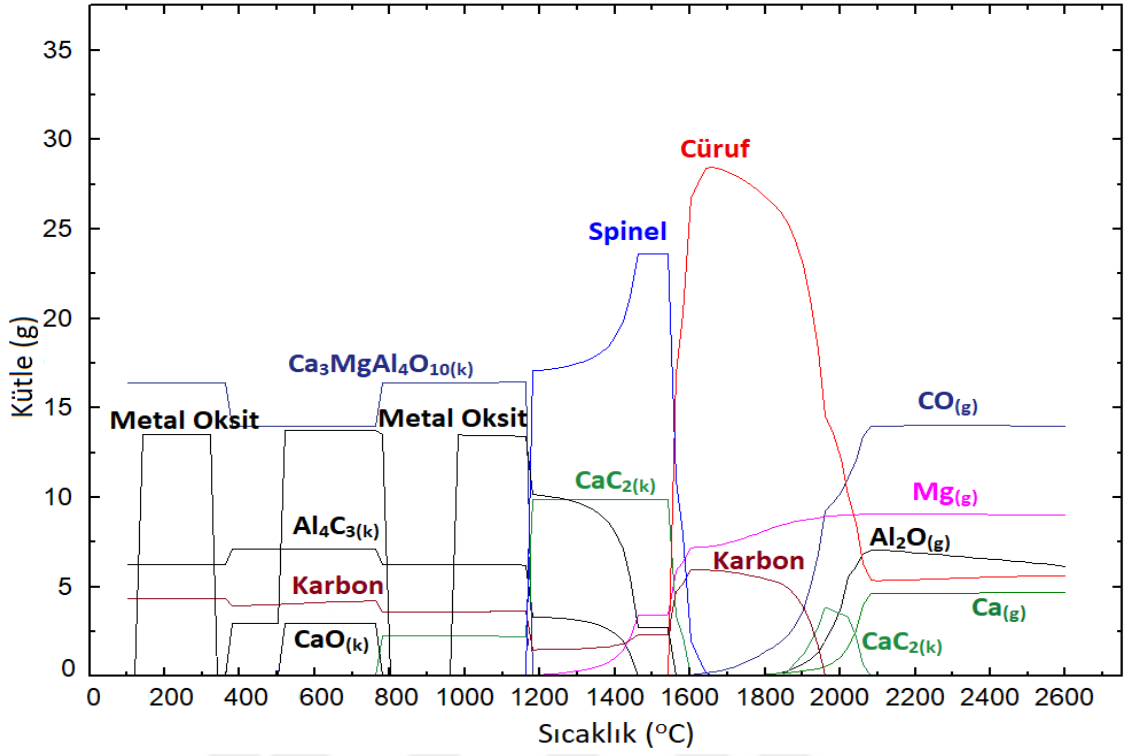
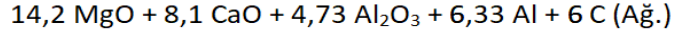
Redüksiyon sisteminde, metalotermik yöntemle metalik magnezyum üretimine ilişkin prosesin teorisinin anlaşılmasına katkı sağlamak amacı ile termodinamik incelemeler yapılmıştır. Termodinamik incelemeler Fact Sage 7.2 programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Termodinamik incelemeler kapsamında MgO ve kalsine dolomit cevherinden metalik magnezyum üretimine ilişkin indirgeyicilerin (Al, FeSi, CaC₂) etkisi incelenmiştir. Bu incelemeler sonunda minimum indirgeme sıcaklıkları, maksimum verime ulaşılacak sıcaklıklar ve olması muhtemel ürünler ve oluşum sıcaklıkları belirlenmiştir.

Fact Sage 7.2 programı kullanılarak yapılan termodinamik incelemelerde elde edilen diyagramlar dan Şekil 5.1 MgO-Al redüksiyonunu vermektedir. Bu diyagram MgO-Al redüksiyonunda herhangi bir cüruf veya cüruf yapıcılar kullanılmadığında oluşacak durumları belirlemek amacı ile çizilmiştir.

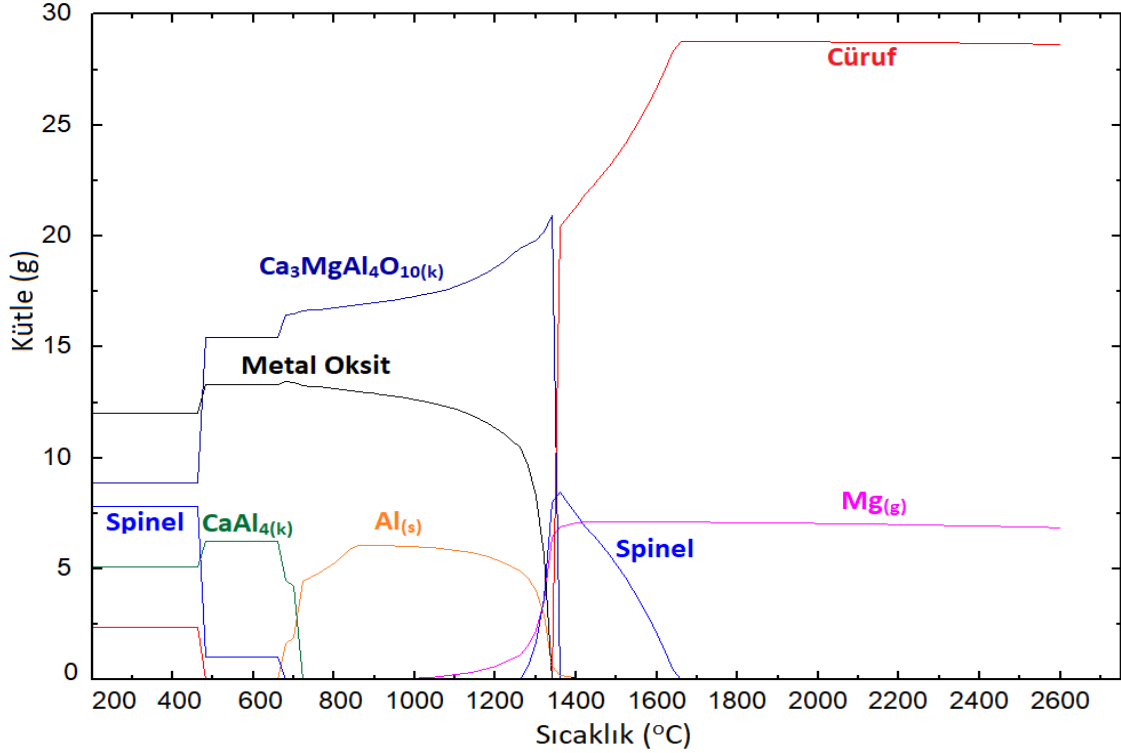
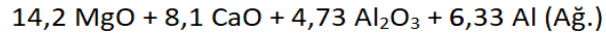


Şekil 5. 1 MgO ve Al redüksiyon FactSage diyagramı

Şekil 5.1'de cüruf ve cüruf yapıcı katkıları kullanılmadan MgO'nun doğrudan alüminyum ile redüklendiğinde hangi fazların elde edileceğini gösteren bir diyagram verilmiştir. Bu diyagram deneylerde kullanılan MgO ve Al miktarına göre çizilmiştir. Buna göre diyagram; 14,2 g MgO ile 6,33 g Al'un reaksiyonuna göre çizdirilmiştir. Diyagram incelendiğinde MgO miktarı sıcaklığın artması ile azalmaya başlamıştır. Alüminyumun 660°C'de sıvı faza dönüşmesi başlamadan önce MgAl₂O₄ fazının oluşmaya başladığı görülmektedir. Yaklaşık 1337 °C'de MgO'nun redüklenecek buhar fazında magnezyum oluşmaya başlamış ve buna bağlı olarak sistemdeki sıvı alüminyum fazının miktarı da azalmıştır. Artan sıcaklıklarda sistemde çok az miktarda Al gazı ve Al₂O gazı oluşumu da gözlemlenmiştir. 2000°C'lere gelindiğinde MgAl₂O₄ fazı parçalanarak cüruf oluşumu başlamış ve magnezyumun miktarı bu sıcaklıktan sonra en yüksek seviyesine ulaşmıştır. Normal şartlarda beslenen 14,2g MgO'dan 8,56 g magnezyum elde edilmesi gerekirken, diyagrama göre yaklaşık 7,5 g elde edileceği ve diğer magnezyumların oksit olarak cürufta harcanacağı görülmektedir. Şekil 5.2'de cüruf yapıcı ve cüruf ilaveli MgO-Al redüksiyon grafiği verilmiştir.



(a)

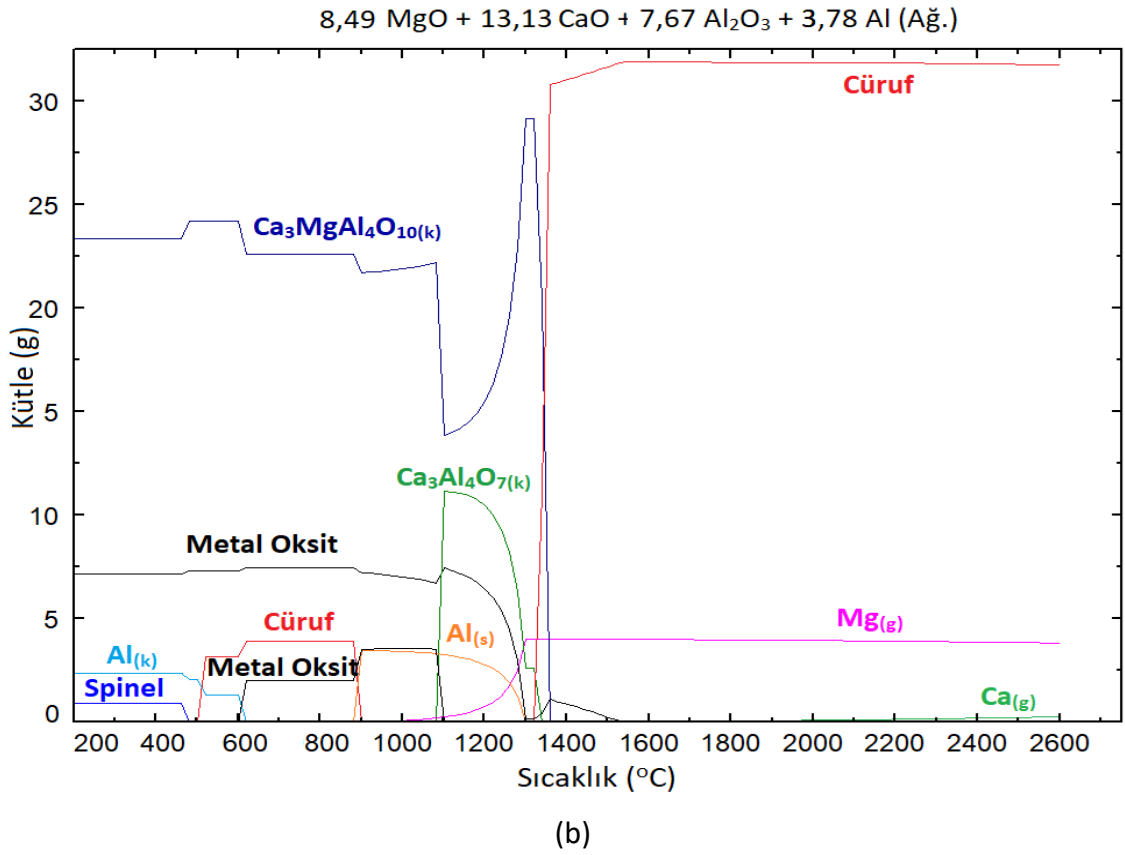
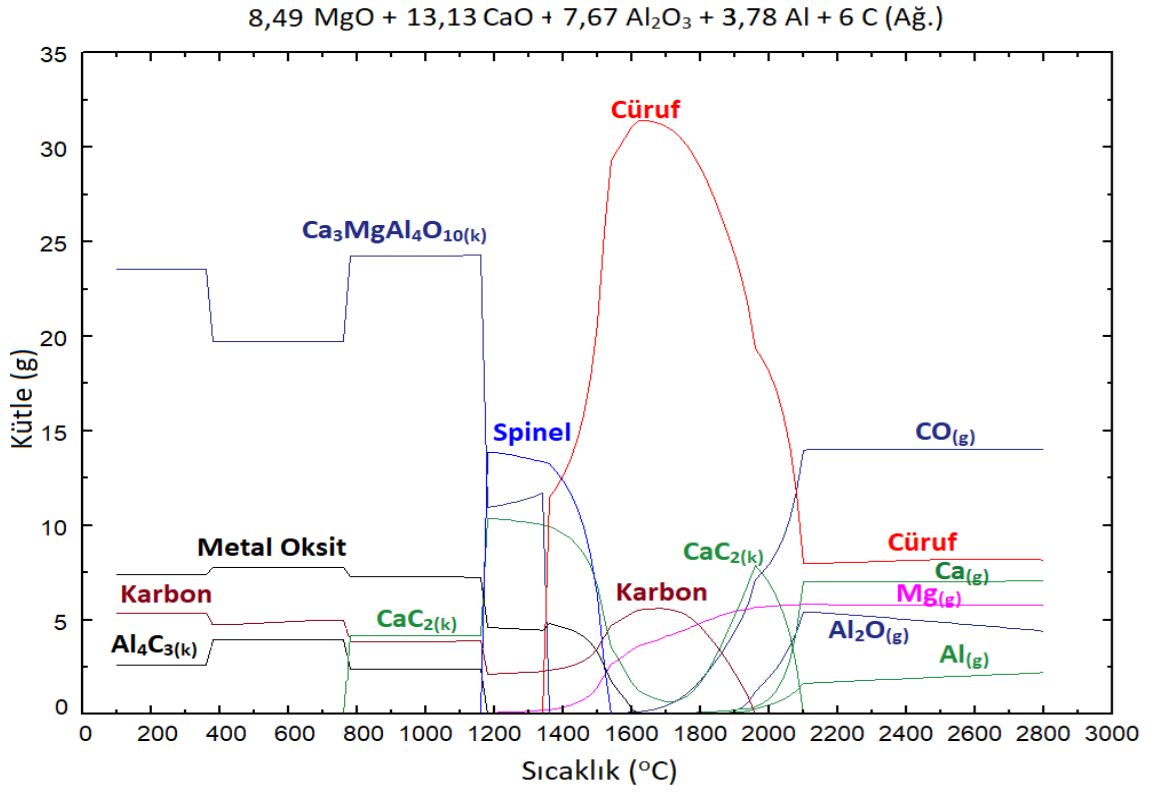


(b)

Şekil 5. 2 MgO'in Al ile redüksiyonuna ait FactSage diyagramı, (a) karbonlu, (b) karbonsuz

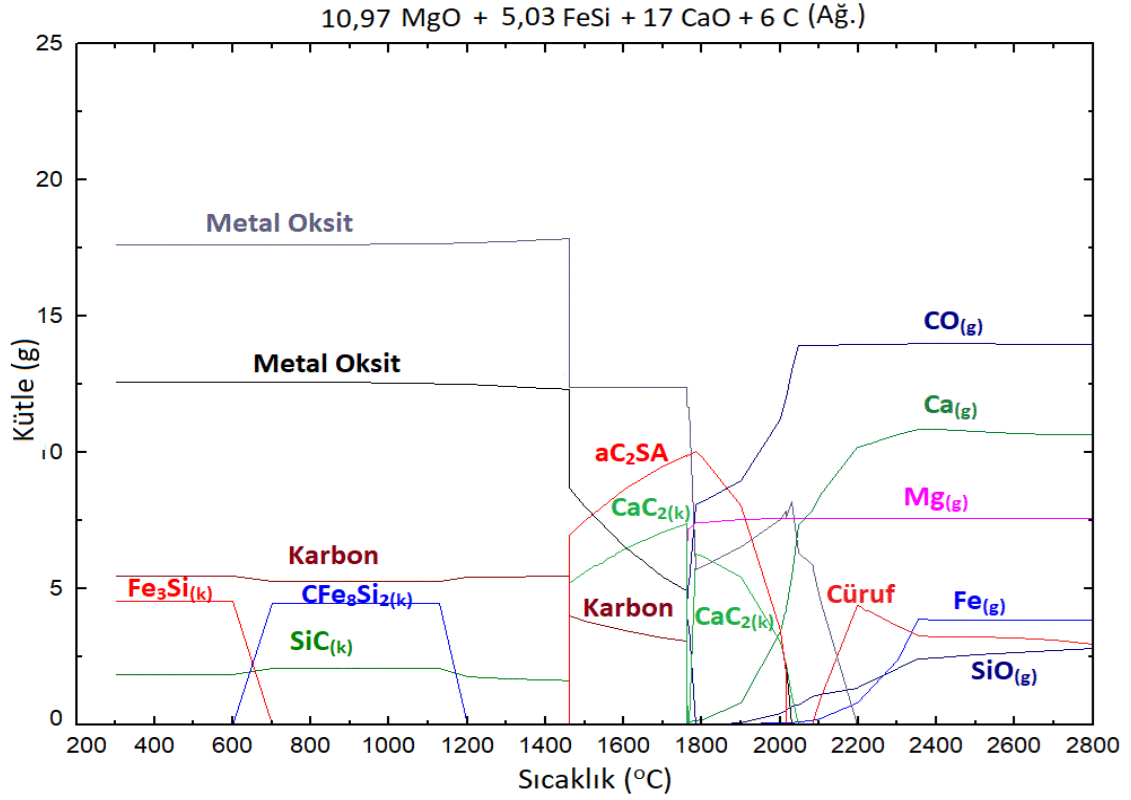
Şekil 5.2'de cüruf ve cüruf yapıcı katkıları kullanarak MgO'nun alüminyum ile redüksiyonuna ait grafikler görülmektedir. Bu grafiklerden (a) karbonlu ve (b) karbonsuz olarak 14,2 g MgO, 8,1 g CaO, 4,73 g Al₂O₃, 6,33 g Al ve ilaveten (a)'da 6 g C miktarına göre çizdirilmiştir. Grafikler karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, karbonun sistemdeki varlığının kompleks reaksiyonların oluşmasına sebep olduğu görülmektedir. Karbonlu sistemde magnezyum oluşumu yaklaşık 1200°C'de başlarken bu durum karbonsuz sistemde 1000°C'de gerçekleşmeye başlamıştır. Sistemdeki karbonun varlığından dolayı 1200°C'de CaC₂ oluştuğu görülmekte ve bu fazın 1600°C'de parçalandığı, daha sonra 1800°C'de tekrar oluşmaya başladığı ve 2100°C'de tamamen parçalandığı görülmektedir. Karbonsuz sistemde magnezyum oluşumu 1400°C'de en yüksek değerine ulaşırken karbonlu sistemde en yüksek değerine 1900°C'de ulaşılmaktadır. Bu sebepten dolayı karbonsuz sistemlerde maksimum verime ulaşmak için gerekli enerji miktarının daha düşük olduğu görülmektedir.

Grafiklerde de görüldüğü gibi spinel (MgAl₂O₄) fazının oluşumu karbonlu sistemde 1200°C'lerde ve karbonsuz sistemde ise 1300°C'lerde başlamaktadır. Bu faz karbonlu sistemde çok yüksek miktarlara ulaşmakta ve yaklaşık 1660°C'de tamamen parçalanmaktadır. Karbonsuz sistemde daha düşük miktarlarda spinel fazı oluşurken yine yaklaşık 1660°C'de tamamen parçalanmaktadır. Cüruf fazı oluşumu karbonsuz sistemde yaklaşık 1350°C'de, karbonlu sistemde ise 1540°C'de oluşmaya başlarken her iki sistemde de 1700°C'de en yüksek seviyeye ulaşmaktadır. Bu sıcaklıklarda sistemdeki karbonun varlığından dolayı CO oluşumu başlamakta ve buna bağlı olarak cüruf fazında da ağırlıkça azalmalar başlamaktadır. 2100°C'de tüm reaksiyonlar tamamlanırken CO miktarı en yüksek seviyeye ulaşmaktadır. Ayrıca CO oluşumu ile Ca ve Al₂O gazları da oluşmaya başlamaktadır. Son olarak oluşan CO gazı nedeni ile cüruf miktarında kütleli bir azalma meydana geldiği için MgO fazını cüruf sisteminde bağlayacak madde miktarı azalmaktadır. Bu nedenler karbonlu sistemin geri kazanım veriminin daha yüksek olmasını sağlarken enerji sarfiyatının da artmasına yol açmaktadır. Şekil 5.3'de dolomitin alüminyum ile redüksiyon grafiği verilmiştir.



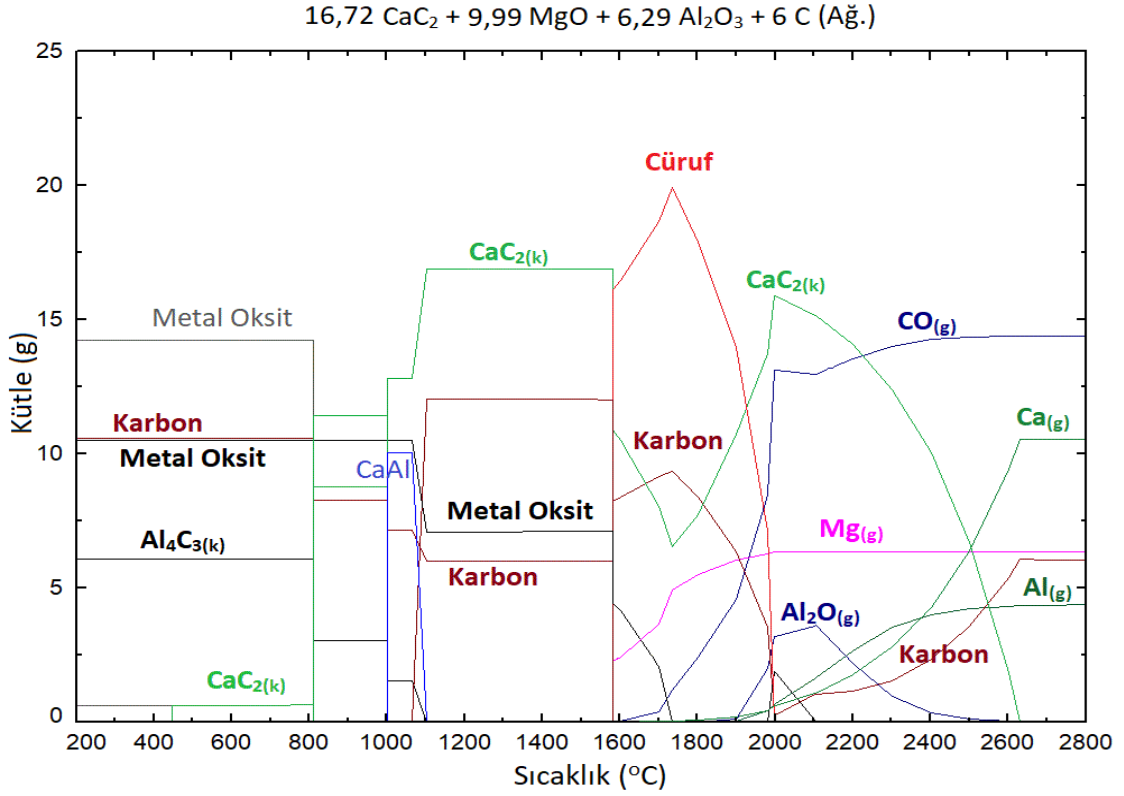
Şekil 5. 3 Dolomit'in Al ile redüksiyonuna ait FactSage diyagramı, (a) karbonlu, (b) karbonsuz

Şekil 5.3'de kalsine dolomitin alüminyum ile redüksiyonuna ait grafikler görülmektedir. Bu grafiklerden (a) karbonlu ve (b) karbonsuz olarak, 8,49 g MgO, 13,13 g CaO, 7,67 g Al₂O₃, 3,78 g Al ve ilaveten (a)'da 6 g C miktarına göre çizdirilmiştir. Grafikler karşılaştırmalı olarak incelendiğinde sistemdeki karbonun varlığından dolayı 1200°C'ye kadar alüminyum karbür ve bu sıcaklıktan sonrada kalsiyum karbür oluşumu gözlemlenmektedir. Alüminyum karbür oluşumunun 1200°C'nin altında parçalandığı gözlemlenirken kalsiyum karbürün ise 1600°C civarında minimum seviyeye düşüp daha sonra tekrar yükselmeye başladığı ve son olarak 2100°C'de tamamen parçalandığı görülmektedir. Karbonsuz sistemde magnezyum oluşumunun 1000°C'nin hemen üstünde oluşmaya başlayıp 1300°C'de maksimum seviyesine ulaştığı gözlemlenirken bu durum karbonlu sistemde, 1200°C'de oluşmaya başlayıp 2200°C'de maksimum seviyesine ulaşmaktadır. Karbonsuz sistemde 1000°C'nin üzerinde spinel fazı oluşmadığı görülürken karbonlu sistemde 1150°C oluşmaya başlamakta ve 1540°C'de tamamen parçalanmaktadır. Yine karbonlu sistemde 1800°C'lerde kalsiyum redüklenerek gaz fazına geçmekte ve 2200°C'de maksimum seviyeye ulaşmaktadır. 1900°C'lerde Al₂O ve Al gazları oluşurken bu gazlar 2100°C'de maksimum seviyeye (sırası ile 2,5 ve 5 g) ulaşmaktadır. Oluşan bu istenmeyen gazlar magnezyum tozunun sağlığını düşürmektedir. Sistemdeki parçalanma reaksiyonlarından ötürü oluşacak nihai cüruf fazının kütlesi de 30 gramdan 10 gram seviyesine inmektedir. Son olarak bu diyagramlara göre sistemde karbonun varlığının magnezyum redüksiyon verimini arttıracığı öngörülmesine karşın, enerji sarfiyatının artacağı da açıktır. Şekil 5.4'de ferrosilisyum redüksiyonuna ait grafik verilmiştir.



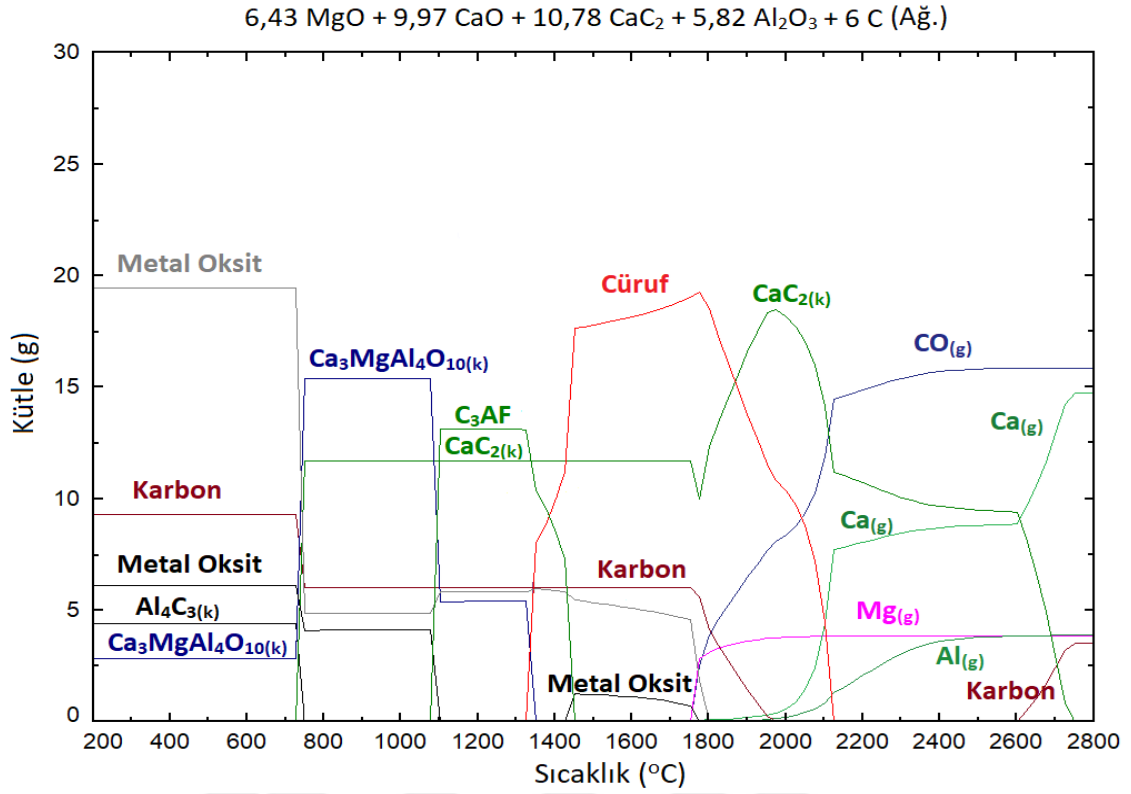
Şekil 5. 4 MgO'in (MgO veya Dolomit) ferrosilisyum ile redüksiyonuna ait FactSage diyagramı

Şekil 5.4'de MgO veya kalsine dolomitin ferrosilisyum ile redüksiyonuna ait grafik görülmektedir. Bu grafik, 10,97 g MgO, 5,03 g FeSi, 17 g CaO ve 6 g C miktarına göre çizdirilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi magnezyum oluşumu yaklaşık 1760°C'de başlamakta ve artan sıcaklıklarda kütlelerinde herhangi bir artış görülmemektedir. Sistemdeki karbondan dolayı düşük sıcaklıklarda SiC ve CFe₈Si₂ fazları oluşmaktadır. 1460°C'de hem CaC₂ ve hem de aC₂SA ile gösterilen magnezyum silikat içeren kalsiyum silikat fazlarının [63] oluşumu başlamaktadır. Her iki faz da yaklaşık 2050°C'de parçalanmaktadır. Yine sistemdeki karbondan dolayı magnezyum oluşum sıcaklığında CO ve Ca gazlarının oluşumu başlamaktadır. CO oluşumu yaklaşık 2000°C'de en yüksek seviyeye çıkarken Ca gaz oluşumu 2330°C'de en yüksek seviyeye ulaşmaktadır. 1900°C'de SiO gazı, 2000°C'de Fe gazı ve 2100°C'de cüruf fazı oluşumu görülmektedir. Şekil 5.5'de MgO'in kalsiyum karbür ile redüksiyonuna ait grafik verilmiştir.



Şekil 5. 5 MgO'in kalsiyum karbür ile redüksiyonuna ait FactSage diyagramı

Şekil 5.5'de MgO'in kalsiyum karbür ile redüksiyonuna ait grafik görülmektedir. Bu grafik, 16,72 g CaC₂, 9,99 g MgO, 6,29 g Al₂O₃ ve 6 g C miktarına göre çizdirilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi magnezyum oluşumu yaklaşık 1588°C'de başlarken 2000°C'de en yüksek seviyeye ulaşmaktadır. Magnezyum oluşumuna paralel olarak cüruf fazının oluşmaya başladığı ve 2000°C'de de tamamen parçalandığı görülmektedir. Redükleyici olarak kalsiyum karbür kullanıldığından ve sistemde de karbon bulunmasında dolayı hemen hemen bütün sıcaklıklarda kalsiyum karbür fazı görülmektedir. Ayrıca 1600°C'de CO ve Al gaz fazları oluşumu başlamakta ve oluşan bu fazlar 2630°C'de en yüksek seviyeye ulaşmaktadır. Yine aynı sıcaklıkta CO oluşumu ile Ca gazı oluşumu da başlamaktadır. Ca gazı oluşumu da, kalsiyum karbürün sistemde tamamen parçalandığı ve CO gazının ve karbonun en yüksek seviyeye ulaştığı 2630°C'de en yüksek seviyeye ulaşmaktadır. 1900°C'lerde Al₂O gazı oluşumu gözlenirken bu gaz fazı 2600°C'de tamamen parçalanmaktadır. Şekil 5.6'da dolomitin kalsiyum karbürle redüksiyonuna ait grafik verilmiştir.



Şekil 5. 6 Dolomit'in kalsiyum karbür ile redüksiyonuna ait FactSage diyagramı

Şekil 5.6'da Dolomit'in kalsiyum karbür ile redüksiyonuna ait diyagram görülmektedir. Bu diyagram, 6,43 g MgO, 9,97 g CaO, 10,78 g CaC₂, 5,82 g Al₂O₃ ve 6 g C miktarına göre çizdirilmiştir. Diyagram incelendiğinde magnezyum oksidin yaklaşık 1750°C'de redüklenmeye başladığı ve 2000°C'de en yüksek redüksiyon değerine ulaştığı görülmektedir. Yine 1750°C'de Ca ve CO gazlarının oluşumu da başlamaktadır. Bu deneyde kalsiyum karbür redükleyici madde olarak kullanıldığı için sistemin genelinde yaygın olarak görülmekte ve yaklaşık 2750°C'lerde tamamen parçalanmaktadır. Sistemde oluşan bir diğer gaz fazı da alüminyum gazıdır ve bu gaz yaklaşık 1900°C'de oluşurken 2400°C'de de en yüksek seviyeye çıkmaktadır. Ca₃Al₂O₆ bileşiminde olan C₃AF [64] fazı yaklaşık 1070°C'de ve cüruf fazı da 1330°C'de oluşmaktadır. C₃AF fazı yaklaşık 1450°C'de tamamen parçalanırken cüruf fazı da 2120°C'de tamamen parçalanmaktadır.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Magnezyum üretimini gerçekleştirmek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda magnezyum kaynağı olarak MgO ve Dolomit kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda üretim yöntemi olarak termal redüksiyon proseslerinden Magnetherm prosesi seçilmiş ve redükleyici ajan olarak alüminyum, ferrosilisyum ve kalsiyum karbür kullanılmıştır. Üretimi gerçekleştirilen magnezyum tozları ile birlikte cürufların da kimyasal özellikleri detaylı olarak çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar, deney düzeneğinin hazırlanması, üretim öncesi hazırlık, üretim ve karakterizasyon şeklinde 4 ana kademedен oluşmaktadır.

Deney düzeneği olarak, YTÜ laboratuvarlarında bulunan mevcut alt yapı deney koşullarına uyarlanarak üretim sistemi hazırlanmıştır.

Üretim öncesi hazırlık; hammadde seçimi, hesaplamalar, sinterleme, presleme ve kurutma aşamalarından oluşmaktadır. Hammadde olarak; magnezyum oksit, dolomit, kalsiyum oksit, alüminyum oksit, sentetik cüruf, kalsiyum karbür, ferrosilisyum ve alüminyum talaşı gibi malzemeler kullanılmıştır. Presleme kademesinde soğuk pres kullanılmıştır.

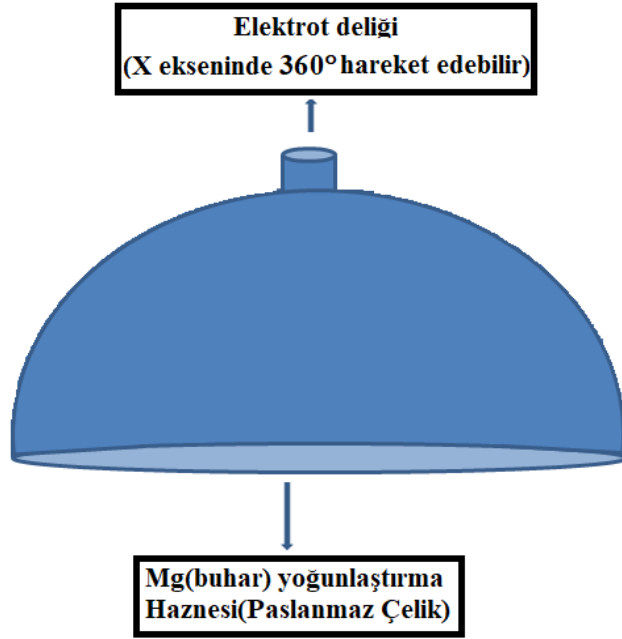
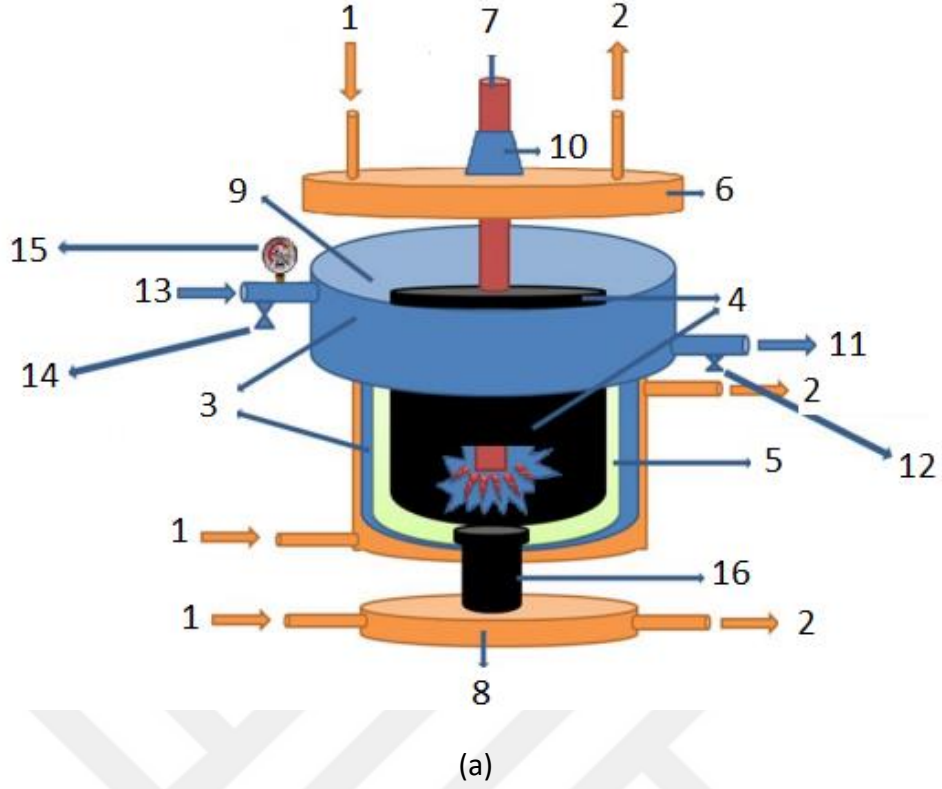
Üretim aşamasında sentetik cüruf katkılı ve cüruf yapıcı katkılı MgO'lu numunelerle elektrik ark fırınında farklı akım ve sürelerde ergitmeler yaparak maksimum verim elde edilecek optimum şartlar araştırılmıştır. Uygun şartlar belirlendikten sonra MgO ve dolomit kullanılarak farklı redükleyiciler ile (Al, Fe-Si ve CaC₂) karşılaştırma deneyleri yapılmış ve redükleyicilerin etkisi araştırılmıştır.

Elde edilen magnezyum tozları ve cüruflar çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

6.1 Deney Düzeneginin Hazırlanması

Deney düzeneginin kurulumu aşamasında birçok sistem tasarlanmış olup deneyler Şekil 6.1'de verilen nihai sistemde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.1'de görüldüğü gibi, deney düzenegi 1) Su girişi, 2) Su çıkışı, 3) Paslanmaz çelik gövde, 4) Grafit pota, 5) Alümina refrakter, 6) Kapak, 7) Grafit elektrot, 8) İletken tabla(Cu), 9) Mg yoğunlaşma bölgesi, 10) Metal körük, 11) Vakum 10^{-1} atm 12) Vakum valfi, 13) Argon gaz girişi, 14) Argon valfi, 15) Vakum göstergesi ve 16) Grafit iletkenlik sağlayıcısı gibi bölümlerden oluşmaktadır. Öncelikle sistemin yüksek sıcaklıklara, vakuma ve korozyona dayanıklı olması için ana gövde ve kapak paslanmaz çelikten, elektrik iletkenlik sağlayıcı alt tabla da bakırdan yapılmıştır. Üst kapak ile ana gövde ve ana gövde ile bakır tabla arasına vakum sızdırmazlık sağlayıcı silikon contalar yerleştirilmiştir. Bu contalar vakum sızdırmazlık görevi görürken elektriksel yalıtkan görevi de görmektedir. Ayrıca deney esnasında çok yüksek sıcaklıklara çıktığı için contaların bu sıcaklıklardan zarar görmesini engellemek üzere Şekilde 6.1(a)'da görüldüğü gibi üst kapak, bakır tabla ve ana gövdenin alt kısmı su ile soğutulmuştur. Deneyler esnasında sistem bütünlüğünün korunması için kapak ana gövdeye, ana gövde de bakır tablaya vidalanarak sabitlenmiştir. Vidalama işleminde her parçanın birbirleri ile elektriksel iletkenliğin engellenmesi için plastik contalar kullanılmıştır. Grafit elektrot su soğutmalı bakır elektrot tutucusuna, elektrot tutucuda paslanmaz çelik körük vasıtası ile üst kapağa çıkarılabilir olarak montelenmiştir. Paslanmaz çelik körük sayesinde elektroda yukarı aşağı ve kendi eksenini etrafında 360 derece hareket edebilme özelliği kazandırılmıştır. Grafit pota sisteme yerleştirilirken bazı noktalara dikkat edilmiştir. Öncelikle grafit pota, paslanmaz çelik gövdeye temas etmeyecek şekilde sistem tasarımı yapılmıştır. Grafit potanın sıcaklığını koruması için gövde ile arasına refrakter konulmuştur.



Şekil 6. 1 Deney düzeneğinin şematik görünüşü(a), magnezyum yoğunlaştırma haznesi(b); 1)Su girişi, 2)Su çıkışı, 3)Paslanmaz çelik gövde, 4)Grafit pota, 5)Alümina refrakter, 6)Kapak, 7)Grafit elektrot, 8)İletken tabla(Cu), 9)Mg yoğunlaşma bölgesi, 10)Metal körük, 11)Vakum 10-1atm 12)Vakum valfi, 13)Argon gaz girişi, 14)Argon valfi, 15)Vakum göstergesi ve 16)Grafit iletkenlik sağlayıcısı

Deneyler esnasında kontrollü bir arkin gerçekleşebilmesi için grafit potanın hem sabit, deney sonunda numunelerin sistemden alınabilmesi için hem de çıkarılabilir olarak tasarlanması gerekmektedir. Bundan dolayı grafit pota iletken bakır tablaya vidalanarak çıkarılabilir olarak sabitlenmiştir. Bu sabitleme işlemi için tungsten vida kullanılmış ve grafit ile de güçlendirilmiştir. Tungsten, grafit potaya sabitlenirken grafitte tungsten çubuğa vidalanmıştır. Ayrıca deneyler esnasında buharlaşan magnezyumların sistemden daha kolay alınması için deney düzeneğine ikinci bir yoğunlaştırma bölgesi eklenmiştir(Şekil 6.1 b). Deney düzeneğine eklenen vakum göstergesi ile sistemin vakum değeri kontrol altına alınmıştır. Sisteme biri grafit potanın iç yüzey sıcaklığını ve diğeri de yoğunlaştırma bölgesinin iç yüzey sıcaklığını ölçen iki adet ısı çift konulmuştur.

6.2 Üretim öncesi hazırlık

Üretim öncesi hazırlık kısmı hammadde seçimi, hesaplamalar, presleme, kurutma ve sistemin hazırlanması aşamalarından oluşmaktadır.

6.2.1 Hammadde Seçimi

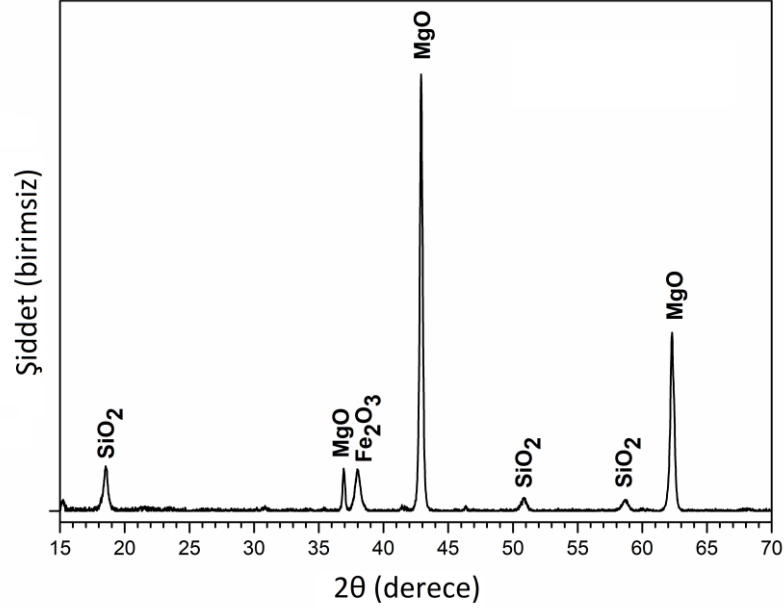
DeneySEL çalışmalarında, magnezyum oksit, dolomit, kalsiyum oksit, alüminyum oksit, sentetik cüruf, alüminyum talaşı, ferrosilisyum ve kalsiyum karbür gibi malzemeler kullanılmıştır. Magnezyum oksit, kalsiyum oksit, dolomit, kalsiyum karbür ve alüminyum oksit gibi malzemeler atmosferik şartlarda havadan nem kapma ve hidrate olma özelliğinden dolayı tartımlar öncesinde deneySEL bir hatanın önüne geçmek için 105°C'de 24 saat boyunca nem giderme işlemine tabi tutulmuştur.

6.2.1.1 Magnezyum oksit

DeneySEL çalışmalarında magnezyum hammadde kaynağı olarak CAS no 1309-48-4 olan MERCK marka magnezyum oksit kullanılmıştır. Deney öncesinde magnezyum oksit, 150 mesh'lik elekten geçirilerek -100 µm tane boyutunda kullanılmıştır. Magnezyum oksidin kimyasal bileşimi Çizelge 6.1'de ve XRD analizi de Şekil 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6. 1 Magnezyum Oksit'in kimyasal kompozisyonu(%)

MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃
97,28	0,09	1,01	-	1,62	-



Şekil 6. 2 Magnezyum oksidin XRD paterni

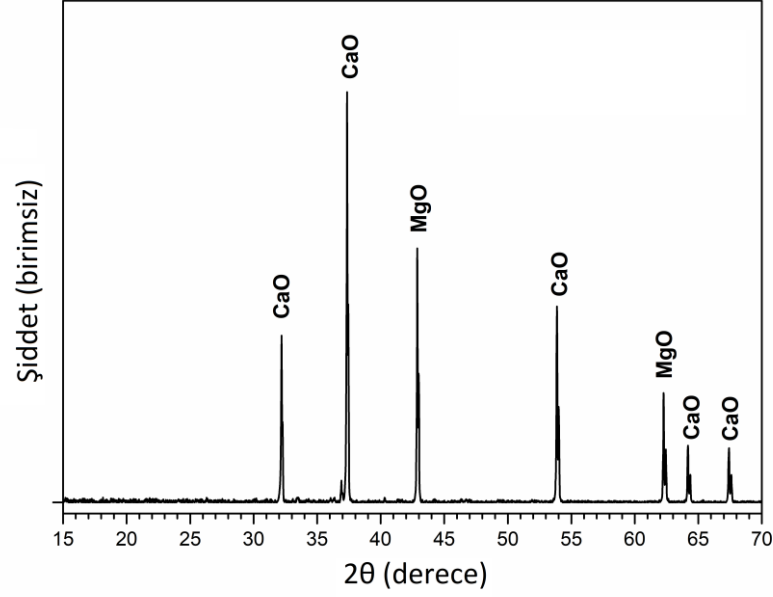
Magnezyum oksit deneylerde alüminyum, ferrosilisyum ve kalsiyum karbür redüksiyonunda magnezyum hammaddesi olarak kullanılan kaynaklardan bir tanesidir.

6.2.1.2 Dolomit

Deneylerde magnezyum kaynağı olarak kullanılan diğer bir malzeme ise dolomittir. Dolomit HAZNEDAR GROUP'a bağlı Vardar dolomit firmasından tedarik edilmiş olup ilgili malzemenin kimyasal kompozisyonu Çizelge 6.2'de ve XRD analizi de Şekil 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6. 2 Dolomitin kimyasal kompozisyonu(%)

CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Kızdırma Kaybı
59,88	38,65	0,12	0,27	0,12	0,96



Şekil 6. 3 Dolomitin XRD paterni

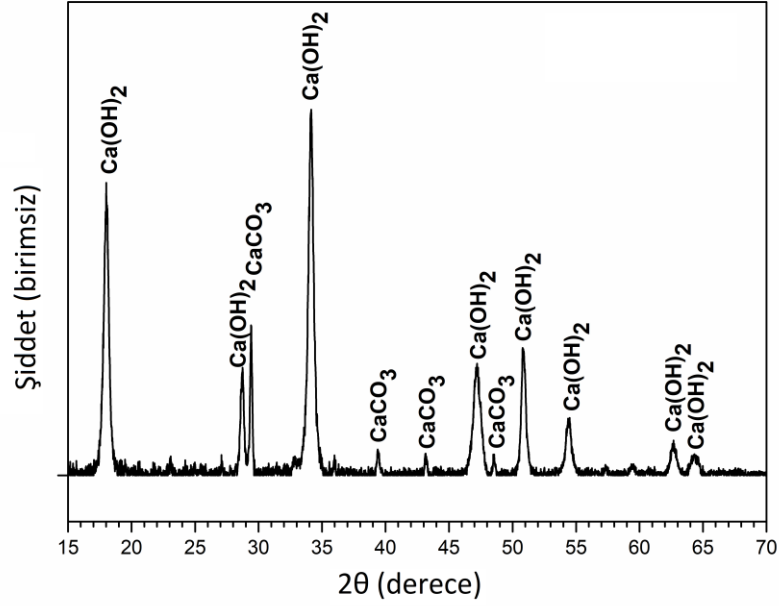
Dolomit cevheri, ham olarak tedarik edildiği için önce kırıcılarda kırılmış, seramik bilyeli öğütücülerde öğütüldükten sonra 150 mesh'lik elekten elenerek -100µm tane boyutuna getirilmiş ve 1200°C'de 4 saat boyunca kalsine edilerek kullanılmıştır [65]. Ayrıca dolomit alüminyum, ferrosilisyum ve kalsiyum karbür redüksiyonunda magnezyum hammaddesi olarak kullanılan diğer bir kaynaktır.

6.2.1.3 Kalsiyum Oksit

Deneyisel çalışmalarda CAS no 1305-78-8 olan SIGMA ALDRICH marka kalsiyum oksit tozu kullanılmıştır. Deney öncesinde kalsiyum oksit, 150 mesh'lik elekten elenerek -100 µm tane boyutunda kullanılmıştır. Kalsiyum oksidin kimyasal bileşimi Çizelge 6.3'de ve XRD analizi de Şekil 6.4'de verilmiştir.

Çizelge 6. 3 Kalsiyum oksidin kimyasal kompozisyonu(%)

MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃
0,02	99,45	-	0,01	0,52	-



Şekil 6. 4 Kalsiyum oksidin XRD paterni

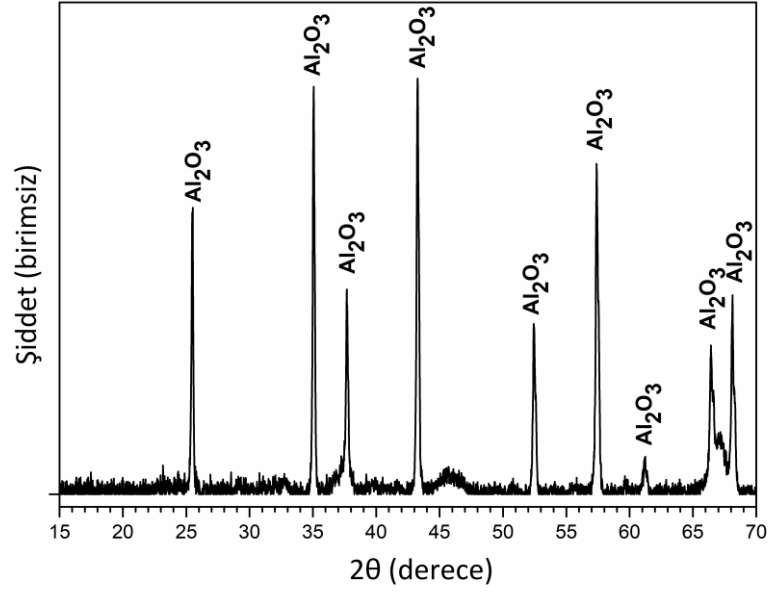
Kalsiyum oksit MgO'in alüminyum ve ferrosilisyum ile redüksiyonunda cüruf yapıcı malzeme olarak kullanılmıştır.

6.2.1.4 Alüminyum Oksit

Deneyel çalışmalarda CAS no 1344-28-1 olan TEKKİM markalı alüminyum oksit kullanılmıştır. Deney öncesinde alüminyum oksit, 150 mesh'lik elekten geçirilerek -100 µm tane boyutunda kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan alüminyum oksidin kimyasal bileşimi Çizelge 6.4'de ve XRD analizi de Şekil 6.5'de verilmiştir.

Çizelge 6. 4 Alüminyum oksidin kimyasal kompozisyonu(%)

MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃
0,1	0,03	0,02	99,85	-	-



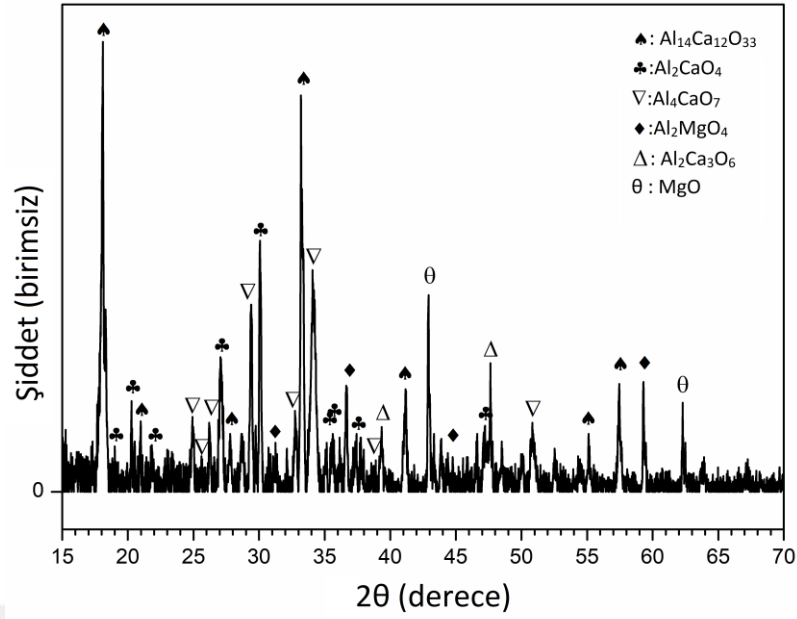
Şekil 6. 5 Alüminyum oksidin XRD paterni

Deneyler esnasında sıvı bir fazın oluşması istenmektedir. Alüminyum ve kalsiyum karbürün redüktant olarak kullanıldığı tüm deneylerde sıvı fazın oluşması için gerekli bileşenlerden biride Al_2O_3 bileşiğidir. Bundan dolayı alümina deneylerde cüruf yapıcı madde olarak kullanılan diğer bir hammaddedir.

6.2.1.5 Sentetik Cüruf

MgO 'in alüminyum ile redüklendiği deneyler cüruf yapıcı katkı ve sentetik cüruf katkı diye iki guruba ayrılmıştır. Cüruf yapıcı katkılar ve sentetik cüruf aynı kimyasal bileşime sahip olup bünyesinde %60-35-5 [52], [66], oranında sırası ile CaO , Al_2O_3 ve MgO bileşikleri bulundurmaktadır.

Sentetik cüruf, deneyler esnasında oluşabilecek fazlar, deney öncesinde oluşturmak amacı ile cüruf yapıcı katkıların 5 saat boyunca $1400^\circ C$ 'lik bir fırın ortamında bekletilmesi ile elde edilmiştir ve XRD analiz sonuçları Şekil 6.6'da verilmiştir.

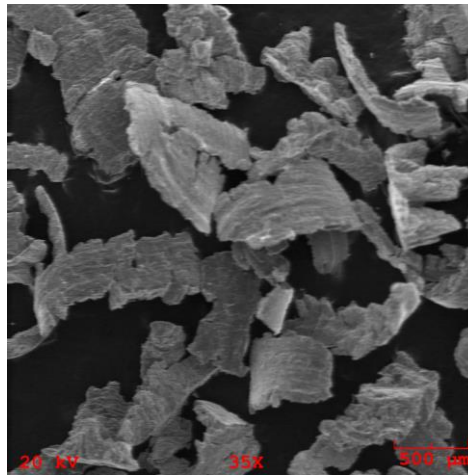


Şekil 6. 6 Sentetik cürufun XRD paterni

Sentetik cürufalar MgO'in alüminyum ile redüksiyonu deneylerinin yarısında kullanılmıştır. Üretimi yapılan sentetik cürufalar fırından alındıktan sonra seramik bilyeli öğütücüde öğütüldükten sonra 150 mesh'lik eleklerle elenerek -100µm tane boyutunda kullanılmıştır.

6.2.1.6 Alüminyum Talaşı

Deneysel çalışmalarda redükleyici ajan olarak kullanılan malzemelerden ilki alüminyum talaşı olup talaşlara ait elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 6.7'de ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 6.5'de verilmiştir.



Şekil 6. 7 Alüminyum talaşının elektron mikroskobu görüntüsü

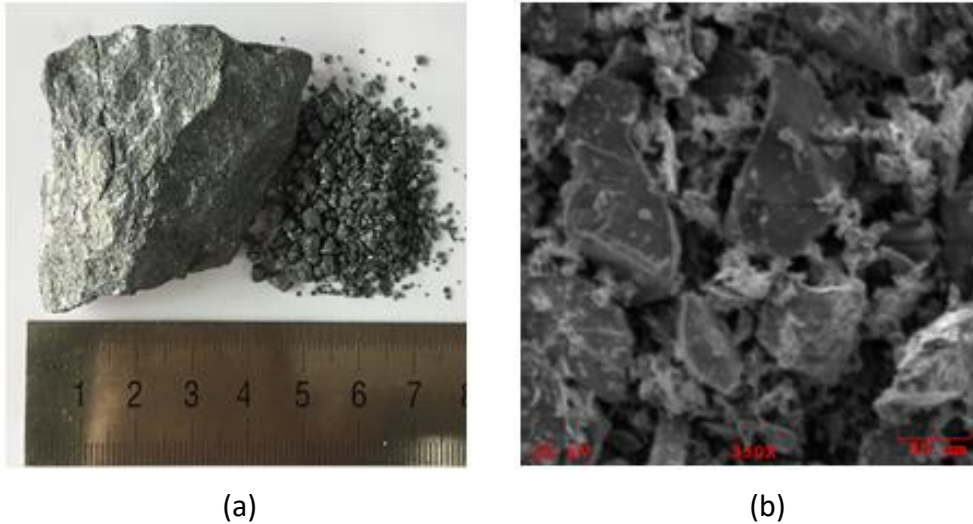
Çizelge 6. 5 Alüminyum talaşının kimyasal bileşim çizelgesi(%)

Al	Mg	Fe	Si	Cu	Zn	Mn	Ti
98,71	0,48	0,43	0,22	0,05	0,04	0,04	0,01

Şekil 6.7’de verilen alüminyum talaşlarının görüntüsü Jeol JSM 5410 LV elektron mikroskopunda alınmıştır. Çizelge 6.5’de verilen alüminyum talaşlarına ait kimyasal analiz sonuçları S1 TITAN 600 BRUKER modelli XRF analiz cihazında yapılmıştır. Alüminyum talaşının tane boyutu 1mm altı olarak ölçülmüştür. Talaşlar, yüzeyinde karbon türevi yağlar ve kirlilikler barındırabileceğinden dolayı deney öncesinde saf aseton ile temizlenmiştir. Alüminyum talaşlar, cam bir behere konarak aseton içinde yarım saat boyunca karıştırılmış ve yarım saat de durgun halde bırakıldıktan sonra süzülerek asetonu alınmıştır. Talaşların yüzeyinde asetonun etkisinin kalmaması için talaşlar saf su ile 3 defa yıkandıktan sonra 105°C’lik etüvde 4 saat boyunca kurutulularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

6.2.1.7 Ferrosilisyum

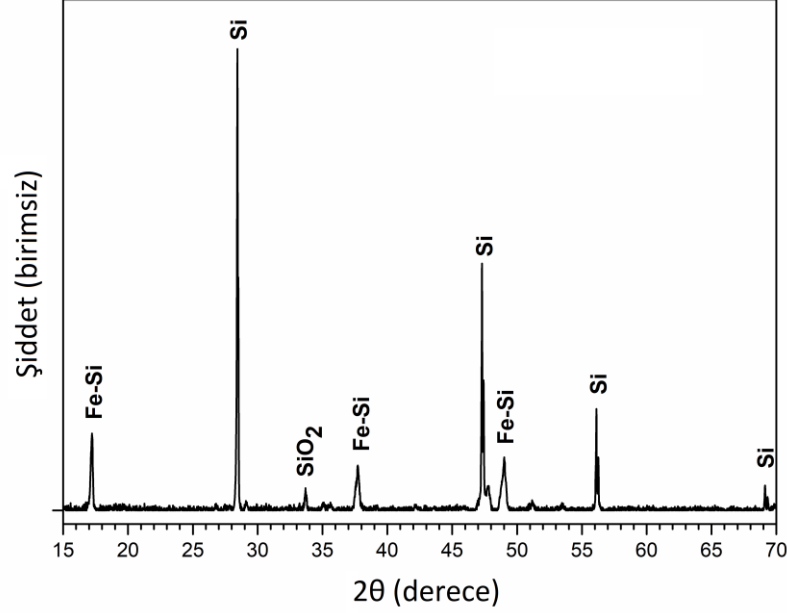
Deneysel çalışmalarda redükleyici ajan olarak kullanılan malzemelerden bir diğeri ferrosilisyum olup ferrosilisyuma ait makro ve mikro görüntüsü Şekil 6.8’de, kimyasal analiz sonuçları Çizelge 6.6’da ve XRD analiz sonuçları Şekil 6.9’da verilmiştir.



Şekil 6. 8 Ferrosilisyumun makro (a) ve mikro (b) görüntüsü

Çizelge 6. 6 Ferrosilisyumun kimyasal bileşim çizelgesi(%)

Si	Fe	Ti	Mn	Co	Zr	Cr	Ni
75,947	24,255	0,195	0,161	0,130	0,096	0,092	0,086



Şekil 6. 9 Ferrosilisyumun XRD paterni

Büyük kütleli olarak tedarik edilen ferrosilisyumlar çeneli kırıcıda kırıldıktan sonra seramik bilyeli öğütücüde öğütülmüş ve 150 mesh'lik elekten elenerek -100 µm tane boyutuna indirilerek kullanılmıştır.

6.2.1.8 Kalsiyum Karbür

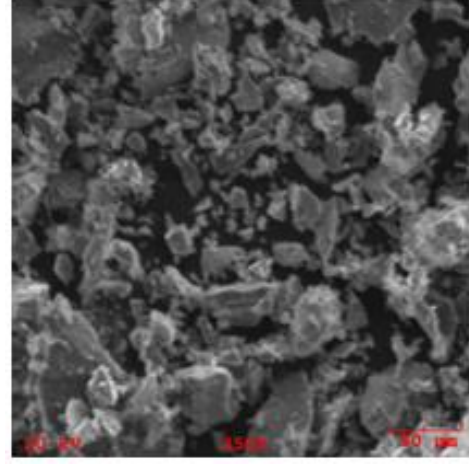
Kalsiyum karbür redükleyici ajan olarak kullanılan son malzemedir ve kalsiyum karbürü ait makro ve mikro görüntüsü Şekil 6.10'da, kimyasal analiz sonuçları Çizelge 6.7'de ve XRD analiz sonuçları Şekil 6.11'de verilmiştir.

Çizelge 6. 7 Kalsiyum karbürün kimyasal bileşim çizelgesi(%)

MgO	C	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	CaC ₂
0,46	1,03	0,43	0,93	1,10	-	96,05

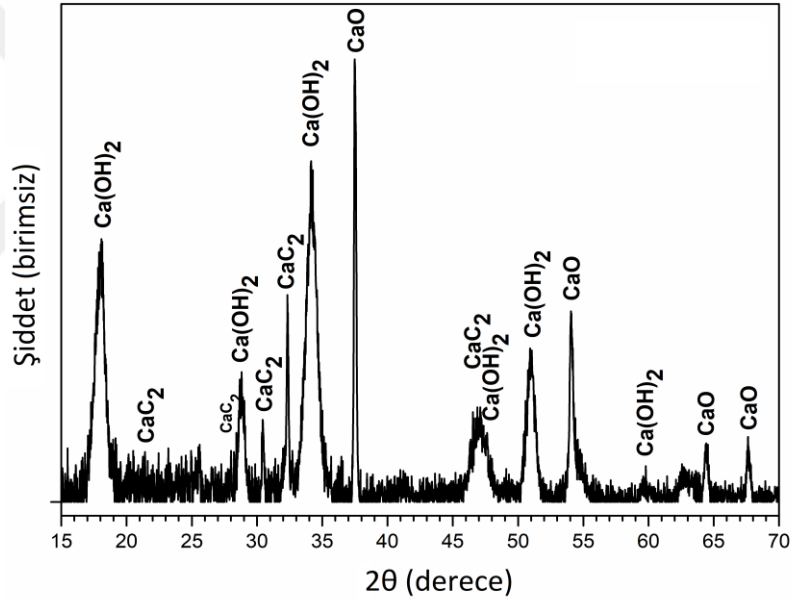


(a)



(b)

Şekil 6. 10 Kalsiyum karbürün makro (a) ve mikro (b) görüntüsü



Şekil 6. 11 Kalsiyum karbürün XRD paterni

Kalsiyum karbür büyük kütleli olarak tedarik edildiği için kullanılmadan önce kırıcılarda kırılmış, sonra seramik bilyeli öğütücülerde öğütüldükten sonra 150 mesh'lik eleklerle elenerek -100µm tane boyutuna getirilmiştir. Toz haline getirilen kalsiyum karbürler havadaki nem ile reaksiyona girmemesi için vakum altında saklanmıştır. Kalsiyum karbür tozları, neme karşı aşırı duyarlı oldukları için analiz işlemleri öncesinde ve analiz işlemi esnasında havadaki nem ile reaksiyona girerek analiz sonucunda nemin görülmesine sebep olmuştur.

6.2.2 Hesaplamalar

Ergitme deneyleri alüminyumun, ferrosilisyumun ve kalsiyum karbürün redükleyici olarak kullanıldığı deneyler olmak üzere üç başlık altında toplanmıştır. Her redükleyici çeşidi, MgO ve dolomit olmak üzere iki farklı Mg kaynağı ile kullanılmıştır. Alüminyumun redükleyici ve MgO'nun da magnezyum kaynağı olarak kullanıldığı deneyler, cüruf yapıcı katkı ve sentetik cüruf katkı olarak ikiye ayrılmıştır. Ferrosilisyumlu ve kalsiyum karbürü deneyler MgO'lu ve dolomitli diye iki gruba ayrılmıştır. Alüminyum-MgO deneyleri genel olarak sistemin kalibrasyonu için yapılmıştır. Hangi şartlarda en yüksek verim ve en düşük enerji girdisinin sağlandığı araştırılmıştır. Daha sonra Al-Dolomit, FeSi-MgO, FeSi-Dolomit, CaC₂-MgO ve CaC₂-Dolomit deneyleri karşılaştırma deneyleri olarak yapılmıştır. Al-MgO ile belirlenen optimum şartlarda farklı redükleyiciler ve hammaddeler karşılaştırılmıştır.

Alüminyum ile yapılan deneylerin tümünde Mg/Al mol oranları 3/2 olacak şekilde redükleyici kullanılmıştır. Cüruf yapıcı katkı ve sentetik cüruf katkı deneyler için kullanılacak cüruflaştırıcılar ise ağırlıkça MgO/Cüruflaştırıcı oranı 1/1 olacak şekilde ayarlanmıştır ve tüm deneyler için genel malzemeler çizelgesi Çizelge 6.8'de verilmiştir.

Çizelge 6. 8 Deneylerde kullanılan genel malzeme çizelgesi

Malzemeler	Alüminyum			Fe-Si	CaC ₂	
	MgO		Dolomit	Dolomit ve MgO	MgO	Dolomit
	Cüruf yapıcı katkı	Sentetik cüruf katkı				
	(gr)	(gr)	(gr)	(gr)	(gr)	(gr)
MgO	14,20	14,20	8,49	10,97	9,99	6,43
CaO	8,10	8,10	13,13	17,00	-	9,97
Al ₂ O ₃	4,73	4,73	7,67	-	6,29	5,82
Al	6,33	6,33	3,78	-	-	-
Fe-Si	-	-	-	5,03	-	-
CaC ₂	-	-	-	-	16,72	10,78
C*	6	6	6	6	6	6

* Buradaki karbon miktarı grafit potadan gelmekte ve Fact Sage programında grafikler çizilirken sistemde karbonun bulunduğunu ve deneye etki ettiğini göstermek için yazılmıştır.

Yukarıdaki Çizelge 6.8'de alüminyum, ferrosilisyum ve kalsiyum karbürle yapılan deneylerle ilgili genel malzeme çizelgesi verilmiştir. Çizelgede bulunan MgO değerleri aşağıdaki hesaplama değerlerinden bir miktar fazla olduğu görülmektedir. Bunun nedeni cüruf yapıcı katkıların ve sentetik cüruf katkıların içinde yaklaşık %5 oranında MgO içermesidir.



Reaksiyon (6.1) incelendiğinde bire bir reaksiyonun oluşması için magnezyum ve alüminyumun mol oranlarının 3/2 olduğu görülmektedir. Yapılan ön deneylerde, ilgili deney sisteminde ve ilgili deney şartlarında sisteme beslenen numunelerin ortalama 33-34 gram olması gerektiği belirlenmiştir.

Numunenin bileşenlerinin oranı hesaplanırken (6.1)'deki bağıntı kullanılmıştır. Bağıntı gereği 120,912 gram MgO'ya karşılık 53,96 gram alüminyum reaksiyona girmektedir. MgO/Flax ağırlıkça oranı 1/1 olacağından 120,912gr'da cüruf yapıcı kullanılmıştır. Hesaplamalar yapıldığında;

MgO → 13,50 g

Flaks → 13,50 g

Al(talaş) → 6,33 g değerler bulunmuştur.

Dolomit ile yapılan deneylerde kullanılan malzeme miktarları hesaplanırken yine (6.1)'deki bağıntıdan faydalanılmıştır. Çizelge 6.2'ye göre 100 gram dolomit içinde 38,65 gram MgO ve 59,88 gram CaO bulunduğu göre ve katılacak alümina miktarı da yine %60-35-5 oranında sırası ile CaO, Al₂O₃ ve MgO içerecek şekilde hesaplanmıştır. Bu bilgilere göre malzeme miktarları hesaplandığında;

MgO → 8,49 g

CaO → 13,13 g

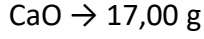
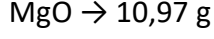
Al₂O₃ → 7,67 g

Al → 3,78 g değerler bulunmuştur.

Ferrosilisyum ile yapılan deneylerde kullanılacak malzeme miktarı hesaplanırken (6.2)'deki bağıntıdan yararlanılmıştır.



2 mol MgO için 1 mol silisyum kullanılmakta ve ferrosilisyumun içindeki silisyum oranı da Çizelge 6.6'ya göre ağırlıkça %75,94 olduğuna göre bu bilgilere doğrultusunda hesaplamalar yapıldığında;



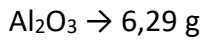
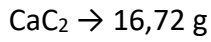
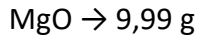
Fe-Si \rightarrow 5,03 g değerler bulunmuştur.

Kalsiyum karbür ile yapılan deneylerde kullanılacak malzeme miktarı hesaplanırken (6.3)'deki bağıntıdan yararlanılmıştır.

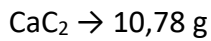
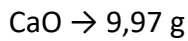
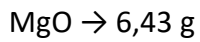


3 mol MgO için 3 mol kalsiyum karbür kullanılmakta ve kalsiyum karbürün saflık derecesi Çizelge 6.7'ye göre ağırlıkça %96,05 olduğuna göre bu bilgilere doğrultusunda hesaplamalar yapıldığında;

MgO için;



Dolomit için;



$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ 5,82 g değerler bulunmuştur.

6.2.3 Kurutma

Deneyleer için kullanılan tozlar, bünyesinde bulunabilecek nemlerin giderilmesi için tartımlar öncesinde 300°C'ye kadar kullanılan BINDER markalı etüvde 105°C'de 24 saat boyunca kurutma işlemeine tabi tutulmuştur.

6.2.4 Sinterleme

Deneysel çalışmalara hazırlık aşamasında cüruf yapıcı malzemesinin deney öncesi sinterleme işlemei 1400°C'ye kadar kullanılan PROTHERM markalı fırında gerçekleştirilmiş ve sinterleme işlemeinin verimi nasıl etkilediği araştırılmıştır. Bu doğrultuda cüruf yapıcı katkılar, 1400°C sıcaklıkta 5 saat boyunca sinterleme işlemeine tabi tutularak sentetik cüruf elde edilmiştir.

6.2.5 Presleme

Her deney için ayrı ayrı hazırlanan karışımlar deney öncesi kitle halinde durması ve deney esnasında ark şiddeti ile deney sisteminde savrulmaması için, 200 kN basma kapasitesine sahip ALŐA Hidrolik ekme Basma Makinası ile preslenerek bir bütün haline getirilmiştir. Öncelikle tozlar kapalı bir plastik kaba konularak karıştırılmıştır. Karıştırma etkisini arttırmak için tozlar plastik kaba seramik bilyelerle beraber konulmuştur. Karıştırma işlemei tamamlandıktan sonra presleme işlemeine geçilmiştir. Presleme işlemei ile ilgili kalıp ve numune görünüşü Şekil 6.12'de verilmiştir.



Şekil 6. 12 Presleme kalıbı ve preslenmiş numune örneği

Şekil 6.12'de görüldüğü gibi, presleme kalıbının dış çapı 35 mm, iç çapı 25 mm yüksekliği 25 mm'dir. Zimba kısmının çapı ise 24,70mm olarak ayarlamıştır. Presleme işlemei Şekilde görülen kalıpta gerçekleştirilmiştir. Presleme işlemei kuru olarak

gerçekleştirilmiş ve herhangi bir yağlayıcı veya bağlayıcı kullanılmamıştır. Presleme işlemi, uygulanan yük ortalama 30 saniyede 10 MPa basınca ulaşına kadar arttırılmış ve devamında 30 saniye bu yük altında bekletilerek gerçekleştirilmiştir.

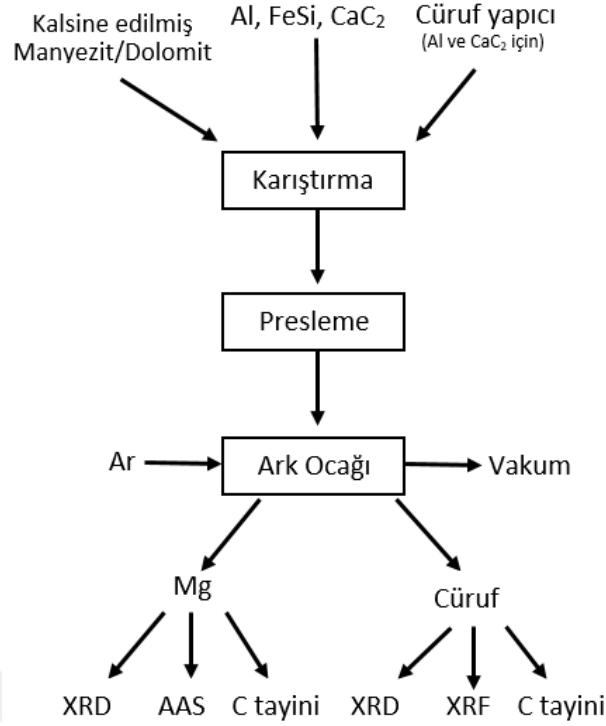
6.2.6 Deneyin Yapılışı

Bölüm 6.1’de bahsedildiği gibi deney düzeneği hazır hale getirildi. Önce bakır tabla ile ana gövde birleştirilerek vidalandı, grafit pota bakır tablaya vidalanarak sabitlendi, ergitme bölgesinin sıcaklığını ölçecek ısı çift yerleştirildi ve sabitlendi, preslenen numuneler ortalama 33-34 g olarak potaya yerleştirildi, birincil yoğunlaştırma bölgesi sisteme monte edildi, yoğunlaştırma bölgesinin sıcaklığının ölçen ısı çift yerleştirildi ve sabitlendi, üst kapak yerleştirildi ve elektrot sisteme yerleştirilerek vidalandı ve son olarak sisteme vakum uygulandı ve bütün vidalar sistem vakumda iken sıkıldı. Vakum pompası kapatılarak argon gazı sisteme gönderildi. Daha sonra gaz valfi kapatılarak sisteme tekrar vakum uygulandı ve bu işlem üç defa tekrarlandı. Vakum pompası 10^{-1} atm emiş gücüne sahip olduğu için sistem basıncı -680 mmHg olana kadar vakum yapıldı.

Deneyler manuel olarak yapılmış ve elektrotlar elle hareket ettirilmiştir. Bundan dolayı deney grupları arasındaki ark verimliliği daha kolay kıyaslanmıştır.

6.3 Üretim

DeneySEL çalışmalar, deney sisteminin optimizasyon çalışmaları ve karşılaştırma deneyleri olarak ikiye ayrılmıştır. Deney sisteminin optimizasyon çalışmaları deneyleri, cüruf yapıcı katkılı deneyler ve sentetik cüruf katkılı deneyler olarak ikiye ayrılırken karşılaştırma deneyleri de Alüminyum-Dolomit Redüksiyonu, Ferrosilisyum Redüksiyonu ve Kalsiyum karbür redüksiyonu olmak üzere üçe ayrılmıştır. Şekil 6.13’de üretim prosesi ve karakterizasyonu akış şeması verilmiştir.



Şekil 6. 13 Üretim prosesi ve karakterizasyonu akış şeması

6.3.1 Deney Sisteminin Optimizasyon Çalışmaları

Deney sisteminin optimizasyon çalışmaları kapsamında magnezyum kaynağı olarak MgO ve redükleyici olarak da alüminyum kullanılmıştır. Tasarlanan deney sisteminde hangi sürelerde, hangi akım ve gerilim değerlerinde ve kullanılan cüruf yapıcılarının cinsine bağlı olarak en yüksek redüksiyon veriminin hangi şartlarda elde edileceği araştırılmıştır. Bu amaçla deneyler cüruf yapıcı katkılı ve sentetik cüruf katkılı olmak üzere iki kısımda yapılmıştır.

6.3.1.1 Cüruf Yapıcı Katkılı Deneyler

Cüruf yapıcı katkılı deney grubunda 6 adet deney yapılmıştır. Deneyler 1 ve 1,5 dakikalık zaman dilimine karşılık 400-500-600 amperlik akım değerlerinde toplamda 6 adet yapılmıştır. Deneylerde ark işlemi esnasında potada sıvı bir cüruf fazının oluşması için sisteme MgO-Al dışında cüruf yapıcı katkıları beslenmiştir. Bu cüruf yapıcı katkıları CaO-Al₂O₃-MgO 'dur ve sırası ile %60-35-5 oranında katılmıştır.

Deneyler esnasında yoğunlaştırma bölgesinin ve grafit potanın iç yüzey sıcaklıkları ORDEL UDL 100 modellenli veri toplayıcısı (Data logger) kullanılarak ölçülmüştür. Ayrıca

ulaşılan maksimum sıcaklıklar ile redüksiyon verimi arasında bir bağlantı kurulmaya çalışılmıştır. Deneyleerde harcanan enerji miktarını belirlemek, verim ile maksimum sıcaklıklar arasında ilişki kurmak ve bütün deneylerin enerji girdileri bakımından karşılaştırmasını yapabilmek için deneylerde harcanan akım ve gerilim değerleri ölçülmüş ve bütün deneyler için harcanan toplam enerji miktarı $E=V.I$ formülü ile hesaplanmıştır. Formülde verilen E; enerji miktarını, V; gerilim değerini ve I; akım değerini göstermektedir. Yapılan tüm deneyler için güç sağlayıcı olarak MILLER Dimension 1250 modellenli doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır.

6.3.1.2 Sentetik Cüruf Katkılı Deneyler

Sentetik cüruf katkılı deneyler, cüruf yapıcı katkılı deneyler ile aynı kimyasal kompozisyon ve aynı deney şartlarına sahiptir. Aralarındaki fark, cüruf yapıcı katkılı deneylerde karışım şeklinde katılan cüruf yapıcılar sentetik cüruf katkılı deneylerde 1400°C'de reaksiyona sokularak bileşikler arası bileşik oluşturulmuş şekliyle kullanılmasıdır. Bu deney grubunda da 6 adet deney bulunmaktadır. Deneyler yine 1 ve 1,5 dakikalık zaman dilimine karşılık 400-500-600 amperlik akım değerlerinde toplamda 6 adet yapılmıştır.

Yine deneyler esnasında yoğunlaştırma bölgesinin ve grafit potanın iç yüzey sıcaklıkları ölçülmüştür. Deneylerde harcanan enerji miktarını belirlemek için tüketilen akım ve gerilim değerleri ölçülmüştür.

6.3.2 Karşılaştırma deneyleri

Karşılaştırma deneyleri kapsamında alüminyum-dolomit redüksiyonu, ferrosilisyum redüksiyonu ve kalsiyum karbür redüksiyonu olmak üzere üç grup deney bulunmaktadır.

6.3.2.1 Alüminyum-Dolomit Redüksiyonu

Dolomitin alüminyum ile redüksiyonu deneylerinde, sistemin optimizasyonu deneylerinde en yüksek verime sahip 1,5 dakikalık zaman dilimine karşılık 400-500-600 amperlik akım değerlerinde ve toplamda 3 adet deney yapılmıştır. Deneyler esnasında sıvı bir cüruf fazının ($CaO-Al_2O_3-MgO$) oluşabilmesi için sisteme alümina beslenmiştir.

Deneyler esnasında sıcaklık ölçümleri ve akım-gerilim ölçümleri yapılarak ulaşılan maksimum sıcaklıklar ve harcanan enerji miktarları belirlenmiştir.

6.3.2.2 Ferrosilisyum Redüksiyonu

Ferrosilisyum redüksiyonu deneylerinde MgO-FeSi ve Dolomit-FeSi redüksiyonu olmak üzere iki farklı deney yapılmıştır. Bu deneylerde redükleyici ajan olarak kullanılan ferrosilisyumlar %75,9 saflığa sahiptir. Bu iki deneyde de aynı malzeme miktarları kullanılmıştır. MgO ile yapılan deneyde oluşacak SiO₂'leri bağlayacak kadar CaO katılmıştır. Dolomit bünyesinde CaO barındırdığı için dolomitli deneylerde hammadde ve redükleyici dışında herhangi bir katkı malzemesi kullanılmamıştır.

Deneyler, optimizasyon deneylerinde elde edilen en yüksek redüksiyon veriminin elde edildiği 1,5 dakika ve 600 amperlik akım değerinde yapılmıştır. Böylelikle ferrosilisyum redüksiyonu ile alüminotermik redüksiyonunun karşılaştırılması yapılmıştır. Deneylerde yine sıcaklık ve akım-gerilim ölçümleri yapılmış, deneylerde harcana toplam enerji miktarı hesaplanmıştır.

6.3.2.3 Kalsiyum Karbür Redüksiyonu

Kalsiyum karbür redüksiyonu deneylerinde de MgO-CaC₂ ve Dolomit-CaC₂ redüksiyonu olmak üzere iki farklı deney yapılmıştır. Redükleyici ajan olarak kullanılan kalsiyum karbür %96 saflığa sahiptir. Bu iki deneyde de sıvı bir cüruf fazının (CaO-Al₂O₃-MgO) oluşabilmesi için sisteme hammadde ve redükleyici dışında alümina ilave edilmiştir. MgO'lu deneyde bu fazın oluşabilmesi için gerekli CaO miktarı CaC₂'in parçalanması ile elde edilmeye çalışılmıştır.

Deneyler optimizasyon deneylerinde en yüksek redüksiyon verimin elde edildiği 1,5 dakika ve 600 amperlik akım değerinde gerçekleştirilmiş, ferrosilisyum ve alüminotermik redüksiyonu ile karşılaştırılması yapılmıştır. Deneylerde yine sıcaklık ve akım-gerilim ölçümleri yapılmış, harcanan toplam enerji miktarı hesaplanmıştır.

6.3.3 Karakterizasyon

Karakterizasyon aşamasında deneylerde üretilen magnezyum tozlarının ve elde edilen cürufların kimyasal incelemeleri yapılmıştır. Bu bağlamda XRD analizi, karbon tayini, atomik absorpsiyon analizi ve XRF analizi incelemeleri yapılmıştır.

6.3.3.1 XRD Analizi

Deneylerde üretilen magnezyum tozlarının ve elde edilen cürufların sahip olduğu fazların tespiti için XRD analizi yapılmıştır. Bu analiz için PANALYTICAL X'Pert Pro markalı XRD cihazı kullanılmıştır. Analizler 1°/dk tarama hızı ile Cu K alfa ışınları kullanılarak 15-75 2θ açılarında yapılmıştır.

6.3.3.2 Karbon Tayini

Deneylerde üretilen magnezyum tozlarının ve elde edilen cürufların bünyesinde bulunan karbonların tespiti için karbon tayini analizi yapılmıştır. Karbon tayini için BEHR CS 50 HT markalı karbon tayini cihazı kullanılmıştır. Ölçülen karbon miktarları magnezyum tozları ve cüruf diye ayrı ayrı verilmiştir.

6.3.3.3 Atomik Absorpsiyon Spektrometre Analizi

Üretilen magnezyum tozlarının saflık derecelerini saptamak için PERKIN ELMER AAnalyst 800 markalı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır.

Öncelikle tozlar 0,5 gram tartılarak %15'lik HNO₃ çözeltisi ile çözeltilmeye alınmış ve 100 ml'ye tamamlanmıştır. Çözeltiyeye alma işlemi 30 dakika boyunca yapılmıştır. Daha sonra çözeltili filtrelenmiş ve 10.000 kat seyreltilerek ölçümler yapılmıştır.

6.3.3.4 XRF Analizi

Deneylerde üretilen bütün cürufların kimyasal kompozisyonunu belirlemek ve deneylerin redüksiyon verimlerini hesaplayabilmek için XRF analizi yapılmıştır. Bu bağlamda ilgili cüruf tozlarının kimyasal analizi Spectro cpos markalı XRF cihazı kullanılarak yapılmıştır.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Magnezyum üretebilmek için yapılan çalışmaların sonucunda termodinamik tasarımla yaklaşılan deneysel koşullar, bu koşulların değişmesine neden olan analiz, bileşim, ortam ve reaksiyon koşulları tespit edilmiştir. En verimli magnezyum üretimi için proses koşullarının deneysel olarak belirlenmesi, deneylerin korelasyonunu, elde edilen verilerin doğrulanması, teori ve bulgular arasındaki ilişkiler açıklanmıştır. Laboratuvar ölçeğinde oluşturulan magnezyum üretim sistemi, alüminyumun, ferrosilisyumun ve kalsiyum karbürün dolomit ve MgO'yu redüklemesi nihai ürün üzerinde farklı verim meydana getirmiştir. En yüksek magnezyum üretim verimini sağlayan prosesin uygun çalışma koşulları olarak belirlenmiştir. Elde edilen magnezyumun kalitatif ve kantitatif analizleri, redükleme sistemi, redükleme ortamı, basınç, sıcaklık, serbest enerji ve kütle dengesi arasındaki ilişkiler analiz edilmiştir.

7.1 Termodinamiksel İnceleme

Fact Sage programı ile çizilen diyagramlar (5. Bölüm) incelendiğinde; MgO-Al redüksiyonunda cüruf veya cüruf yapıcılar kullanılmadan deneyler yapıldığında Mg oluşumu 1337°C'de başlarken cüruf yapıcıların kullanıldığı bir redüksiyon deneyinde bu oluşum 1000°C'de ve karbonlu bir ortamda cüruf yapıcıların kullanıldığı bir redüksiyon deneyinde ise 1200°C'de gerçekleşeceği görülmektedir. Redüksiyon sonucu oluşan Al₂O₃ fazı sistemde bulunan MgO ile bileşikler arası bileşik oluşturarak MgAl₂O₄ (spinel) fazını oluşturmaktadır. Oluşan bu faz MgO'yu bağladığı için Mg'un redüksiyon verimi de düşmektedir. Maksimum redüksiyon verimine ulaşmak için spinel fazının tamamen parçalandığı sıcaklığa kadar çıkılmalıdır. Spinel fazının tamamen parçalanması karbonlu

ve karbonsuz cüruf yapıcıların kullanıldığı redüksiyon sisteminde 1660°C'de gerçekleşirken cürufsuz deney sisteminde 2070°C'de ancak gerçekleşmektedir. Gerek Mg oluşum sıcaklıkları bakımından gerekse maksimum verime ulaşma sıcaklıkları bakımından bir karşılaştırma yapıldığında Al-MgO redüksiyonunda cüruf yapıcıların kullanılması daha uygun görülmektedir.

Al-Dolomit redüksiyonunda ise Mg oluşumu karbonlu ve karbonsuz sistemde sırası ile 1000°C ve 1200°C'de başlamaktadır. Karbonsuz sistemde Mg oluşum sıcaklıklarında spinel fazı oluşumu gözlenmezken karbonlu sistemde 1150°C'de başlayıp 1540°C'de tamamen parçalanmaktadır. Al-Dolomit/MgO ile bir redüksiyon gerçekleştirmek istendiğinde karbonsuz bir ortamda Al-Dolomit redüksiyonunda spinel fazı Mg oluştuğu sıcaklıklarda görülmediğinden en uygun olan deney olarak görülmektedir. Deneyler grafit potada yapıldığından karbonlu bir ortamda cüruf yapıcılı Al-MgO redüksiyonu en uygun olarak görülmektedir. Şayet, deney sistemine yakın enerjiler verildiği için cüruf sıcaklıkları 2000°C'nin üzerine çıkarsa yakın redüksiyon verimleri elde edileceği görülmektedir.

Mg oluşumu ferrosilisyum redüksiyonunda 1760°C'de başlayıp artan sıcaklıklarla artmadan devam ederken MgO'nun kalsiyum karbür ile redüklendiği deneyde 1588°C'de ve dolomitin kalsiyum karbürle redüklendiği deneyde 1750°C'de başlamaktadır. Ferrosilisyum redüksiyonunda cüruf oluşumu 2100°C'de başlamıştır. Bu fazın oluşumu Mg redüksiyon verimini etkilemediği görülmektedir. Cüruf oluşumu MgO-Kalsiyum karbür redüksiyonunda 1588°C'de başlayıp 2000°C'de tamamen parçalanırken dolomit-kalsiyum karbür redüksiyonunda ise 1300°C'de başlayıp 2100°C'de tamamen parçalanmıştır. Kalsiyum karbür redüksiyonunun her ikisinde de cüruf fazının azalması ile Mg redüksiyon verimi artma göstermektedir.

Fact Sage diyagramlarına göre karbonlu bir sistemde yapılan bütün deneyler maksimum redüksiyon verimine ulaşma sıcaklıkları bakımından bir kıyaslama yapıldığında ferrosilisyum redüksiyonunun en uygun yöntem olacağı görülmektedir.

Redüksiyonlar ve hammaddeler arasında bir karşılaştırma yapılırken enerji girdileri bakımından bir inceleme yapılmıştır. Çizelge 6.8'de verilen malzeme girdilerine göre reaksiyonların oluşması için gerekli enerjiler HSC 6,0 programı kullanılarak

hesaplandığında Al-Mgo için $\Delta h_{1600} = 84100$ J, Al-Dolomit için $\Delta h_{1600} = 69520$ J, FeSi redüksiyonu için $\Delta h_{1900} = 109840$ J, CaC₂-Mgo için $\Delta h_{1900} = 129970$ J ve CaC₂-Dolomit için $\Delta h_{1900} = 72060$ J olarak bulunmuştur. Deneyleerde gerçek enerji girdileri hesaplandığında(Bölüm 7.2 ve 7.3) teorik olarak hesaplanan değerdan çok daha yüksek değerdler elde edilmiştir. Deneyleerde enerji girdilerinde çok yüksek kayıpların olması, grafit elektrotun, kapak bölgesinin, yoğunlaştırma bölgesinin ve diğerd bölgelerin su ile soğutulmasından dolayı olmaktadır. Reaksiyonların oluşması için gereken teorik enerji girdileri bakımından bir kıyaslama yapılırsa en yüksek redüksiyon veriminin Al-Dolomit redüksiyonunda elde edileceğdi öngörülmektedir.

7.2 Proses Değışkenleri ve Deneş Sisteminin Optimizasyonu

Kalsine dolomit ve MgO'nun mineralojik yapısı, bileşimi ve içerdđi iz elementleri redüklemede etkili olmaktadır. Magnezyumun element olarak serbest hale geçirilip önce buhar fazına dönüştürülmesi ve daha sonra katılaştırılarak toş haline getirilmesinde dönüşüm serbest enerjisinin sağlanması gerekmektedir. Entalpi, entropi ve sıcaklık serbest enerjii oluşturur. Hammadde bileşenlerinin toplam serbest enerjisi katı, sıvı ve gaz fazlarındaki reaksiyon ürünlerinin serbest enerjilerinin toplamıdır. Redükleyici element, redükleme ortamı, ortamdaki gaz karışımı ve bileşimi ile reaksiyonun başlamasını sağlayacak ısı enerjisi deneş sistemi için kritik rol oynamaktadır. Sıcaklık, serbest enerji, bileşim, aktivite ve oluşacak fazlar arasında bir uyum gözlemlenmiştir.

➤ Cüruf etkisi:

Reaksiyon oluşum süresini düşürmek ve buna bağılı olarak redüksiyon verimini arttırmak için cüruf yapıcı katkı maddeleri ve sentetik cüruf yapıcılar kullanarak deneyleer yapılmıştır. Bileşimler analiz yöntemleriyle kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmiş, sıcaklık ölçümleri ısıı çiftlerle yapılmıştır. Pt%18Rh-Pt B tipi ısıı çift kullanılarak sıcaklıkların belirlenmesi yoğunlaştırma bölgesinde birinci ısıı çift (1.T) ile, ergitme ve buharlaştırmanın yapıldığı grafit potanın iç yüzeyinde ikinci ısıı çift (2.T) ile yapılmıştır. Isıl çiftler Pt ve Pt-Rh tellerin doğru ölçüm yapması için alümina kılıf içinden geçirilip yine bir alümina tüp içine ilgili yere yerleştirilerek doğru ölçmesi sağlanmıştır.

➤ **Isı enerjisi etkisi:**

Deney sisteminde reaksiyon için ihtiyaç duyulan ısı enerjisi anot ve katot arasında oluşturulan ark ile sağlanmıştır. Deney süresi 1-1,5 dakika olarak belirlenmiş ve redresör 0-64 volt değişken gerilime karşılık uygulanan akım değerleri değiştirilmiş ve başlangıçta 400, 500 ve 600 amper olarak seçilmiş, farklı süre ve akım değerlerinde deneyler yapılarak ısı enerjisinin etkisi araştırılmıştır. Sisteme verilen toplam enerjiyi belirlemek için akım-gerilim değerleri ölçülerek harcanan toplam enerji miktarları hesaplanmıştır.

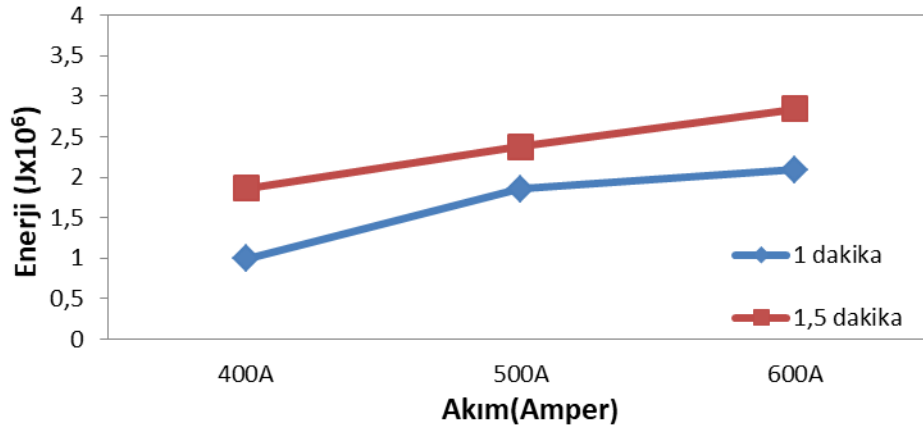
7.2.1 Cüruf Yapıcı Katkılı Deneyler

Cüruf yapıcı ilave edilerek 1 ve 1,5 dakikalarda 400, 500 ve 600 amper sabit akım ve 0-64 değişken gerilim değerlerinde yapılan deneylerde ulaşılan maksimum sıcaklıklar ile harcanan enerji miktarları Çizelge 7.1 de verilmiştir.

Çizelge 7. 1 Cüruf yapıcı katkılı deneylere ait ölçülen en yüksek sıcaklık ve harcanan toplam enerji çizelgesi

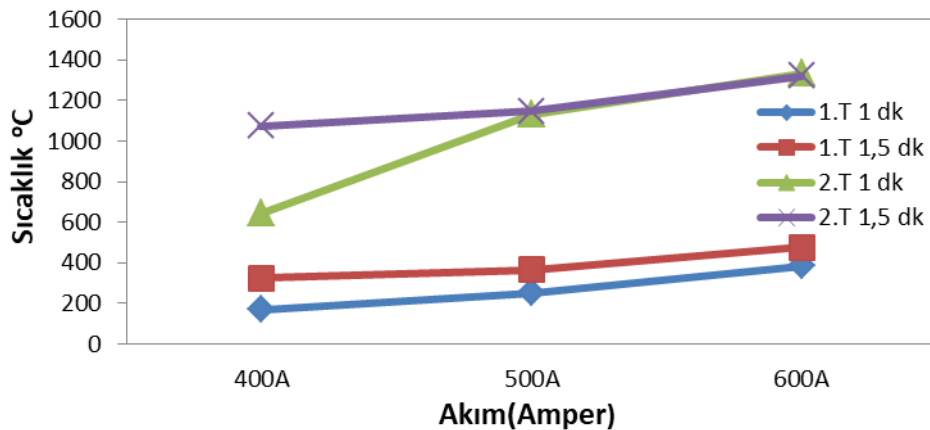
Deney		En Yüksek Sıcaklık (°C)		Harcanan Toplam Enerji (Joulex10 ⁶)	
Cüruf Yapıcı Katkılı Deneyler	1 dk	Akım (Amper)	1. Isıl Çift (1.T)		2. Isıl Çift (2.T)
		400	169,3	644,6	0,9923756
		500	251,1	1130,4	1,8563544
	600	382,8	1335,1	2,09161836	
	1,5 dk	400	322,9	1075,7	1,86577266
		500	365,8	1146	2,3747878
		600	474,4	1322,2	2,8426797

Çizelge 7.1’de verilen cüruf yapıcı katkılı deneyler kapsamında yapılan deneylere ait bilgilerden harcanan toplan enerji miktarları Şekil 7.1 ve en yüksek sıcaklık değerleri Şekil 7.2’de grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 7. 1 Cüruf yapıcı katkılı deneylere ait harcanan toplam enerji grafiği

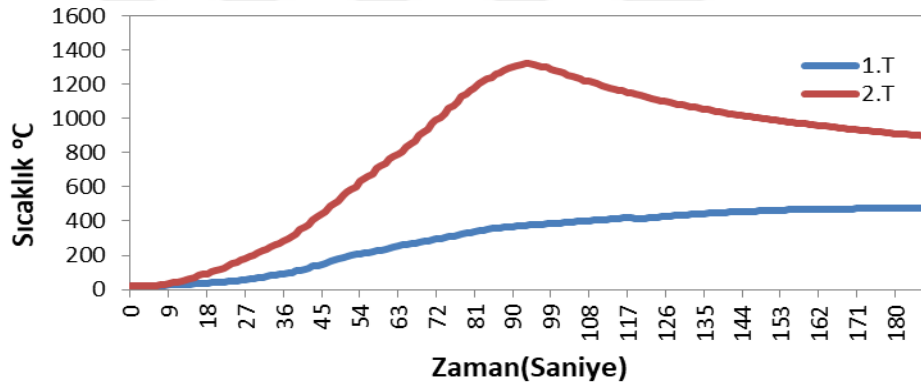
Şekil 7.1'de görüldüğü gibi, cüruf yapıcı katkılı deneylere ait harcanan toplam enerji miktarları deney süresinin artması artmıştır. Sisteme verilen anlık enerji miktarı $E = I.V$ formülünden hesaplanmıştır. Formül gereği sabit bir voltaj değeri için anlık olarak akım değeri arttığında açığa çıkan anlık enerji miktarı da artmaktadır. Sisteme verilen toplam enerji miktarları ise anlık enerji miktarı ile deney süresinin çarpımından elde edilmiştir. Bundan dolayı en fazla enerji girdileri $2,84 \text{ Jx}10^6$ ile 600 amperde ve toplamda 1,5 dakikalık deneyde elde edilmiştir. Deneyler sabit akım ve değişken gerilim değerlerinde yapıldığı için akım değeri arttığında uygulanan gerilim değeri de akım miktarına bağlı olarak düşmüştür. Bundan dolayı sisteme verilen enerji miktarlarında lineer bir artış söz konusu değildir.



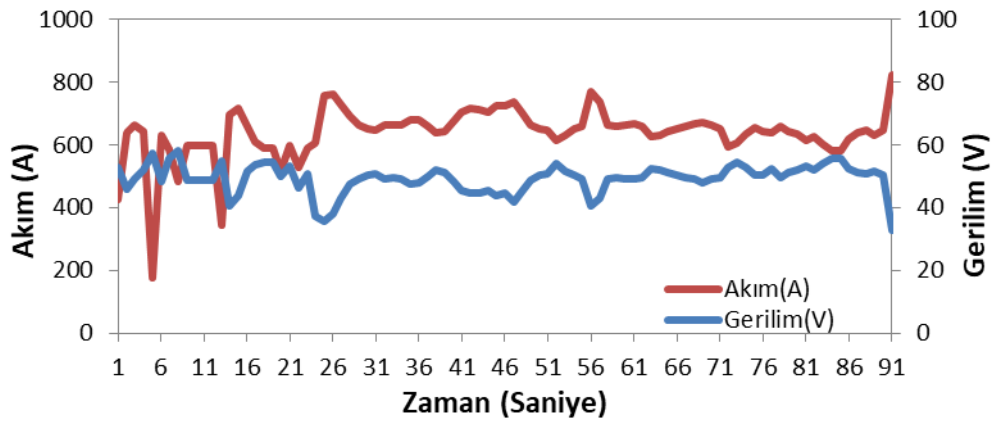
Şekil 7. 2 Cüruf yapıcı katkılı deneylere ait ölçülen en yüksek sıcaklık grafiği

Şekil 7.2'de cüruf yapıcı katkılı deneylere ait en yüksek sıcaklık grafiğinde (1T) ile gösterilen birinci ve (2T) ile gösterilen ikinci ısıl çiftlere ait 1 ve 1,5 dakikalarda yapılan deneylerle ilgili veriler bulunmaktadır. Deney süresi ve uygulanan akım değeri

arttığında Şekil 7.1’de görüldüğü gibi sisteme verilen enerji miktarı arttığı için en yüksek sıcaklık değerleri de artmıştır. Bu artış her iki ısı çifti içinde söz konusudur. 1.T ile ölçülen yoğunlaştırma bölgesinin en yüksek sıcaklık değerleri 1,5 dakika ve 600 amperde 474,4°C olarak ölçülmüştür. Bu sıcaklık değeri Mg’un ergime sıcaklığının çok altında olmasından dolayı magnezyumlar toz olarak üretilmiştir. Ayrıca deney süresi kısa tutulduğu için taçlanma denilen tozların topaklaşması olayı görülmemiştir. 2.T ile ölçülen grafit potanın iç yüzeyinin en yüksek sıcaklık değeri 1335,1 °C ile 1 dakika ve 600 amperde yapılan deneyde elde edilmiştir. Grafit potanın toplam sıcaklığı Mg’un buharlaşma sıcaklığının altında olduğunda buharlaşan magnezyumların yoğunlaşma bölgesine ulaşmadan grafit potanın yüzeyinde yoğunlaştığı ve böylece geri kazanım verimini düşürdüğü düşünülmektedir. Çizelge 7.1’de bulunan değerlerin elde edildiği sıcaklık-zaman grafiği ve akım ve gerilimin zamana göre değişim grafiği 1,5 dakika ve 600 amperlik deney için Şekil 7.3 ve 7.4’de örnek olarak verilmiştir.



Şekil 7. 3 Cüruf yapıcı katkılı deneylerden 1,5 dakika ve 600 amperlik deneye ait sıcaklık-zamana grafiği



Şekil 7. 4 Cüruf yapıcı katkılı deneylerden 1,5 dakika ve 600 amperlik deneye ait akım ve gerilimin zamana bağlı değişim grafiği

Cüruf yapıcı katkılı deneylerden 1,5 dakika ve 600 amperlik deneye ait sıcaklık-zaman grafiği Şekil 7.3'de ve akım ve gerilimin zamana bağlı değişim grafiği Şekil 7.4'de verilmiştir. Sıcaklık zaman grafiği incelendiğinde birinci ısıl çift(1.T) yoğunlaşma bölgesinde bulunduğu için elde edilen sıcaklık değerleri grafit potanın içi yüzeyinden ölçüm yapan ikinci ısıl çiftten(2.T) daha düşük sıcaklık değerlerine ulaşmıştır. Birinci ısıl çift en yüksek sıcaklık değerine 188. saniyede ulaşılırken ikinci ısıl çift ise 93 saniyede ulaşmıştır. Yoğunlaşma bölgesi sıcaklığını buharlaşan magnezyumlardan ve ark bölgesinden yayılan ısıdan aldığı için birinci ısıl çiftin sıcaklık değerleri ikinci ısıl çiftten daima düşük olmuştur. Deney sonlandığında potanın sıcaklığı yoğunlaşma bölgesine göre çok daha yüksek seviyede olduğu için zamanla ısı yayılımından dolayı ark sonlanmasına rağmen yoğunlaşma bölgesinin sıcaklığı artmış ve en yüksek seviyeye 188. saniyede ulaşmıştır. Deney süresi 90 saniye olmasına rağmen ikinci ısıl çiftin ark bölgesine olan mesafesinden, katı bir yüzeyden ölçüm yapılmasından ve koruyucu kılıf bulundurmasından dolayı en yüksek sıcaklığa 93 saniyede ulaşmıştır. Sisteme verilen enerji miktarları zamanın ve uygulanan akım miktarının artması ile arttığı için zamanın artması ile ulaşılan sıcaklık değeri de artmıştır.

Şekil 7.4'deki görüldüğü gibi başlangıç olarak 600 amperlik akım değeri seçilmiş olsa bile deney esnasında hem akım değerinde hem de gerilim değerinde dalgalanmalar olmuştur. Akımdaki değişimler gerilimdeki değişimlerle ters olmuştur. Akım değeri artarken gerilim değeri düşmüş, akım değeri düşerken gerilim değeri de artmıştır. Bu değişimler grafit elektrotun potaya yakınlığına ve sıvı cürufun elektriksel iletkenliğine bağlı olarak değişmektedir. Deney 32,8-58 volt ve 176-824 amper gibi değişken bir aralıkta gerçekleştirilmiştir.

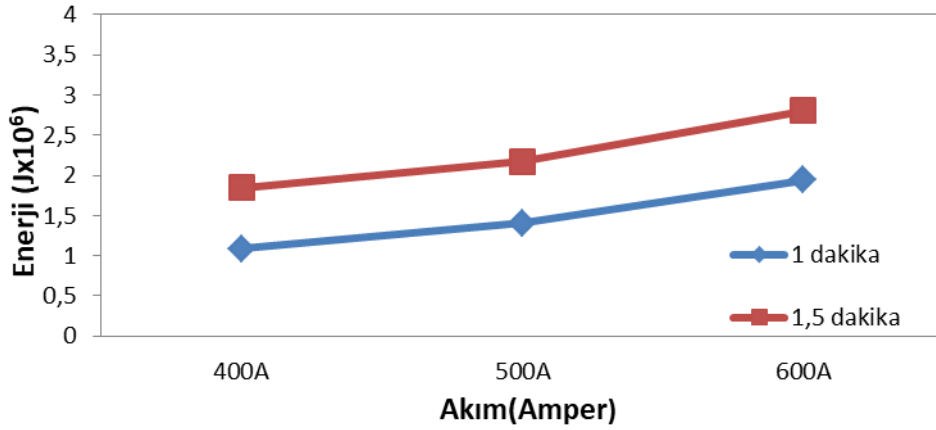
7.2.2 Sentetik Cüruf Katkılı Deneyler

Sentetik cüruf katkısı ilavesiyle 1 ve 1,5 dakikalarda 400, 500 ve 600 amperlik akım değerlerinde de altı adet deney yapılmış ve bu deneylerle ilgili ulaşılan en yüksek sıcaklıklar ve harcanan toplam enerji miktarı Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7. 2 Sentetik cüruf katkılı deneylere ait ölçülen en yüksek sıcaklık ve harcanan toplam enerji çizelgesi

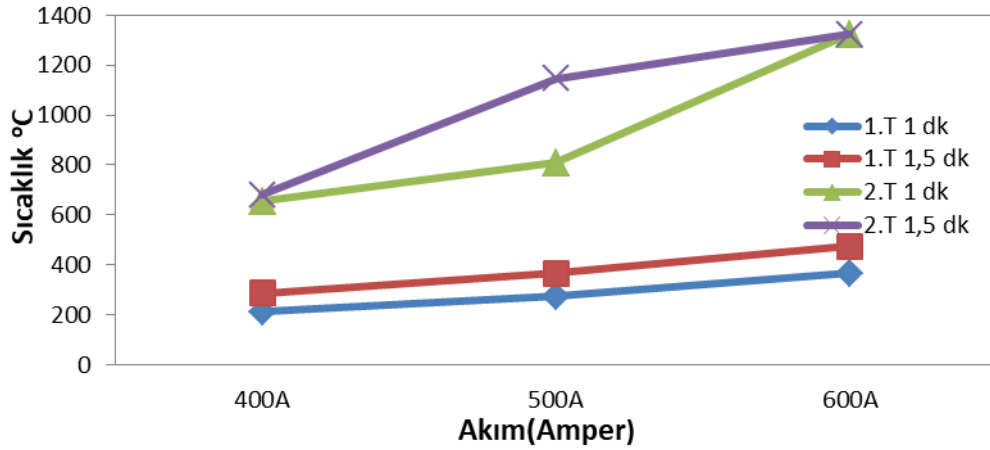
Deney		En Yüksek Sıcaklık (°C)		Harcanan Toplam Enerji (Joule $\times 10^6$)	
Sentetik Cüruf Katkılı Deneyler	1 dk	Akım (Amper)	1. Isıl Çift (1.T)		2. Isıl Çift (2.T)
		400	210,4	655,1	1,087022
		500	273,8	808,8	1,408745
	600	364,8	1322,2	1,941049	
	1,5 dk	400	287,3	680,5	1,847089
		500	338,3	846,9	2,171201
600		468	1391,8	2,801717	

Çizelge 7.2’de verilen sentetik cüruf katkılı deneylere ait en yüksek sıcaklık değerleri ve harcanan toplam enerji miktarları Şekil 7.5 ve Şekil 7.6’de grafiksel olarak da gösterilmiştir.



Şekil 7. 5 Sentetik cüruf katkılı deneylere ait harcanan toplam enerji grafiği

Şekil 7.5’de cüruf yapıcı katkılı deneylere ait harcanan toplam enerji miktarlarını gösteren grafik incelendiğinde deney süresinin artması ile harcanan enerji miktarının da arttığı ve ayrıca uygulanan akım değerinin artması ile de harcanan enerji miktarının arttığı görülmektedir.



Şekil 7. 6 Sentetik cüruf katkılı deneylere ait harcanan toplam enerji grafiği ölçülen en yüksek sıcaklık grafiği

Şekil 7.6'da sentetik cüruf katkılı deneylerde birinci ve ikinci ısıl çiftlere ait 1 ve 1,5 dakikalarda yapılan deneylerle ilgili veriler bulunmaktadır. Deney süresi arttığında sisteme verilen toplam enerji miktarı arttığı için ulaşılan en yüksek sıcaklık değeri de artmış ve bu durum deney süresi sabit tutulduğunda uygulanan akım değerinin artması ile yine sisteme verilen toplam enerji miktarı arttığı için en yüksek sıcaklık değeri yine artmıştır. Birinci ısıl çiftlerden ölçülen sıcaklıklar akım artışı ile zamana bağlı olarak birbirlerine paralel artarken aynı durum ikinci ısıl çift için söz konusu değildir. 400 ve 600 amper değerlerinde yapılan deneylerde ölçülen sıcaklıklar hemen hemen aynı iken 500 amperde çok farklılık olmuştur.

7.3 Karşılaştırma Deneyleri

Karşılaştırma deneyleri kapsamında alüminyum-dolomit redüksiyonu, ferrosilisyum redüksiyonu ve kalsiyum karbür redüksiyonu deneyleri yapılmıştır.

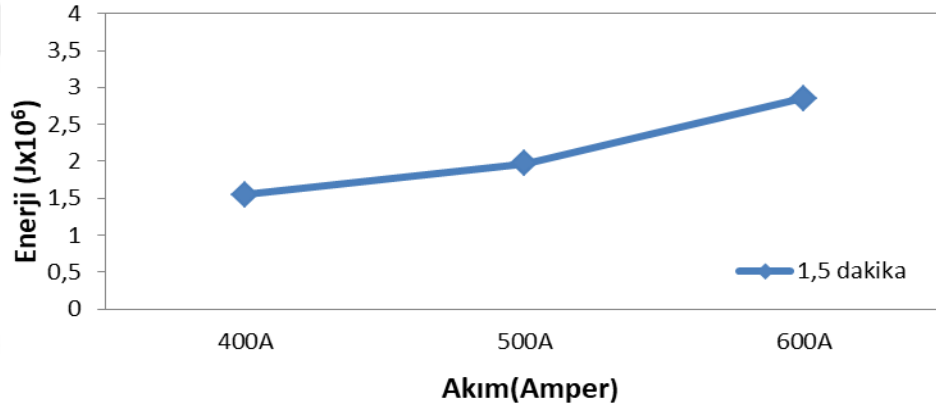
7.3.1 Alüminyum-Dolomit Redüksiyonu

MgO'nun haricinde magnezyum kaynağı olarak kullanılan diğer bir malzeme kalsine dolomittir. Alüminyum ile MgO'nun redüksiyonunu karşılaştırabilmek amacı ile Al-Dolomit redüksiyonu gerçekleştirilmiş ve bu deneylerle ilgili sıcaklık-zaman grafiğinden elde edilen en yüksek sıcaklık değerleri ve akım-gerilim grafiğinden hesaplanan toplam enerji miktarları Çizelge 7.3'de verilmiştir.

Çizelge 7. 3 Al-Dolomit redüksiyon deneylerine ait ölçülen en yüksek sıcaklık ve harcanan toplam enerji çizelgesi

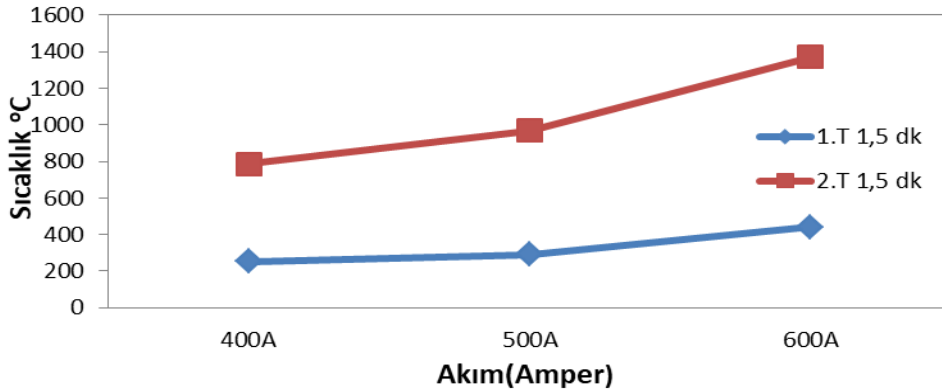
Deney		En Yüksek Sıcaklık (°C)		Harcanan Toplam Enerji (Joulex10 ⁶)	
Dolomit-Al Redüksiyon Deneyleri	1,5 dk	Akım (Amper)	1. Isıl Çift (1.T)		2. Isıl Çift (2.T)
		400	254	784,2	1,545090
		500	291,7	968,7	1,965527
		600	440,6	1370,7	2,854565

Çizelge 7.3’de dolomit-alüminyum redüksiyonuna ait deneylerle ilgili ulaşılan en yüksek sıcaklık değerleri Şekil 7.7’de ve deneylerde harcanan toplam enerji miktarları Şekil 7.8’de grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 7. 7 Al-Dolomit redüksiyon deneylerine ait harcanan toplam enerji grafiği

Şekil 7.7’de görüldüğü üzere, optimizasyon deneylerinde olduğu gibi uygulanan akım değerinin artmasıyla harcanan enerji miktarı artmıştır. 400 amperde harcanan enerji miktarı 1,54 Joulex10⁶ iken bu değer 600 amperde 2,85 Joulex10⁶ değerine çıkmıştır.



Şekil 7. 8 Al-Dolomit redüksiyon deneylerine ait ölçülen en yüksek sıcaklık grafiği

Şekil 7.10'da görüldüğü gibi birinci ve ikinci ısı çiftlerinde ölçülen en yüksek sıcaklık değerleri deneylerde uygulanan akım miktarına bağlı olarak artış göstermiştir

7.3.2 Ferrosilisyum Redüksiyonu

Ferrosilisyum redüksiyonu deneyleri kapsamında MgO ve dolomit ile yapılan deneylerde elde edilen en yüksek sıcaklık değerleri ve harcanan toplam enerji miktarları Çizelge 7.4'te verilmiştir.

Çizelge 7. 4 Ferrosilisyum redüksiyon deneylerine ait ölçülen en yüksek sıcaklık ve harcanan toplam enerji çizelgesi

Deney			En Yüksek Sıcaklık (°C)		Harcanan Toplam Enerji (Joulex10 ⁶)
MgO	1,5 dk	Akım (Amper)	1. Isıl Çift (1.T)	2. Isıl Çift (2.T)	
		600	447,8	1375,3	2,504801
Dolomit	1,5 dk	600	458,4	1382,1	2,477716

Çizelge 7.4'te ferrosilisyum redüksiyon deneylerine ait veriler incelendiğinde; MgO ve dolomit ile 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan deneyde birinci ve ikinci ısı çiftlerinden ölçülen en yüksek sıcaklıklar her iki deney içinde birbirine çok yakın değerler bulunmuştur. Bu durum her iki ısı çifti için de geçerlidir.

Ayrıca sisteme verilen toplam enerji miktarları da birbirlerine çok yakın çıkmıştır. MgO ile yapılan deneyde 2,50 Joulex10⁶ enerji harcanırken bu değer dolomit ile yapılan deneyde 2,47 Joulex10⁶'dür. Isıl çiftlerden ölçülen en yüksek sıcaklık değerleri aynı deney şartlarında Al-Dolomit ve optimizasyon deneyleri için yakın değerler elde edilirken harcanan enerji miktarları arasında verimi etkileyecek miktarda fark bulunmaktadır.

7.3.3 Kalsiyum Karbür Redüksiyonu

Kalsiyum karbür redüksiyonu deneyleri kapsamında MgO ve dolomit ile iki adet deney yapılmıştır, deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 7.5'de verilmiştir.

Çizelge 7. 5 Kalsiyum karbür redüksiyon deneylerine ait ölçülen en yüksek sıcaklık ve harcanan toplam enerji çizelgesi

Deney			En Yüksek Sıcaklık (°C)		Harcanan Toplam Enerji (Joulex10 ⁶)
MgO	1,5 dk	Akım (Amper)	1. Isıl Çift (1.T)	2. Isıl Çift (2.T)	
		600	435	1360,8	2,537210
Dolomit	1,5 dk	600	461,2	1386,5	2,514238

Çizelge 7.5'te kalsiyum karbür redüksiyon deneylerine ait çizelge incelendiğinde; her iki deney için birinci ve ikinci ısı çiftlerinden ölçülen en yüksek sıcaklıklar birbirine yakın değerler bulunmuştur. Dolomit ile yapılan deneylerde birinci ısı çiftten 461,2°C ve ikinci ısı çiftten 1386,5°C ile en yüksek sıcaklıklar elde edilmiştir.

Ayrıca sisteme verilen toplam enerji miktarları da birbirlerine çok yakın çıkmış, MgO ile yapılan deneyde 2,53 Joulex10⁶ enerji harcanırken bu değer dolomit ile yapılan deneyde 2,51 Joulex10⁶ enerji harcanmıştır. Isıl çiftlerden ölçülen en yüksek sıcaklık değerleri aynı deney şartlarında Al-Dolomit, ferrosilisyum redüksiyonu ve optimizasyon deneyleri için yakın değerler elde edilirken harcanan enerji miktarları arasında ferrosilisyum redüksiyonu hariç verimi etkileyecek miktarda fark bulunmaktadır.

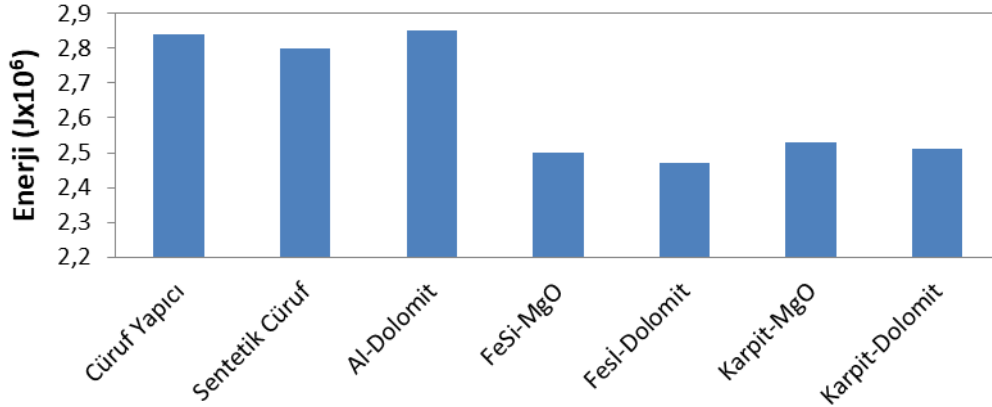
7.4 Karşılaştırma Sonuçları

Karşılaştırma sonuçlarında optimizasyon çalışmaları ve karşılaştırma deneylerinde 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan deneyler tek bir çizelge ve grafik üzerinde verilerek bu deneylerde ulaşılan en yüksek sıcaklıklar ve harcanan toplam enerji cinsinden karşılaştırması yapılmıştır.

Çizelge 7. 6 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan deneylere ait karşılaştırma çizelgesi

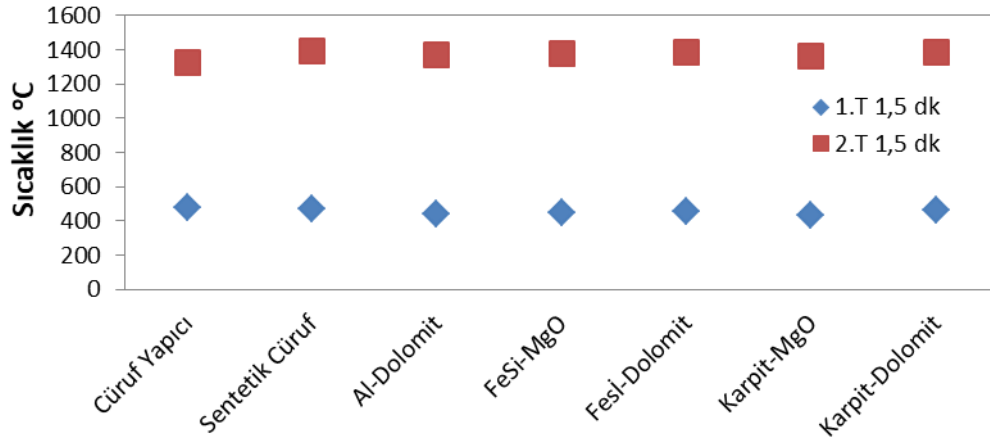
Deneyler	En Yüksek Sıcaklık (°C)		Harcanan Toplam Enerji (Joulex10 ⁶)
	1. Isıl Çift (1.T)	2. Isıl Çift (2.T)	
Al-MgO Cüruf Yapıcı	474,4	1322,2	2,842679
Al-MgO Sentetik Cüruf	468	1391,8	2,801717
Al-Doloit	440,6	1370,7	2,854565
FeSi-MgO	447,8	1375,3	2,504801
FeSi-Dolomit	458,4	1382,1	2,477716
CaC ₂ -MgO	435	1360,8	2,537210
CaC ₂ -Dolomit	461,2	1386,5	2,514238

Çizelge 7.6'da verilen 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan deneylerle ilgili birinci ve ikinci ısıl çiftlerden okunan en yüksek sıcaklık değerleri Şekil 7.9'da ve harcanan enerji miktarları Şekil 7.10'da grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 7. 9 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan tüm deneyler için harcanan toplam enerji grafiği

Şekil 7.9'da görüldüğü gibi; grafikte cüruf yapıcı katkılı, sentetik cüruf katkılı, Al-Dolomit, FeSi-MgO, FeSi-Dolomit, Kalsiyum karbür-MgO ve Kalsiyum karbür-Dolomit deneylerine ait veriler bulunmaktadır. Cüruf yapıcı katkılı, sentetik cüruf katkılı ve Al-Dolomit deneylerinde harcanan toplam enerji 2,8 Joulex10⁶ civarında iken bu değer FeSi-MgO, FeSi-Dolomit, Kalsiyum karbür-MgO ve Kalsiyum karbür-Dolomit deneyleri için 2,5 Joulex10⁶ civarında olmuştur.



Şekil 7. 10 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan tüm deneyler için en yüksek sıcaklık grafiği

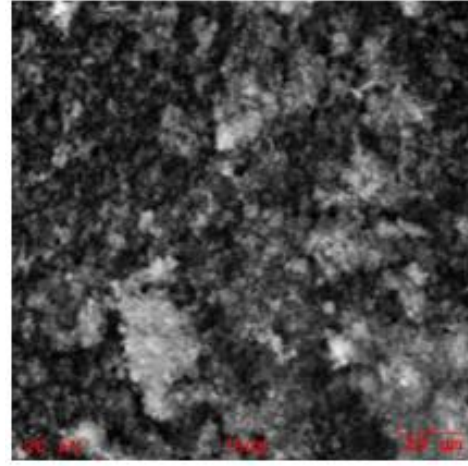
Şekil 7.10'da 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan deneyler cüruf yapıcı katkılı, sentetik cüruf katkılı, Al-Dolomit, FeSi-MgO, FeSi-Dolomit, Kalsiyum karbür-MgO ve Kalsiyum karbür-Dolomit deneylerine ait veriler bulunmaktadır. Birinci ve ikinci ısıl çiftlerden okunan en yüksek sıcaklıklar arasında verimi etkileyecek kadar büyük farklılıklar bulunmamaktadır. Birinci ısıl çift için yaklaşık 450°C civarında değer okunmuşken bu değer ikinci ısıl çift için 1370 seviyesinde olmuştur.

7.5 Karakterizasyon Sonuçları

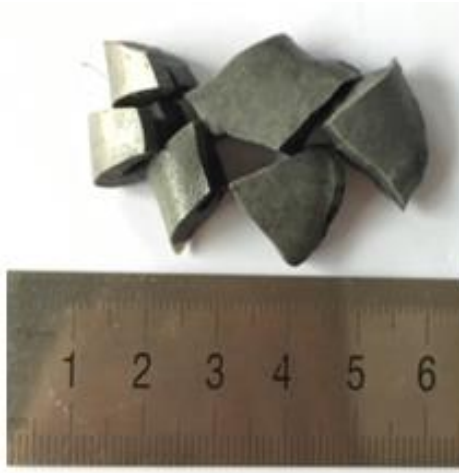
Karakterizasyon işleminde magnezyum tozlarına ve cüruflara XRD analizi yapılarak sahip oldukları fazlar tespit edilmiş, karbon tayini deneyi ile hem magnezyum tozlarının hem de cürufların karbon içerikleri belirlenmiş, AAS ile magnezyum tozlarının magnezyum miktarları saptanmış ve XRF analizi ile de cürufların kalitatif ve kantitatif analizleri yapılmıştır. Karakterizasyon işlemine tabi tutulan magnezyum tozlarının ve cürufların makro ve mikro görüntüleri Şekil 7.11'de verilmiştir.



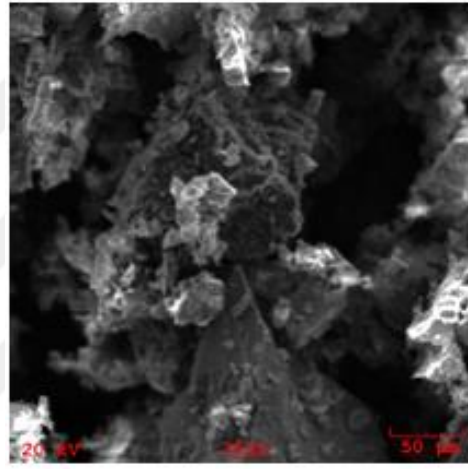
(a)



(b)



(c)



(d)

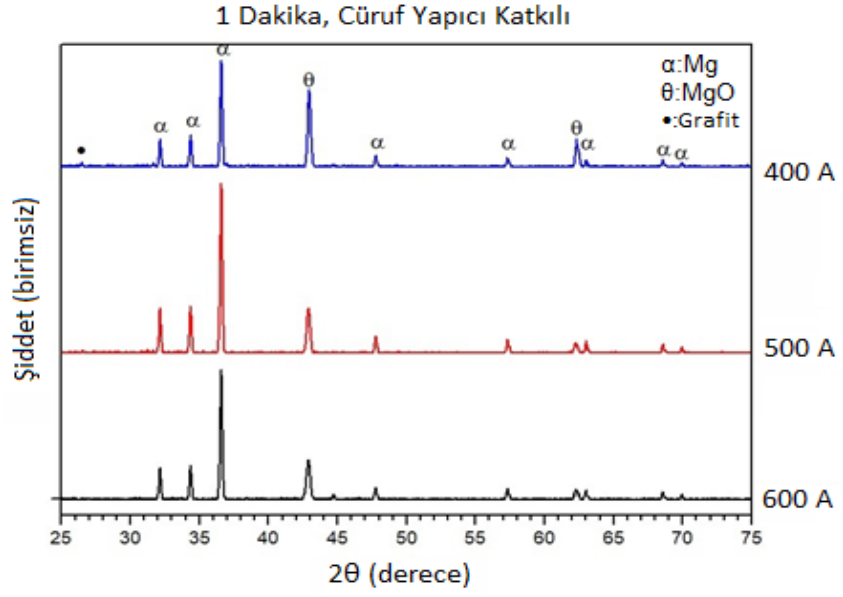
Şekil 7. 11 Magnezyum tozlarının makro (a) ve mikro (b) görüntüsü, cürufun makro (c) ve mikro (d) görüntüsü

7.5.1 XRD Analiz Sonuçları

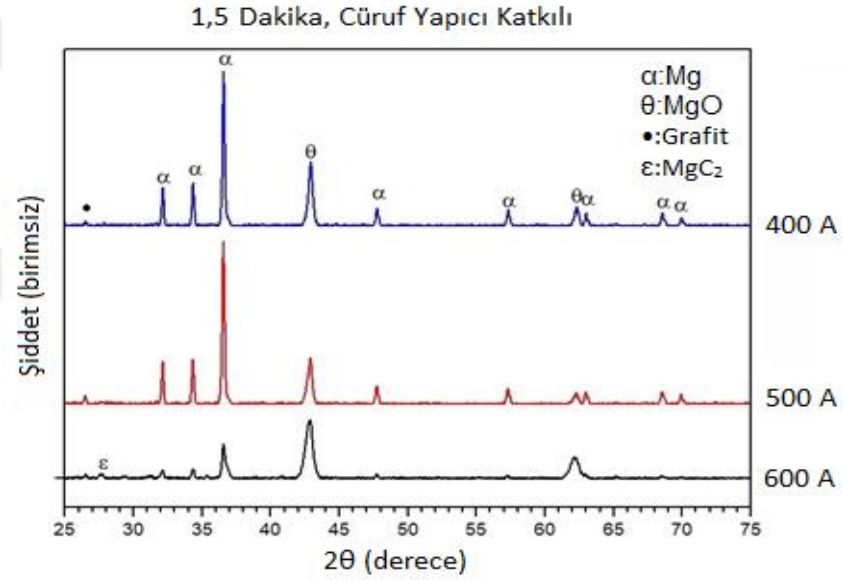
XRD analiz sonuçlarını magnezyum tozlarının ve cürufun XRD sonuçları olarak ikiye ayırmıştır.

7.5.1.1 Mg Tozlarının Analizi

Magnezyum tozlarının içerdiği fazları ve safsızlık unsurlarını belirlemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Magnezyum toz olarak üretildiği için analiz işlemi öncesinde herhangi bir kırma ve öğütme işlemine tabi tutulmamış ve ilgili grafikler Şekil 7.12'de verilmiştir.

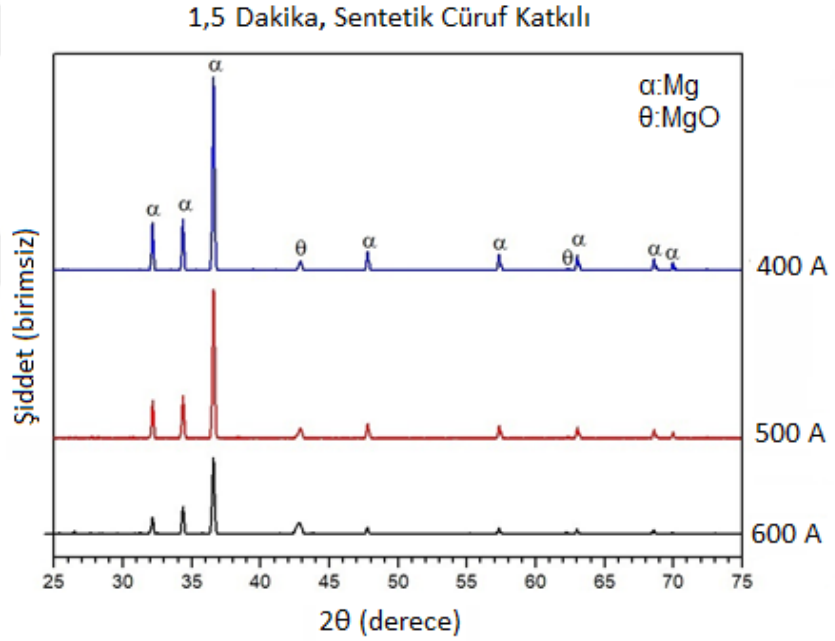
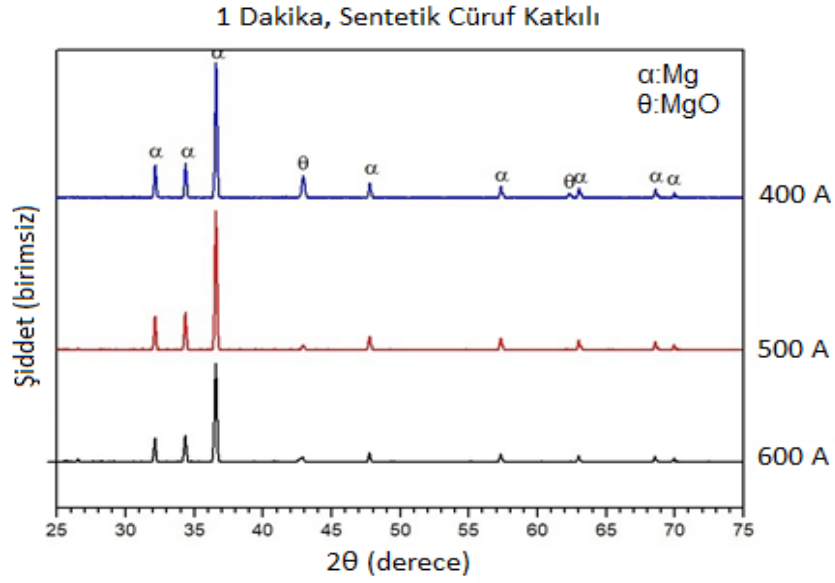


(a)

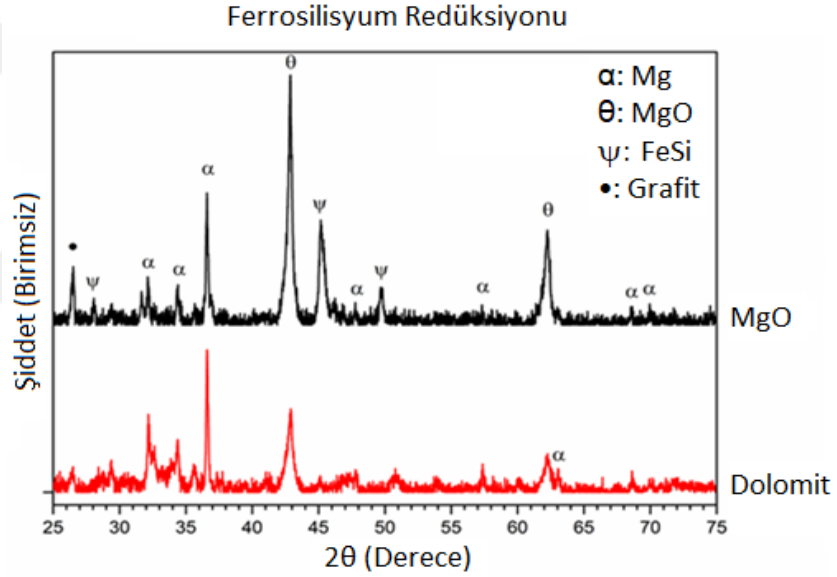
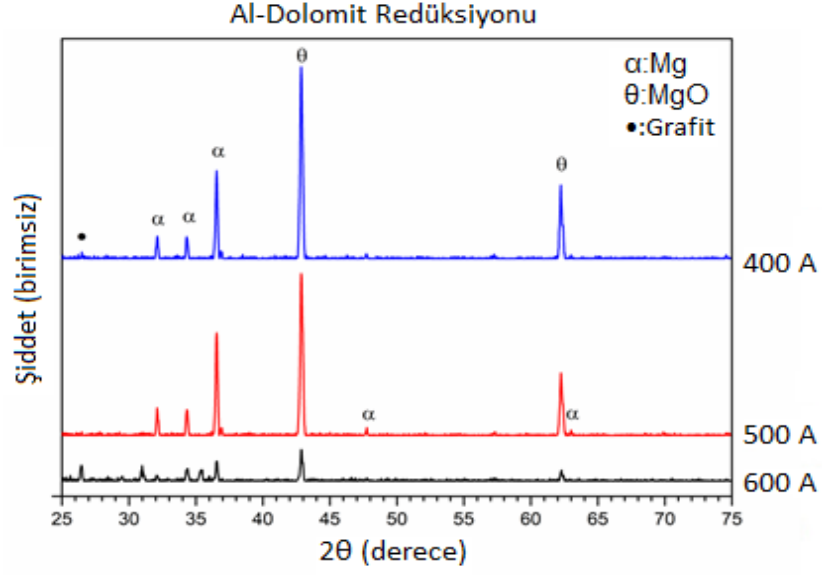


(b)

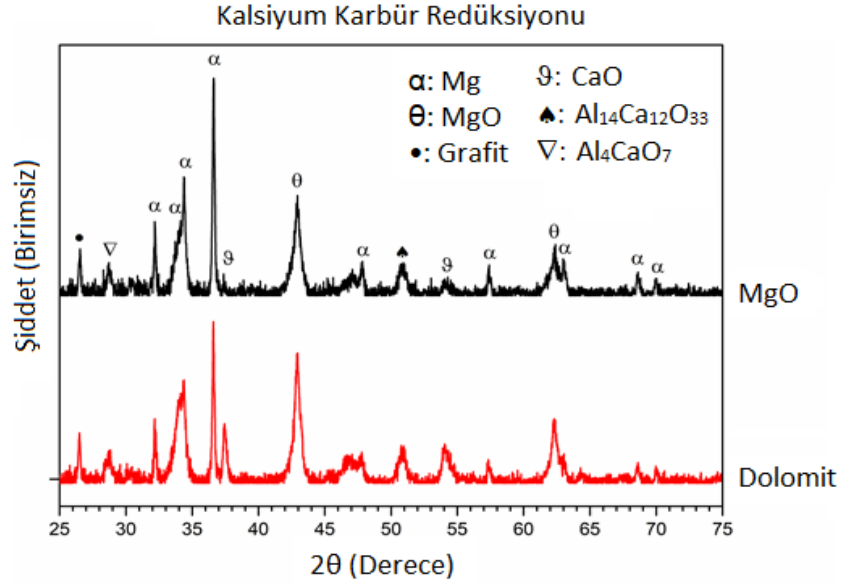
Şekil 7. 12 Magnezyum tozlarının XRD grafiği; a) Cüruf yapıcı katkı 1 dakika b) Cüruf yapıcı katkı 1,5 dakika, c) Sentetik cüruf katkı 1 dakika d) Sentetik cüruf katkı 1,5 dakika, e) Al-Dolomit redüksiyonu, f) FeSi redüksiyonu ve g) Kalsiyum karbür redüksiyonu



Şekil 7.12 Magnezyum tozlarının XRD grafiği; a) Cüruf yapıcı katkı 1 dakika b) Cüruf yapıcı katkı 1,5 dakika, c) Sentetik cüruf katkı 1 dakika d) Sentetik cüruf katkı 1,5 dakika, e) Al-Dolomit redüksiyonu, f) FeSi redüksiyonu ve g) Kalsiyum karbür redüksiyonu (Devamı)



Şekil 7.12 Magnezyum tozlarının XRD grafiği; a) Cüruf yapıcı katkı 1 dakika b) Cüruf yapıcı katkı 1,5 dakika, c) Sentetik cüruf katkı 1 dakika d) Sentetik cüruf katkı 1,5 dakika, e) Al-Dolomit redüksiyonu, f) FeSi redüksiyonu ve g) Kalsiyum karbür redüksiyonu (Devamı)



Şekil 7.12 Magnezyum tozlarının XRD grafiği; a) Cüruf yapıcı katkı 1 dakika b) Cüruf yapıcı katkı 1,5 dakika, c) Sentetik cüruf katkı 1 dakika d) Sentetik cüruf katkı 1,5 dakika, e) Al-Dolomit redüksiyonu, f) FeSi redüksiyonu ve g) Kalsiyum karbür redüksiyonu (Devamı)

Şekil 7.12’de verilen magnezyum tozlarının XRD grafiklerinden a, b, c, d, e, f ve g grafikleri sırası ile cüruf yapıcı katkı 1 dakika, cüruf yapıcı katkı 1,5 dakika, sentetik cüruf katkı 1 dakika, sentetik cüruf katkı 1,5 dakika, Al-Dolomit redüksiyonu, ferrosilisyum redüksiyonu ve kalsiyum karbür redüksiyonuna ait deneyleri göstermektedir. Grafikler incelendiğinde ilgili tozlarda α , θ , ε , \clubsuit , ∇ , ψ , ϑ ve \bullet simgeleri ile gösterilen fazlar bulunmaktadır. Bu simgelerden; α simgesi magnezyum fazını, θ simgesi MgO fazını, ε simgesi MgC_2 fazını, \clubsuit simgesi $Al_{14}Ca_{12}O_{33}$ fazını, ∇ simgesi Al_4CaO_7 fazını, ψ simgesi FeSi fazını, ϑ simgesi CaO fazını ve \bullet simgesi ise grafit fazını göstermektedir.

Saptanan fazlardan MgC_2 fazı cüruf yapıcı katkı 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan deneyde, FeSi fazı ferrosilisyum redüksiyonu deneylerinde, $Al_{14}Ca_{12}O_{33}$, Al_4CaO_7 ve CaO fazları da kalsiyum karbür redüksiyonu deneylerinde gözlemlenmiştir. Grafit fazı deneylerin hemen hemen hepsinde belirgin olarak gözlemlenirken sentetik cüruf katkı deneylerde tam olarak gözlemlenememiştir. Bu durum XRD analizlerinde karbon veya grafit fazlarının saptanmasının zor olmasından kaynaklanmaktadır. Nitekim karbon

tayini deneyinde karbon ya da grafit tozlarının tüm magnezyum ürünlerinin içinde olduğu ispatlanmıştır.

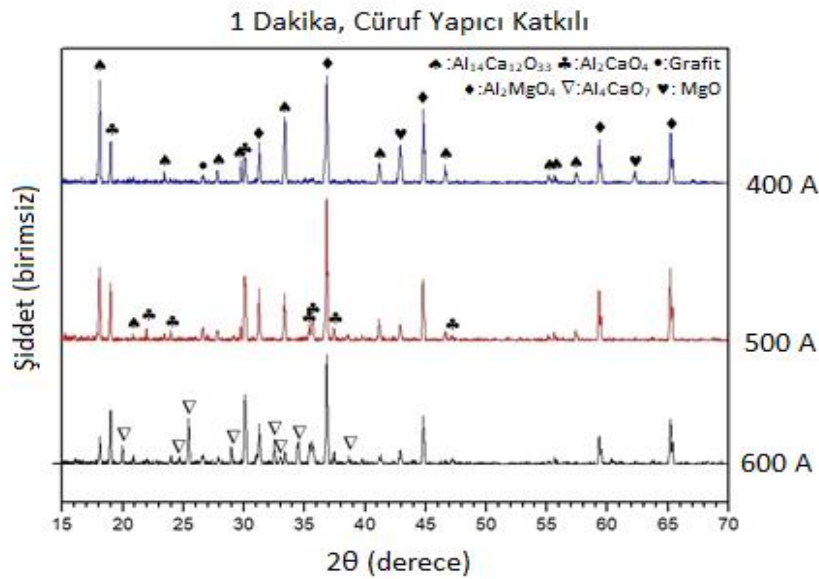
Cüruf yapıcı katkılı (a, b) ve sentetik cüruf katkılı (c, d) deneylerin tamamında baskın faz Mg fazı olarak görülürken bu fazın dışında MgO fazı da belirgin olarak bulunmuştur. MgO fazının buharlaşan magnezyumların tekrardan oksitlenmesiyle oluştuğu düşünülmektedir. Cüruf yapıcı katkılı (a, b) 1 ve 1,5 dakikalık deneylerde uygulanan başlangıç akım değeri arttıkça MgO fazının şiddeti azalmıştır. Ayrıca uygulanan akım değerleri arttıkça karbon tayini sonuçlarında görüldüğü gibi magnezyum tozlarının içerdiği karbon miktarları da artmıştır. Bundan dolayı 600 amperlik deneye ait XRD grafiklerinde beklenen fazlar kısmen saptanmıştır. Aynı durum sentetik cüruf katkılı deneylerde, Al-dolomit redüksiyonunda, ferrosilisyum redüksiyonunda ve kartpit redüksiyonunda da gözlemlenmiştir.

Sentetik cüruf katkılı (c, d) deneylerin tamamı bütün deneyler içerisinde en düşük MgO oranına sahip deneylerdir. MgO fazının şiddeti 1 dakikalık (c) deneyde uygulanan akım değeri ile azalırken 1,5 dakikalık (d) deneyde hemen hemen sabit kalmıştır. Al-dolomit redüksiyonu (e) deneylerinde baskın faz MgO fazı olurken Mg fazının şiddeti daha düşük seviyelerde kalmıştır. Uygulanan akım değeri arttıkça MgO fazının şiddeti azalmış ve Mg fazının şiddeti artmıştır. Ferrosilisyum redüksiyonuna ait (f) MgO'lu deneyde baskın faz MgO fazı olurken dolomitli deneyde Mg fazı daha baskın olmuştur. Ayrıca ferrosilisyum deneyine ait magnezyum tozlarında ark bölgesinden saçılan FeSi fazı da görülmüştür. Kalsiyum karbür redüksiyonuna (g) ait magnezyum tozlarında ise $Al_{14}Ca_{12}O_{33}$, Al_4CaO_7 ve CaO fazları saptanmıştır. Bu fazlar da ark bölgesinden saçılarak yoğunlaştırma bölgesine ulaşmıştır. Deney öncesi sisteme beslenen numunelere herhangi bir ısısal işlem uygulanmadığından saçılan tozların bileşimlerine bakıldığında CaO hariç potada reaksiyon sonucu bileşik oluşturdukları görülmektedir. Bu da tozların deneyin başlangıcında değil ilerleyen evrelerinde sıvı bir cüruf havuzu oluşmadan saçıldığını göstermektedir. Ayrıca CaO bileşiği, yüksek sıcaklık etkisiyle parçalandıktan sonra, Ca gaz fazında yoğunlaşma bölgesine ulaşıp burada tekrardan oksitlendiği için bulunuyor olması mümkündür.

Deneyler grafit potada yapıldığı için, termodinamik hesaplamalarda da (Bölüm 5) görüldüğü gibi, deney esnasında ortamda grafitin bulunmasından dolayı Al redüksiyonunda 1600°C, ferrosilisyum redüksiyonunda 1750°C, MgO ile yapılan kalsiyum karbür redüksiyonunda 1600°C ve dolomit ile yapılan kalsiyum karbür redüksiyonunda 1600°C sıcaklığından sonra CO gazının oluşumu başlamaktadır. Oluşan bu gazın, sıcaklığı yaklaşık 1750°C'nin altına düştüğünde magnezyum ile tersinir reaksiyona girerek tekrardan MgO ve karbon oluşumu gerçekleşmektedir [45–49]. Bundan dolayı magnezyum tozlarında bu fazın saptanmasının sebebinin bu olduğu düşünülmüştür.

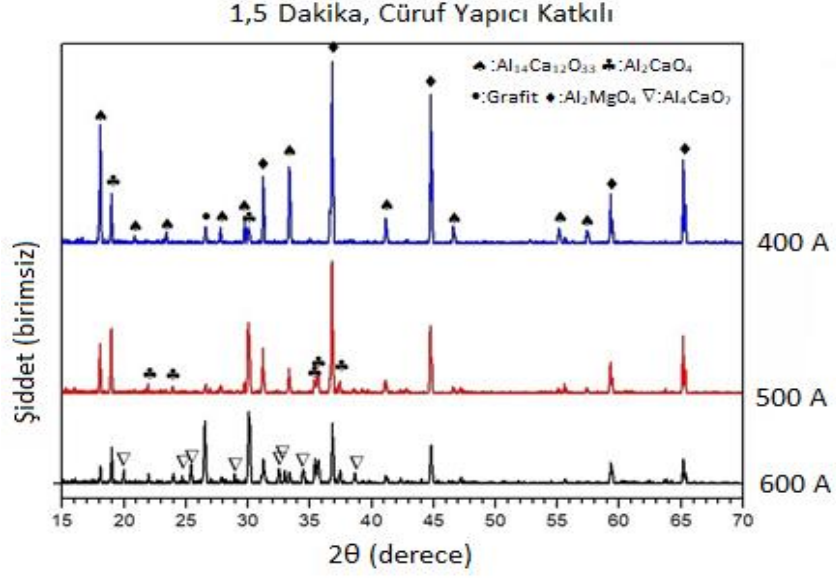
7.5.1.2 Cürufların Analizi

Deney sonunda cüruflar kütle halinde elde edilmiştir. Cüruflar kırılıp öğütülerek toz haline getirildikten sonra ihtiva ettiği element ve bileşiklerin tespiti için XRD analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 7.13'de verilmiştir.

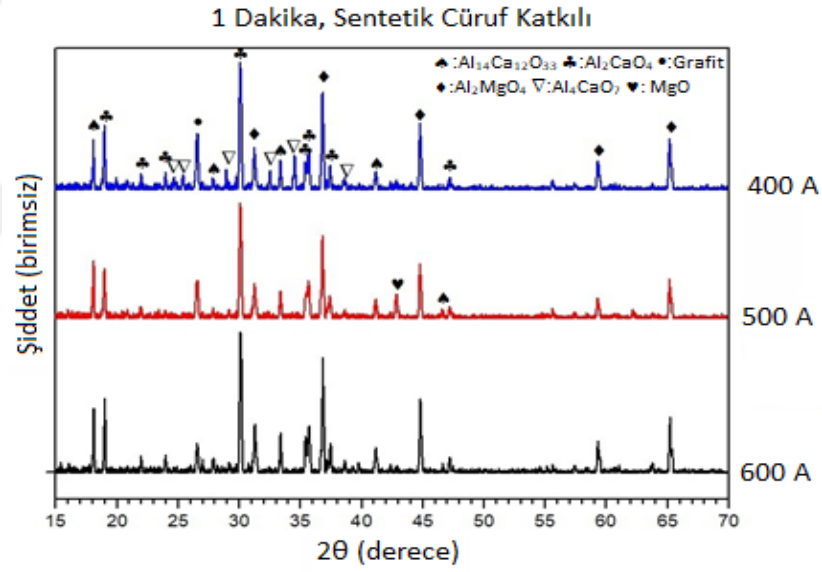


(a)

Şekil 7. 13 Cürufların XRD grafiği; a) Cüruf yapıcı katkı 1 dakika b) Cüruf yapıcı katkı 1,5 dakika, c) Sentetik cüruf katkı 1 dakika d) Sentetik cüruf katkı 1,5 dakika, e) Al-Dolomit redüksiyonu, f) FeSi redüksiyonu ve g) Kalsiyum karbür redüksiyonu

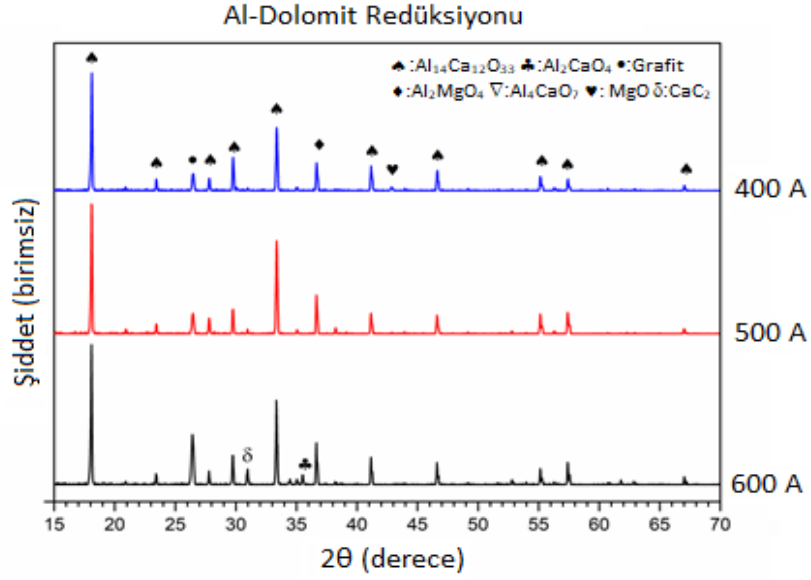
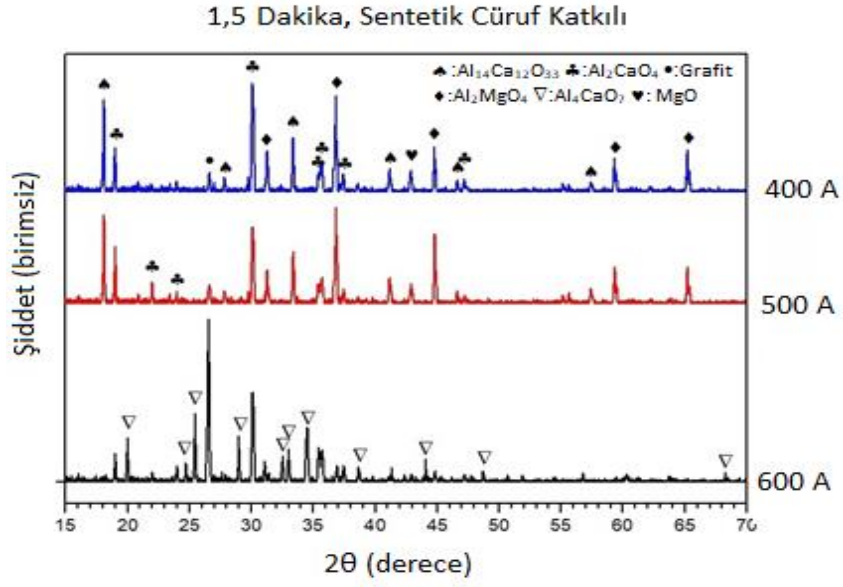


(b)

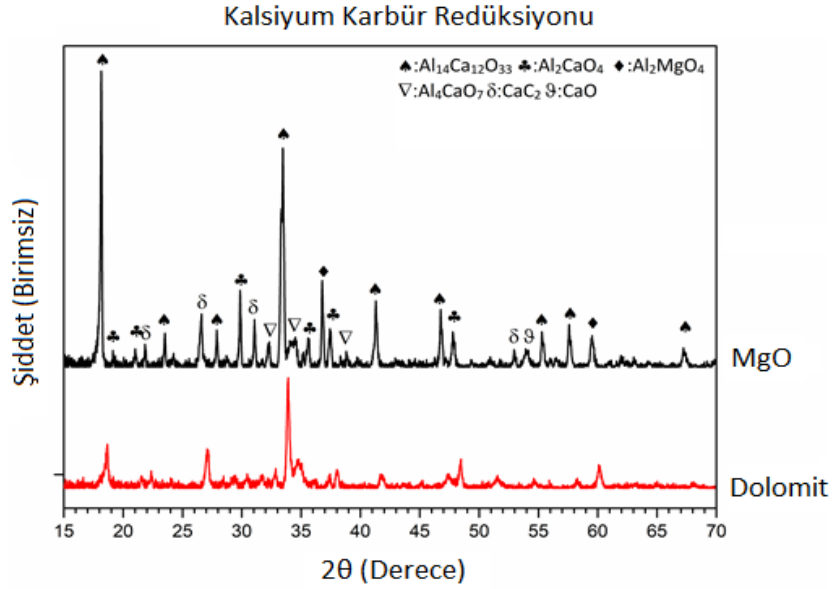
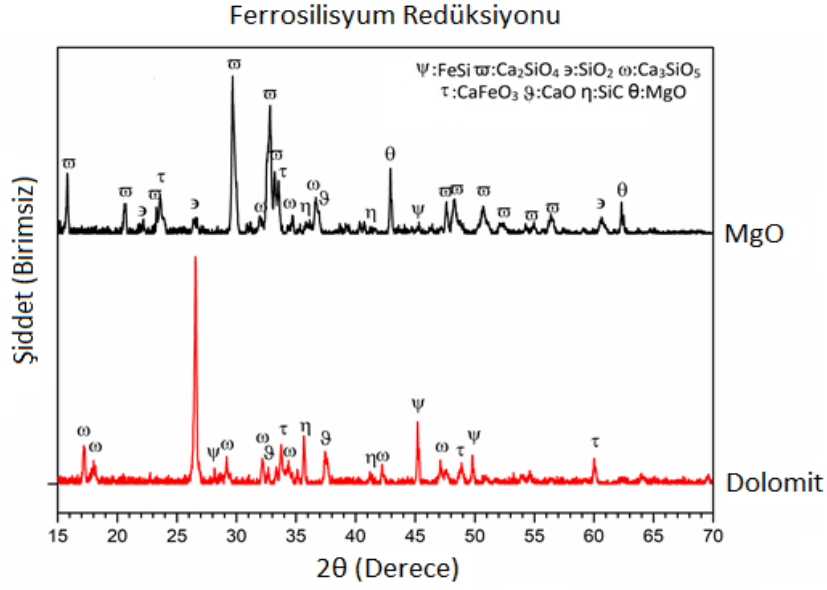


(c)

Şekil 7.13 Cürufların XRD grafiği; a) Cüruf yapıcı katkı 1 dakika b) Cüruf yapıcı katkı 1,5 dakika, c) Sentetik cüruf katkı 1 dakika d) Sentetik cüruf katkı 1,5 dakika, e) Al-Dolomit redüksiyonu, f) FeSi redüksiyonu ve g) Kalsiyum karbür redüksiyonu (Devamı)



Şekil 7.13 Cürüfların XRD grafiği; a) Cüruf yapıcı katkı 1 dakika b) Cüruf yapıcı katkı 1,5 dakika, c) Sentetik cüruf katkı 1 dakika d) Sentetik cüruf katkı 1,5 dakika, e) Al-Dolomit redüksiyonu, f) FeSi redüksiyonu ve g) Kalsiyum karbür redüksiyonu (Devamı)



Şekil 7. 13 Cürüfların XRD grafiği; a) Cüruf yapıcı katkı 1 dakika b) Cüruf yapıcı katkı 1,5 dakika, c) Sentetik cüruf katkı 1 dakika d) Sentetik cüruf katkı 1,5 dakika, e) Al-Dolomit redüksiyonu, f) FeSi redüksiyonu ve g) Kalsiyum karbür redüksiyonu (Devamı)

Şekil 7.13'de verilen cürüfların XRD analiz sonuçlarından a, b, c, d, e, f ve g grafikleri sırası ile cüruf yapıcı katkı 1 dakika, cüruf yapıcı katkı 1,5 dakika, sentetik cüruf katkı 1 dakika, sentetik cüruf katkı 1,5 dakika, Al-Dolomit, Ferrosilisyum redüksiyonu ve kalsiyum karbür redüksiyonuna ait deneylerini göstermektedir. Cürüfların içerisinde ♣, ♣, ♦, ♦, ∇, δ, ω, ε, τ, ω, ϑ, η, θ ve ψ simgeleri ile gösterilen fazlar bulunmuştur. Bu simgelerden; ♣ simgesi $Al_{14}Ca_{12}O_{33}$ fazını, ♣ simgesi Al_2CaO_4 fazını, ♦ simgesi grafit

fazını, \blacklozenge simgesi Al_2MgO_4 fazını, \heartsuit simgesi MgO fazını, ∇ simgesi Al_4CaO_7 fazını, δ simgesi CaC_2 , \wp simgesi Ca_2SiO_4 fazını, \wp simgesi SiO_2 fazını, τ simgesi CaFeO_3 fazını, ω simgesi Ca_3SiO_5 fazını, \wp simgesi CaO fazını, η simgesi SiC fazını, θ simgesi MgO fazını ve ψ simgesi de FeSi fazını göstermektedir.

Grafikler ayrı ayrı incelendiğinde; cüruf yapıcı katkılı (a, b) deney numunesinde en şiddetli pikler, Al_2MgO_4 ve $\text{Al}_{14}\text{Ca}_{12}\text{O}_{33}$ fazlarına ait bulunmuştur. Bu fazlara ek olarak MgO fazı dikkat çekmektedir. Cüruflarda bulunan MgO , Al_2MgO_4 fazları redüklenmeyen magnezyum oksitleri gösterdiği için yapıda bu fazların bulunması verimin düşük çıkmasına neden olmuştur. 1 dakikada yapılan 500 ve 600 amperlik deney numunelerinde yine en şiddetli pik Al_2MgO_4 fazına aitken bu fazların şiddeti biraz azalmış ve Al_2CaO_4 fazının şiddeti artmıştır. Deney için kullanılan enerji girdisinin artmasına bağlı olarak reaksiyona girmeyen MgO fazının reaksiyona girerek azalması bu fazın şiddetini ise bir miktar düşürmüştür. Cüruf yapıcı katkılı (a) 1 dakika ve 600 amperlik deney numunesinde diğer iki numuneden farklı olarak Al_4CaO_7 fazı görülmüştür. Cüruf yapıcı katkılı 1 ve 1,5 dakikalık deney numunelerinde benzer grafikler elde edilmiştir. En şiddetli pik yine Al_2MgO_4 fazına aitken bu pikin şiddeti 1,5 dakika ve 600 amperlik deney numunesinde en düşük seviyeye ulaşmıştır. Buda bu deneyde daha yüksek redüksiyon veriminin elde edildiğini ispatlamaktadır.

Sentetik cüruf katkılı (c, d) deney numunelerinde Al_2MgO_4 fazı yine şiddetli pikler arasında yer almasına karşın en şiddetli pik olarak Al_2CaO_4 fazı olmuştur. MgO fazı 500 ve 600 amperlik deney grafiklerinde çok az miktarda görülürken grafit fazı cüruf yapıcı katkılı deneylere oranla biraz daha baskın olduğu görülmektedir. Al_4CaO_7 fazı belirgin olarak sadece 400 amperlik deneye ait grafikte gözlemlenmiştir. Sentetik cüruf katkılı deneylerde Al_2CaO_4 fazının şiddeti nedeysen hiç azalmamıştır. Spinel (Al_2MgO_4) fazı 1,5 dakika ve 600 amperlik deneyde neredeyse tamamen kaybolmuştur. Şekil 5.2(a)'de verilen Al-MgO redüksiyonuna ait Fact Sage grafiğinde de görüldüğü gibi spinel fazı 1650°C sıcaklığında tamamen parçalanmaktadır. Bundan dolayı cüruf yapıcı katkılı (a, b), sentetik cüruf katkılı (c) 1 dakika ve 1,5 dakikalık 400 ve 500 amperlik deneye ait cüruflarda spinel fazı bulunduğu için bu deneylerde 1650°C 'nin üzerinde bir sıcaklığa çıkılmamış olduğu düşünülmektedir. Bu sıcaklıktan sonra $\text{CO}_{(g)}$ ve $\text{Ca}_{(g)}$ oluşumu

başladığı için deney sıcaklığının 1650-1700°C arasında kalması en uygun deney şartı olarak görülmüştür. Cüruf yapısında karbon bulunmasına rağmen XRD analizlerinde CaC₂ fazı saptanamamıştır. Bundan dolayı deney esnasında ya CaC₂ oluşum sıcaklığı olan 1850°C'nin üzerine çıkılamamış, çıkılsa bile bu fazdan XRD analizinde saptanamayacak kadar az miktarlarda oluşmuştur.

Dolomit ile yapılan deney (e) numunelerinde yaygın olarak Al₁₄Ca₁₂O₃₃ fazı bulunmuştur. Bu fazın dışında Al₂MgO₄ fazı, grafit fazı ve çok düşük şiddetli MgO fazı da yer almaktadır. 600 amperlik deney numunesinde düşük şiddetli Al₂CaO₄ ve CaC₂ fazları da görülmüştür. 600 amperlik deney numunesinde MgO içeren fazların düşük şiddette çıkmasından dolayı redüksiyon verimi yüksek çıkmıştır. Şekil 5.3(a)'deki Al-dolomit redüksiyonuna ait Fact Sage grafiğine bakıldığında, spinel fazı yaklaşık 1550°C'de tamamen parçalanmaktadır. Maksimum redüksiyon verime ulaşmak için bu sıcaklığın üstüne çıkılmalı hatta yaklaşık 2000°C'lik bir deney sıcaklığına ulaşılmalıdır. Ayrıca bu sıcaklıklarda CO_(g) ve Ca_(g) oluşumu da gerçekleşmektedir. Oluşan bu gazlarda magnezyum tozlarının saflığının düşmesine neden olacaktır.

Ferrosilisyum redüksiyon (f) numunelerinde Ca₂SiO₄, SiO₂, CaFeO₃, Ca₃SiO₅, CaO, SiC, MgO ve FeSi fazları bulunmuştur. MgO'lu deneyde en şiddetli pik Ca₂SiO₄ fazı olurken bu fazın şiddeti dolomitli deneyde düşük olmuştur. Dolomitli deneyde ise en şiddetli pik SiO₂ fazına aitken bu faz da MgO'lu deneyde çok düşük şiddette olmuştur. MgO'lu deney numunesinde en dikkat çekici faz MgO fazıdır. Bu faz cürufta hala redüklenmemiş magnezyum oksidin olduğunu gösterirken herhangi bir bileşikler arası bileşik de oluşturmamıştır. Bu da verim hesaplamalarında bu numunenin veriminin dolomitten daha düşük çıkacağını göstermektedir. Bunun dışında SiC fazı da dikkatleri çekmektedir. Bu faz reaksiyona girmeyen silisyumların karbonla reaksiyona girmesiyle oluşmuştur. Şekil 5.4'deki FeSi redüksiyonuna ait Fact Sage grafiğine bakıldığında, magnezyum üretiminin başlaması için redüksiyon sıcaklığı minimum 1800°C'ye ulaşmalıdır. Ürünler arasında MgO'yu bağlayacak bir bileşik olmadığı için oluşacak Mg miktarı sıcaklığın artması ile sabit kalmıştır. Deney sonuçlarında verimi düşürecek MgO içeren bileşik sadece MgO'nun kendisidir. Magnezyumun oluştuğu sıcaklıklarda yüksek miktarlarda CO_(g) ve Ca_(g) oluşumu da başlamaktadır. Faz diyagramına göre magnezyum oluşum sıcaklığında CaC₂ fazının oluşacağı görülmesine karşın XRD sonuçlarında bu faza

rastlanmamış ve karbon tayini sonuçlarında cüruflarda karbon tespit edilmiştir. Bu da karbonun cüruf bünyesinde serbest halde bulunduğunu göstermektedir.

Kalsiyum karbür redüksiyonu (g) numunelerinde $Al_{14}Ca_{12}O_{33}$, Al_2CaO_4 , Al_2MgO_4 , Al_4CaO_7 ve CaC_2 fazları görülmüştür. Bu fazlardan $Al_{14}Ca_{12}O_{33}$ fazı en şiddetli pike sahiptir. Bunun dışında MgO 'lu numunede bir miktar magnezyum oksit içeren spinel fazına rastlanmıştır. Bu faz redüksiyon veriminin dolomite göre biraz daha düşük olacağını göstermektedir. Ayrıca kalsiyum karbür redüksiyonunda diğerlerine oranla yüksek miktarda CaC_2 fazına rastlanmıştır. Cüruf bünyesinde bu fazın bulunmasının nedeni, deneylerde redükleyici olarak CaC_2 kullanılmasından dolayı reaksiyona girmeyen CaC_2 'lerden de gelmiş olma ihtimali vardır. Bunun haricinde deney esnasında kalsiyum oksidin redüklenerek metalik kalsiyumun oluşması ve daha sonra kalsiyumun karbonla reaksiyona girerek tekrardan CaC_2 oluşmasıyla da bulunuyor olabilir. Şekil 5.5-5.6'daki kalsiyum karbür redüksiyonuna ait Fact Sage grafiğine bakıldığında, magnezyum oluşumları MgO li deneyde yaklaşık $1600^{\circ}C$ 'de ve dolomitli deneyde ise $1750^{\circ}C$ 'de başlamaktadır. Bundan dolayı deneylerde bu sıcaklıkların üstüne çıkmıştır. Magnezyum oluşum sıcaklıklarına göre MgO li deneyde daha yüksek redüksiyon verimine ulaşılmalıdır. Redükleyici olarak kalsiyum karbür kullanıldığından her sıcaklıkta kalsiyum karbüre rastlanmıştır. Ancak kalsiyum karbürün miktarında $1700^{\circ}C$ 'de bir artış gözlemlenmiş ve bu sıcaklıkta $CO_{(g)}$ ve $Ca_{(g)}$ oluşumları da başlamıştır. Bu gazların oluşumu bize kalsiyum karbür miktarındaki artışın CaO 'in parçalanarak $Ca_{(g)}$ meydana geldiğini ve daha sonra karbonla birleşerek tekrardan kalsiyum karbürü oluşturduğunu göstermektedir. Bundan dolayı cürufta rastlanan kalsiyum karbür fazının bu oluşumdan meydana gelmesi muhtemeldir.

7.5.1.3 Termodinamik Analiz İncelemesiyle Deneysel Sonuçların Karşılaştırılması

Termodinamik analiz sonucu oluşması beklenen fazların deneysel sonuçlarla karşılaştırması yapılmış ve ilgili sonuçlar Çizelge 7.7'de verilmiştir.

Çizelge 7. 7 Termodinamik analiz ve deneysel sonuç karşılaştırma çizelgesi

Deney	Cüruf	Spinel	CaC _{2(k)}	C _(k)	CO _(g)	Mg _(g)	Al _(g)	Al ₂ O _(g)	Ca _(g)	Fe _(g)	SiO _(g)
Al-MgO	Var	Var	Yok	Var	Yok	Var	Yok	Yok	Yok	-	-
Al-Dolomit	Var	Var	Var	Var	Yok	Var	Yok	Yok	Yok	-	-
FeSi-MgO	Var	-	Yok	Var	Yok	Var	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
FeSi-Dolomit	Var	-	Yok	Var	Yok	Var	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
CaC ₂ -MgO	Var	-	Var	Var	Yok	Var	Yok	Yok	Yok	-	-
CaC ₂ -Dolomit	Var	-	Var	Var	Yok	Var	Yok	-	Yok	-	-

Çizelge 7.7’de termodinamik analizde saptanan fazlar ile yapılan deneylerin bir kıyaslama çizelgesi verilmiştir. Çizelgede, termodinamik analizde saptanan bir faz deney sonucunda da bulunmuş ise (var), termodinamik analizde saptanan bir faz deney sonucunda da bulunmamış ise (yok) ve ilgili faz diğer deney gurubuna ait bir faz ise (-) işareti ile gösterilmiştir. Çizelgede verilen CO_(g) ve Ca_(g) fazları deneyler esnasında oluştuğu gözlemlenmiş fakat bu fazlar gaz fazında oluştuğu için analizi yapılamamıştır.

7.5.2 Karbon Tayini Sonuçları

Karbon tayini sonuçlarında magnezyum tozlarının ve cürufların tamamının içinde karbonun bulunduğu tespit edilmiştir.

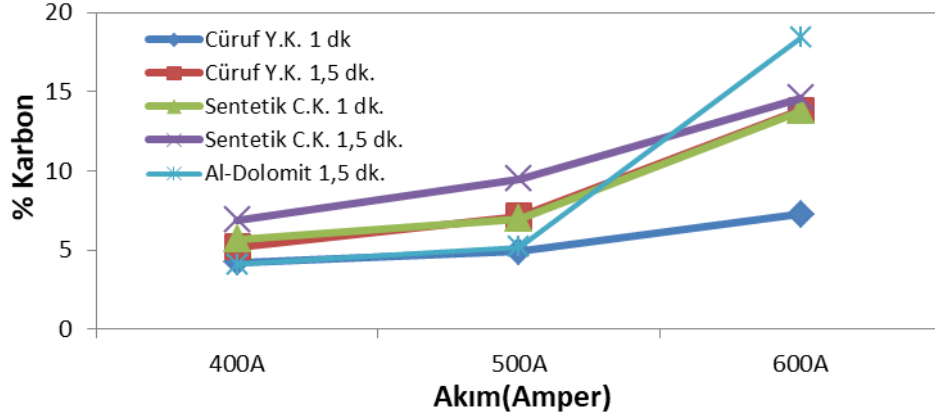
7.5.2.1 Magnezyum Tozlarının Karbon Tayini

Üretilen magnezyum tozları deney sonrasında içerdikleri karbon oranlarının belirlenmesi amacıyla karbon tayini analizine tabi tutulmuştur. Test sonuçları ile ilgili değerler Çizelge 7.8’de verilmiştir.

Çizelge 7. 8 Magnezyum tozlarının karbon içerik çizelgesi(%)

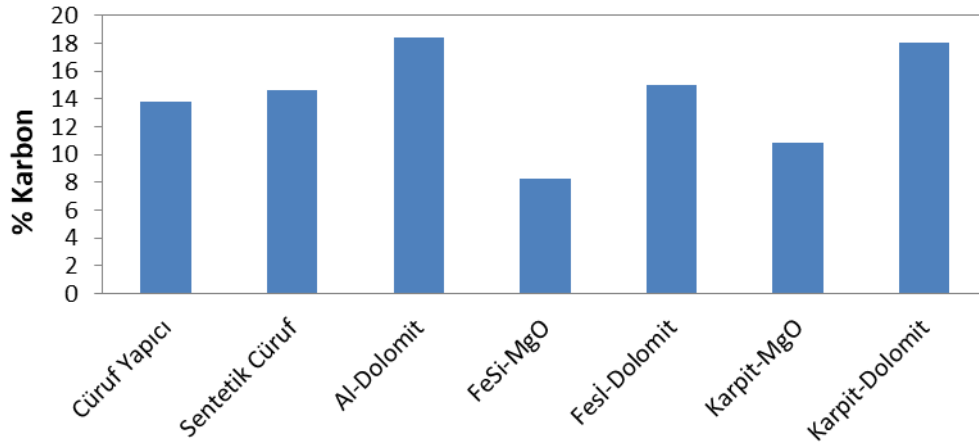
Akım (Amper)	Zaman (Dakika)	Karbon içeriği(%)						
		Cüruf Yapıcı Katkılı	Sentetik Cüruf Katkılı	Al-Dolomit	Ferrosilisyum Redüksiyonu		Kalsiyum karbür Redüksiyonu	
					MgO	Dolomit	MgO	Dolomit
400	1	4,21	5,65	-	-	-	-	-
	1,5	5,21	6,86	4,11	-	-	-	-
500	1	4,92	7,035	-	-	-	-	-
	1,5	7,16	9,53	5,21	-	-	-	-
600	1	7,28	13,81	-	-	-	-	-
	1,5	13,82	14,64	18,39	8,27	15	10,85	18,02

Çizelge 7.8'de verilen magnezyum tozlarının içerdiği karbon oranlarından cüruf yapıcı katkı, sentetik cüruf yapıcı katkı ve Al-Dolomit redüksiyonuna ait değerler Şekil 7.14'de grafik olarak da verilmiştir. Ayrıca 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan sentetik cüruf katkı, cüruf yapıcı katkı, ferrosilisyum redüksiyonu ve kalsiyum karbür redüksiyon deneylerine ait değerler ise Şekil 7.15'de karşılaştırma grafiği olarak verilmiştir.



Şekil 7. 14 Optimizasyon ve Al-Dolomit deneylerine ait magnezyum tozlarının karbon içeriği

Şekil 7.14'de görüldüğü gibi aynı deney sürelerinde uygulanan akımın artması ve sabit akım değerinde deney süresinin artması ile magnezyum tozlarının içerdiği karbon oranları artmıştır. Deney süresi veya uygulanan akım değeri arttığında sisteme verilen enerji miktarı arttığı için grafit pota ve grafit elektrot daha fazla ısıya maruz kalmış, ısı artışıyla grafitteki parçalanma oranı da artmıştır. Parçalanmış tozlar deney sisteminde saçılarak magnezyum tozlardaki karbon oranı da arttırmıştır. En yüksek karbon oranı %18,32 ile Al-dolomit redüksiyonuna ait 600 amperde yapılan deney numunesinde elde edilmiştir. En düşük karbon oranı ise %4,11 ile yine Al-dolomit redüksiyonuna ait 400 amperde yapılan deney numunesinde elde edilmiştir. Deneyler esnasında sistemde CO gazının oluşması ve bu oluşan gazların magnezyum ile tersinir reaksiyona girerek karbon ve MgO oluşturması magnezyum tozlarının karbon içermesinin diğer bir sebebi olabilir. Bu reaksiyon sonucu magnezyum tozlarının içerdiği hem karbon miktarı artmış hem de magnezyumların tekrardan MgO yapısına dönmesi ile üretilen tozların saflığı düşmüştür.



Şekil 7. 15 Ferrosilisyum redüksiyonu, kalsiyum karbür redüksiyonu, 1,5 Dakika ve 600 amperde yapılan sentetik cüruf katkılı, cüruf yapıcı katkılı ve Al-dolomit redüksiyonu deneylerine ait magnezyum tozlarının %karbon içeriği

Şekil 7.15’de verilen 1,5 Dakika ve 600 amperde yapılan ferrosilisyum redüksiyonu, kalsiyum karbür redüksiyon, Al-dolomit redüksiyonu, sentetik cüruf katkılı ve cüruf yapıcı katkılı deneylere ait magnezyum tozlarının içeriği karbon oranları yaklaşık %8-18 arasında değişkenlik göstermektedir. Bu deneylerden en fazla karbon oranına sahip deney %18,39 ile Al-Dolomit deney numunesine aittir. En düşük karbon oranına sahip deney ise %8,27 ile FeSi-MgO deney numunesinde bulunmuştur. Bu deneylerde sisteme verilen enerji girdileri ve ulaşılan maksimum sıcaklıkların birbirine yakın olmasına rağmen ölçülen karbon oranlarında değişkenlik olmuştur. Bu durum termodinamik analizde de belirtildiği gibi redüksiyon esnasında meydana gelen CaO ve C reaksiyonu ile açıklanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu yüksek miktarda CO oluşması Mg tozlarında yüksek miktarda karbon bulunmasına sebebiyet verdiği düşünülmektedir.

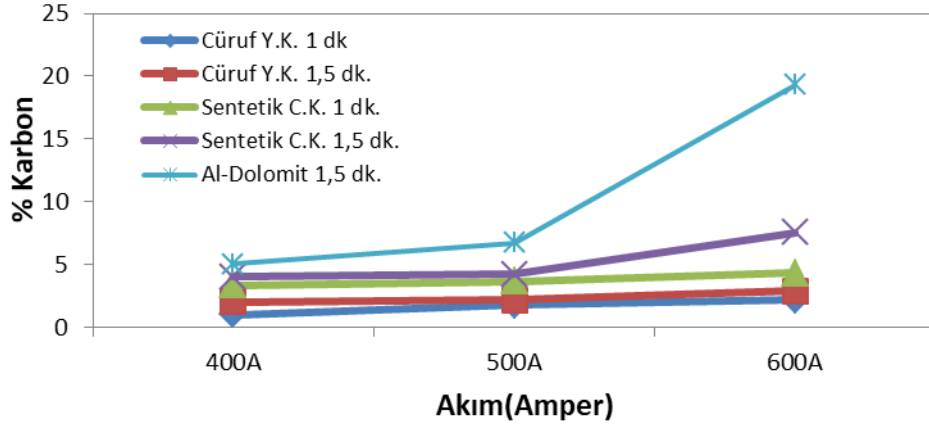
7.5.2.2 Cürufların Karbon Tayini

Deneyler sonrasında cürufların içerdikleri karbon oranlarını belirlemek amacı ile numunelere karbon tayini testi yapılmıştır. Cüruflar deney sonrasında kitle halinde elde edildiği için analiz yapılmadan önce kırma ve öğütme işlemlerine tabi tutulmuştur. Test sonuçları ile ilgili değerler Çizelge 7.9’da verilmiştir.

Çizelge 7. 9 Cürufların karbon içerik çizelgesi

Akım (Amper)	Zaman (Dakika)	Karbon içeriği(%)						
		Cüruf Yapıcı Katkılı	Sentetik Cüruf Katkılı	Al-Dolomit	Ferrosilisyum Redüksiyonu		Kalsiyum karbür Redüksiyonu	
					MgO	Dolomit	MgO	Dolomit
400	1	0,97	3,34	-	-	-	-	-
	1,5	2,01	3,99	5,04	-	-	-	-
500	1	1,78	3,67	-	-	-	-	-
	1,5	2,16	4,22	6,71	-	-	-	-
600	1	2,18	4,32	-	-	-	-	-
	1,5	2,91	7,53	19,32	3,8	16	10,82	18,12

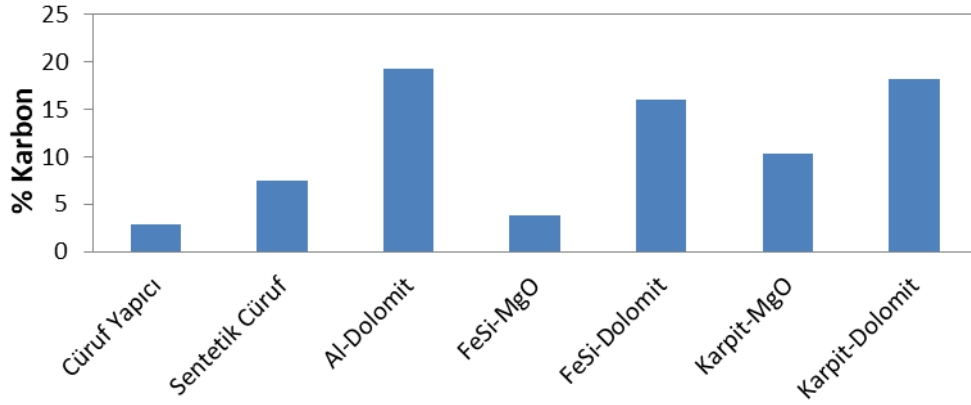
Çizelge 7.9’da verilen cüruflara ait karbon oranlarından cüruf yapıcı katkı, sentetik cüruf katkı ve Al-Dolomit redüksiyonuna ait değerler Şekil 7.16’da, 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan ferrosilisyum redüksiyonu, kalsiyum karbür redüksiyon, Al-dolomit redüksiyonu, sentetik cüruf katkı ve cüruf yapıcı katkı deneylerine ait değerler Şekil 7.17’de karşılaştırma grafiği olarak verilmiştir.



Şekil 7. 16 Cüruf yapıcı katkı, sentetik cüruf katkı ve Al-Dolomit redüksiyonu deneylerine ait cürufların karbon içeriği

Şekil 7.16’da görüldüğü gibi optimizasyon deneylerinden ve Al-Dolomit redüksiyonuna ait deneylerden elde edilen cürufların içerdiği karbon miktarları sabit deney süresinde akımın artması ile artmıştır. Aynı akım değerlerinde yapılan deneylerde deney süresi arttıkça da karbon içeriğinde artış görülmüştür. Grafikte en dikkat çeken nokta Al-

Dolomitli redüksiyonuna ait deney numunesinde %19,32 gibi çok yüksek oranda karbon çıkması olmuştur. En düşük karbon oranına sahip cüruf %2,91 ile Al-MgO redüksiyonuna ait cüruf yapıcı katkı 1 dakika ve 400 amperde yapılan deneyde elde edilmiştir. Deneyler esnasında sistemde bulunan CaO parçalanarak Ca ve CO gazı oluşmakta ve bu oluşan kalsiyumlar karbonu bağlayarak cürufların içerdiği karbon miktarını arttırmaktadır.



Şekil 7. 17 Ferrosilisyum redüksiyonu, kalsiyum karbür redüksiyonu, 1,5 Dakika ve 600 amperde yapılan sentetik cüruf katkı, cüruf yapıcı katkı ve Al-dolomit redüksiyonu deneylerine ait cürufların % karbon içeriği

Şekil 7.17'de 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan deneylere ait cürufların karbon içeriği verilmiştir. Grafik incelendiğinde cürufların yaklaşık %3-19 arasında değişen karbon oranlarına sahip oldukları görülmektedir. Bu deneylerden en fazla karbon oranına sahip cüruf %19,32 ile Al-Dolomit deney numunesi iken, en düşük karbon oranına sahip numune ise %2,91 ile cüruf yapıcı katkı deneyine ait bulunmuştur.

7.5.3 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Analiz Sonuçları

Üretilen magnezyum tozların içerdiği Mg miktarını belirlemek için çözeltiliye alınan tozların AAS cihazında analizleri yapılmış ve sonuçlar Çizelge 7.10'da verilmiştir.

Çizelge 7. 10 Magnezyum tozlarının % Mg içeriği

Akım (Amper)	Zaman (Dakika)	Magnezyum içeriği(%)						
		Cüruf Yapıcı Katkılı	Sentetik Cüruf Katkılı	Al- Dolomit	Ferrosilisyum Redüksiyonu		Kalsiyum karbür Redüksiyonu	
					MgO	Dolomit	MgO	Dolomit
400	1	82,22	90,77	-	-	-	-	-
	1,5	89,76	91,40	70,00	-	-	-	-
500	1	86,74	85,12	-	-	-	-	-
	1,5	86,70	91,92	72,06	-	-	-	-
600	1	87,22	88,98	-	-	-	-	-
	1,5	69,72	83,88	69,46	59,54	71,28	72,77	63,14

Çizelge 7.10'da magnezyum tozlarının AAS sonuçlarına göre hesaplanan % magnezyum içeriği verilmiştir. Al-Dolomit, ferrosilisyum redüksiyonu ve kalsiyum karbür redüksiyonu karşılaştırma deneyleri kapsamında yapıldığından çizelgede bu deneylerle ilgili Al-Dolomit redüksiyonuna ait 1 dakikalık deneyler, ferrosilisyum ve kalsiyum karbür redüksiyonuna ait 400, 500 amperde yapılan 1 ve 1,5 dakikalık deneylerle 600 amperde yapılan 1 dakikalık deneyler bulunmamaktadır. Çizelgede de görüldüğü gibi maksimum magnezyum oranı %91,92 ile sentetik cüruf katkılı 1,5 dakika ve 500 amperde yapılan numunede elde edilirken minimum magnezyum oranı da 59,54 ile ferrosilisyum redüksiyonuna ait MgO ile yapılan deneyde elde edilmiştir. Çizelgede verilen bu % Mg içeriğini magnezyum tozların içerdiği karbon oranları etkilediği için sonuçlar arasında bir lineerlik yoktur. Deney süresi ya da uygulanan akım değeri arttıkça % Mg oranının artması gibi bir durum söz konusu değildir. Tozların içerdiği karbon oranı arttıkça ve XRD analizlerinde görüldüğü gibi tekrardan oksitlenen Mg miktarı arttıkça AAS cihazında ölçülen % Mg oranı azalmıştır. AAS cihazında okunan ve % olarak hesaplanan bu değerler geri kazanım verimi hesabında kullanılmıştır.

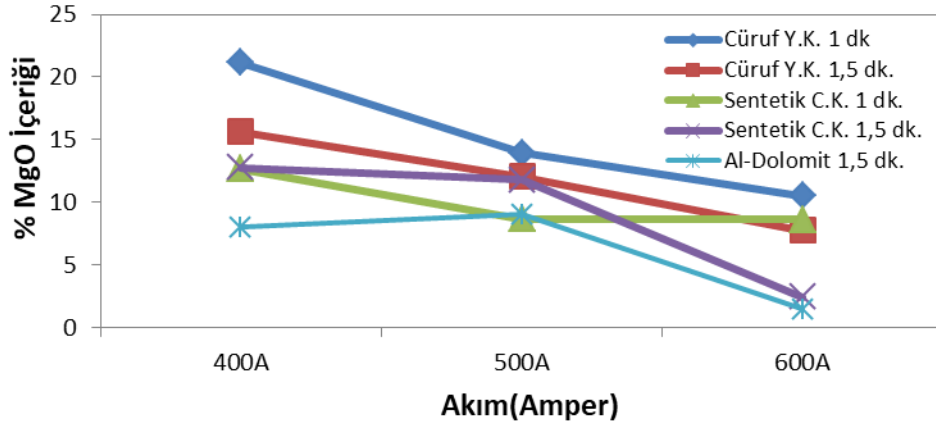
7.5.4 XRF Analiz Sonuçları

Deneylemler sonrasında elde edilen cürüfların kimyasal bileşimleri ve bu bileşimlerin % oranları belirlemek amacı ile cürüflara XRF analizi yapılmış ve sonuçlar Çizelge 7.11’de verilmiştir.

Çizelge 7. 11 Cürüfların kimyasal içerik çizelgesi

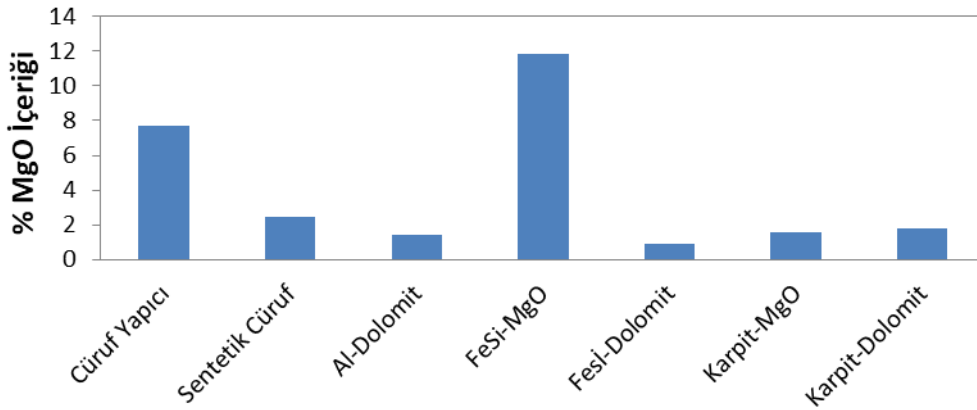
Deneylemler/Bileşen		MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	C
Cüruf Yapıcı Katkılı 1 dk.	400 A	21,14	58,8	0,24	0,73	18,12	0,97
	500 A	13,95	63,93	0,23	1,55	18,56	1,78
	600 A	10,51	69,01	0,16	1,02	17,12	2,18
Cüruf Yapıcı Katkılı 1,5 dk.	400 A	15,63	62,86	0,14	2,02	17,34	2,01
	500 A	12,02	65,34	0,22	1,5	18,76	2,16
	600 A	7,76	68,24	0,28	1,62	19,19	2,91
Sentetik Cüruf Katkılı 1 dk.	400 A	12,67	61,58	0,12	2,09	20,2	3,34
	500 A	8,65	64,40	0,18	1,5	21,6	3,67
	600 A	8,63	63,88	0,17	1,08	21,92	4,32
Sentetik Cüruf Katkılı 1,5 dk.	400 A	12,77	59,23	0,23	1,42	22,36	3,99
	500 A	11,53	60,28	0,16	2,15	21,66	4,22
	600 A	2,45	66,87	0,38	1,53	21,24	7,53
Al-Dolomit Redüksiyonu 1,5 dk.	400 A	7,68	46,56	0,17	0,75	39,8	5,04
	500 A	9,03	52,86	0,18	0,42	37,51	6,71
	600 A	1,46	55,8	0,21	0,29	42,24	19,32
Ferrosilisyum Redüksiyonu	MgO	11,86	0,83	2,52	37,69	43,3	3,8
	Dolomit	0,88	0,71	2,47	53,31	26,63	16
Kalsiyum karbür Redüksiyonu	MgO	1,57	37,6	1,06	0,49	48,46	10,82
	Dolomit	1,82	34,44	0,29	0,54	44,79	18,12

Çizelge 7.11’de verilen cürüfların kimyasal içerik çizelgesinde cürüflara ait MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, CaO ve karbon miktarları bulunmaktadır. Çizelgede verilen cüruf yapıcı katkı, sentetik cüruf katkı ve Al-Dolomit redüksiyonuna ait MgO miktarları Şekil 7.18’de, 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan ferrosilisyum redüksiyonu, kalsiyum karbür redüksiyonu, Al-dolomit redüksiyonu, sentetik cüruf katkı ve cüruf yapıcı katkı deneylemlerine ait MgO miktarları ise Şekil 7.19’de karşılaştırma grafiği olarak verilmiştir.



Şekil 7. 18 Cüruf yapıcı katkı, sentetik cüruf katkı ve Al-Dolomit redüksiyonu deneylerine ait cürufların % MgO içeriği

Şekil 7.18’de görüldüğü gibi, deneylerde uygulanan akımın artması sisteme verilen enerji girdisi arttığından cüruflarda bulunan redüklenmemiş MgO oranları da azalmıştır. Aynı akım değerlerinde yapılan deneylerde deney süresi arttığında sisteme verilen enerji miktarı arttığı için MgO içeriği yine azalmıştır. Grafikte de görüldüğü gibi en düşük MgO içeriğine sahip cüruf %1,46 değer ile 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan Al-dolomit redüksiyonuna ait deneyde elde edilirken en yüksek MgO içeriği %21,14 ile 1 dakika ve 400 amperde yapılan cüruf yapıcı katkı deneyde elde edilmiştir.



Şekil 7. 19 Ferrosilisyum redüksiyonu, kalsiyum karpür redüksiyonu, 1,5 Dakika ve 600 amperde yapılan sentetik cüruf katkı, cüruf yapıcı katkı ve Al-dolomit redüksiyonu deneylerine ait cürufların % MgO içeriği

Şekil 7.19’da 1,5 Dakika ve 600 amperde yapılan deneylerine ait cürufların MgO içeriği grafik olarak verilmiştir. Grafik incelendiğinde cürufların yaklaşık %0,88-11,86 arasında değişen MgO oranlarına sahip oldukları görülmektedir. Bu deneylerden en fazla MgO oranına sahip cüruf FeSi-MgO redüksiyonunda elde edilirken en düşük MgO oranına

sahip cüruf ise FeSi- Al-Dolomit redüksiyonunda elde edilmiştir. Cüruflardaki bu MgO içeriği redüksiyon verimi hesabında kullanıldığı için genel olarak bu değer ne kadar düşük ise redüksiyon verimi o kadar yüksek çıkacak demektir.

7.5.5 Verim Hesaplamaları

Yapılan deneylerle ilgili redüksiyon veriminin ve geri kazanım veriminin belirlenmesi için hesaplamalar yapılmıştır. Redüksiyon verimi için kullanılan bilgiler Çizelge 7.12'de verilmiştir.

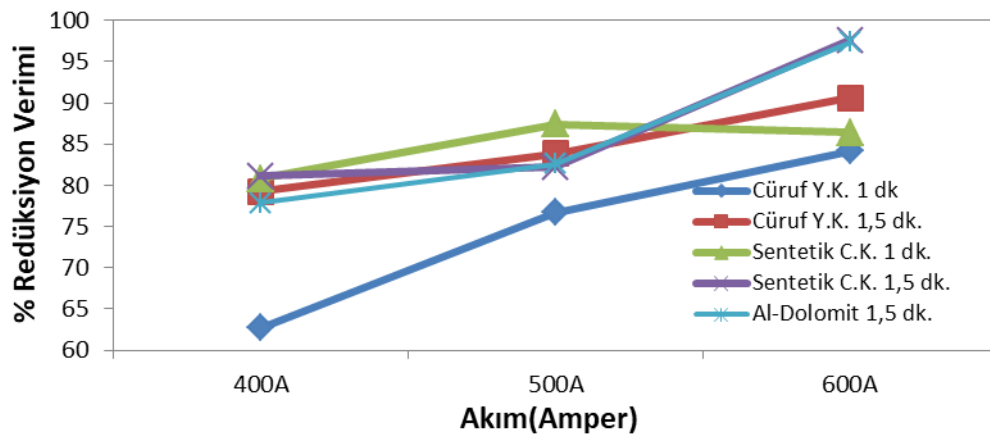
Çizelge 7. 12 Redüksiyon verimi hesap çizelgesi

Deney		Başlangıç Malzeme Miktarı (g)	Başlangıç MgO Miktarı (g)	Cüruf Miktarı (g)	Cüruftaki MgO Miktarı (%)	Redüksiyon Verimi (%)
Cüruf Yapıcı Katkılı 1 dk.	400 A	32,15	13,83	24,42	21,14	62,68
	500 A	31,91	13,73	22,94	13,95	76,69
	600 A	31,47	13,54	20,41	10,51	84,16
Cüruf Yapıcı Katkılı 1,5 dk.	400 A	32,75	14,09	18,69	15,63	79,27
	500 A	32,83	14,13	18,97	12,02	83,86
	600 A	33,14	14,26	17,30	7,76	90,59
Sentetik Cüruf Katkılı 1 dk.	400 A	33,70	14,50	21,98	12,67	80,80
	500 A	33,58	14,45	21,01	8,65	87,42
	600 A	33,42	14,38	22,72	8,63	86,37
Sentetik Cüruf Katkılı 1,5 dk.	400 A	33,28	14,32	21,18	12,77	81,11
	500 A	33,53	14,43	22,27	11,53	82,20
	600 A	33,82	14,55	14,43	2,45	97,57
Al-Dolomit Redüksiyonu 1,5 dk.	400 A	32,52	8,37	24,11	7,68	77,87
	500 A	32,98	8,48	16,38	9,03	82,57
	600 A	33,00	8,49	15,41	1,46	97,35
Ferrosilisyum Redüksiyonu	MgO	33,47	11,13	18,89	11,86	80,83
	Dolomit	34,01	11,31	18,79	0,88	98,17
Kalsiyum karbür Redüksiyonu	MgO	34,04	10,30	13,22	1,57	97,82
	Dolomit	34,78	6,78	14,57	1,82	95,75

Çizelge 7.12’de verim hesabında kullanılan redüksiyon öncesi başlangıç malzeme miktarı, başlangıç malzemesinin içerdiği MgO miktarı, deney sonrası elde edilen cüruf miktarı, cürufun MgO içerik yüzdesi ve bu bilgilerle hesaplanan % redüksiyon verimi bulunmaktadır. Redüksiyon verimi hesaplamaları için aşağıda verilen (7.1) bağıntısı kullanılmıştır.

$$\text{Redüksiyon Verimi \%} = \left\{ \frac{[(\text{MgO}_0) - (\text{MgO}_1\% \times W_1)]}{(\text{MgO}_0)} \right\} \times 100 \quad (7.1)$$

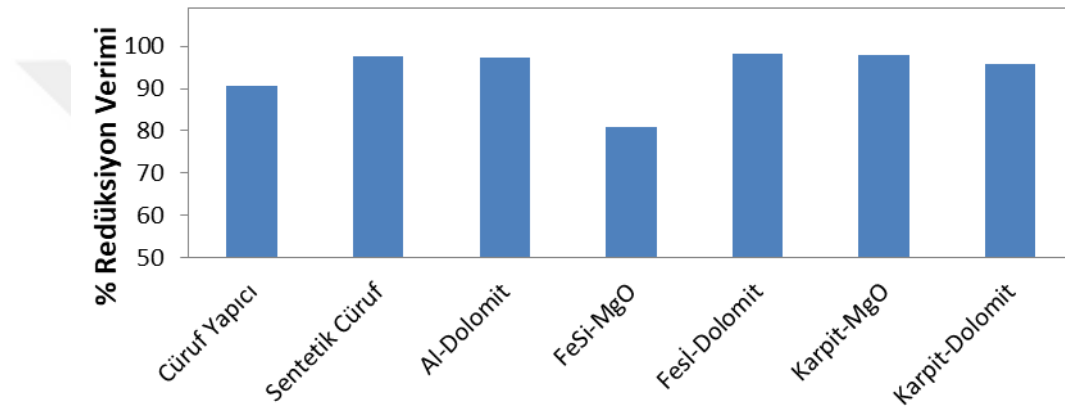
Magnezyum redüksiyon veriminin hesaplandığı bu formülde, MgO_0 başlangıçta beslenen MgO miktarını, W_1 cürufun ağırlığını ve $\text{MgO}_1\%$ cüruftaki magnezyum oksitin ağırlık yüzdesini göstermektedir. Kullanılan hammadde dolomit ise eğer MgO miktarı, $\text{MgO}_0 = (\text{MgO}\% \times W_0)$ bağıntısı ile hesaplanmıştır. Buradaki W_0 şarja giren dolomitin ağırlığını, $\text{MgO}\%$ dolomitteki magnezyum oksitin ağırlık yüzdesini ifade etmektedir. Çizelgede verilen redüksiyon verimlerinden cüruf yapıcı katkılı, sentetik cüruf katkılı ve Al-dolomit redüksiyonuna ait sonuçlar Şekil 7.20’de ve 1,5 dakika 600 amperde yapılan ferrosilisyum redüksiyonu, kalsiyum karbür redüksiyonu, Al-dolomit redüksiyonu, sentetik cüruf katkılı ve cüruf yapıcı katkılı deneylerine ait redüksiyon verim sonuçları ise Şekil 7.21’de karşılaştırma grafiği olarak verilmiştir.



Şekil 7. 20 Cüruf yapıcı katkılı, sentetik cüruf katkılı ve Al-Dolomit redüksiyonu deneylerine ait % Redüksiyon verimi

Şekil 7.20’de görüldüğü gibi uygulanan akımın artması ile sisteme verilen enerji miktarı arttığı için redüksiyon verimi de artmıştır. En düşük redüksiyon verimleri 400 amperde elde edilirken en yüksek verimler genel olarak 600 amperde elde edilmiştir. İstisnai olarak sentetik cüruf katkılı 1 dakika ve 500 amperlik deneye ait redüksiyon verimi 1

1 dakika ve 600 amperde yapılan deneyden daha yüksek çıkmıştır. Aynı akım değerlerinde yapılan aynı grup deneylerde deney süresi arttıkça da redüksiyon verimi artmıştır. En düşük redüksiyon verimi %62,68 ile 1 dakika ve 400 amperde yapılan cüruf yapıcı katkılı deneyde, en yüksek redüksiyon verimi ise %97,35 ile 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan Al-Dolomit redüksiyonunda elde edilmiştir. Redüksiyon verimleri bakımından cüruf yapıcı katkılı, sentetik cüruf katkılı ve Al-Dolomit redüksiyonu deneyleri karşılaştırıldığında verimi en yüksek deney Al-Dolomit redüksiyonunda bulunmuştur. Karşılaştırma deneylerine ait karşılaştırma grafiği ise Şekil 7.21’de verilmiştir.



Şekil 7. 21 Ferrosilisyum redüksiyonu, kalsiyum karbür redüksiyonu, 1,5 Dakika ve 600 amperde yapılan sentetik cüruf katkılı, cüruf yapıcı katkılı ve Al-dolomit redüksiyonu deneylerine ait % Redüksiyon verimi

Şekil 7.21’de karşılaştırma deneylerine ait redüksiyon verimleri grafiksel olarak gösterilmiştir. Bu grafikte redükleyici çeşitleri ve redükleyici çeşidine bağlı olarak kullanılan hammaddeler karşılaştırılmıştır. Grafik incelendiğinde en düşük redüksiyon verimi %80,83 ile FeSi-MgO deneyinde ve en yüksek redüksiyon verimi %98,17 ile FeSi-dolomit deneyinde elde edilmiştir. Sadece redüksiyon verimleri bakımından bir kıyaslama yapmak gerekirse tasarlanan bu deney sisteminde FeSi-Dolomit deneyi en verimli deney olarak bulunmuştur. Fact Sage diyagramlarına göre de maksimum Mg redüksiyonuna ulaşmak için çıkılması gereken en düşük sıcaklık değeri FeSi redüksiyonuna ait olduğu için en yüksek redüksiyon verimine FeSi redüksiyonunda ulaşılacağı görülmektedir.

Deney sisteminde redüksiyon veriminin yanında geri kazanım verimi de kıyaslama yapabilmek için önemli bir parametredir. Geri kazanım verimini hesaplamak için atomik

absorbsiyon analiz sonuçlarından faydalanılmış ve verim hesabı için kullanılan bilgiler Çizelge 7.13’de verilmiştir.

Çizelge 7. 13 Geri kazanım verimi hesap çizelgesi

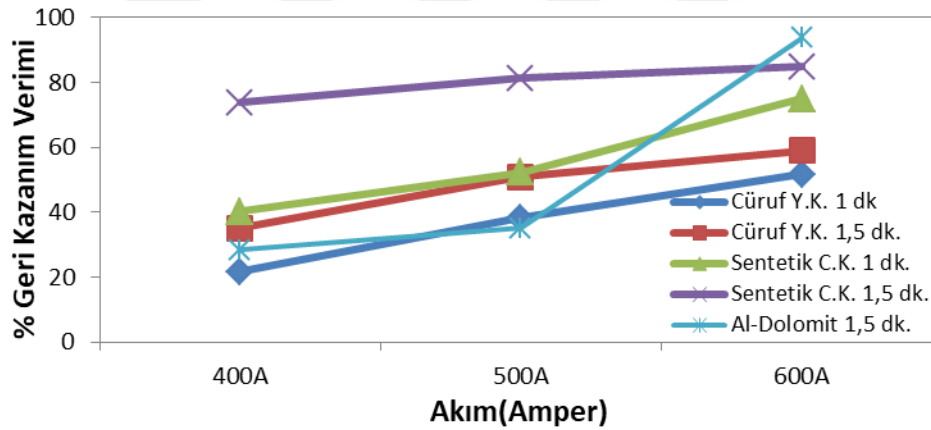
Deney		Başlangıç Mg Miktarı (g)	Ürün Ağırlığı (g)	Ürünün Mg İçeriği (%)	Geri Kazanım Verimi (%)
Cüruf Yapıcı Katkılı 1 dk.	400 A	8,34	2,19	82,22	21,59
	500 A	8,28	3,53	89,76	38,27
	600 A	8,17	4,86	86,74	51,60
Cüruf Yapıcı Katkılı 1,5 dk.	400 A	8,50	3,43	86,70	34,99
	500 A	8,52	4,96	87,22	50,78
	600 A	8,60	7,26	69,72	58,86
Sentetik Cüruf Katkılı 1 dk.	400 A	8,74	3,87	90,77	40,19
	500 A	8,71	4,97	91,40	52,15
	600 A	8,67	7,63	85,12	74,91
Sentetik Cüruf Katkılı 1,5 dk.	400 A	8,64	6,94	91,92	73,83
	500 A	8,70	7,95	88,98	81,31
	600 A	8,78	8,88	83,88	84,84
Al-Dolomit Redüksiyonu 1,5 dk.	400 A	5,05	2,04	70,00	28,28
	500 A	5,12	2,49	72,06	35,04
	600 A	5,12	6,91	69,46	93,75
Ferrosilisyum Redüksiyonu	MgO	6,71	6,44	59,54	57,14
	Dolomit	6,82	8,74	71,28	91,35
Kalsiyum Karbür Redüksiyonu	MgO	6,21	6,83	72,77	80,04
	Dolomit	4,09	5,59	63,14	86,29

Çizelge 7.13’de geri kazanım verim hesabında kullanılan başlangıç MgO miktarından hesaplanan başlangıç Mg miktarı, redüksiyon sonrası elde edilen ürün ağırlığı, atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçülen ürünün % magnezyum içeriği ve bu bilgilerle hesaplanan % geri kazanım verimi bulunmaktadır. Çizelgede verilen ürün ağırlıkları,

geri kazanılan magnezyumların yanı sıra safsızlıklar ve ihtiva ettiği karbon miktarlarını da içermektedir. Bu sebepten dolayı redüksiyon verimim yüksek olduğu deneylerde ürün ağırlıkları başlangıç magnezyum miktarından fazla çıkmıştır. Geri kazanım verimi hesaplamaları için aşağıda verilen (7.2) bağıntısı kullanılmıştır.

$$\text{Geri Kazanım Verimi \%} = \left\{ \frac{\text{Mg}_1 \times A_1 \%}{\text{Mg}_0} \right\} \times 100 \quad (7.2)$$

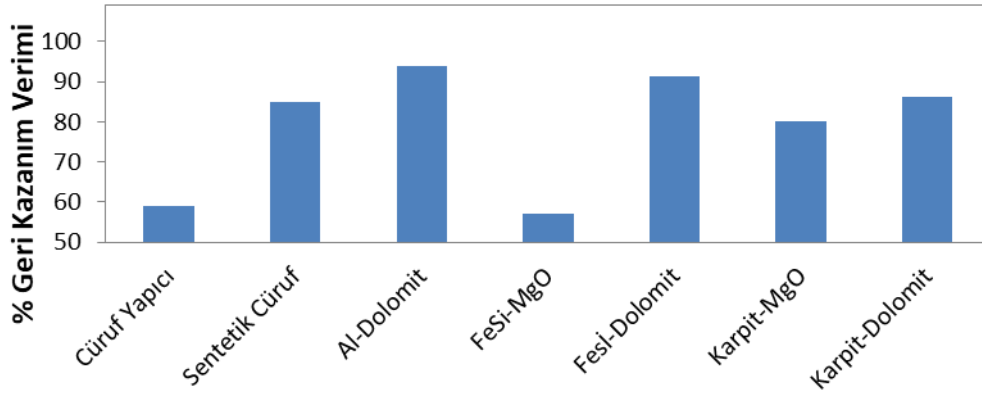
Magnezyum geri kazanım veriminin hesaplandığı bu formülde, Mg_0 başlangıçta beslenen Mg miktarını, A_1 atomik absorpsiyon spektrometresinde okunan % Mg miktarını ve Mg_1 üretim sonrası ele edilen toz miktarını göstermektedir. Çizelgede verilen cüruf yapıcı katkı, sentetik cüruf katkı ve Al-dolomit redüksiyonuna ait sonuçlar Şekil 7.22'de, 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan ferrosilisyum redüksiyonu, kalsiyum karbür redüksiyonu, Al-dolomit redüksiyonu, sentetik cüruf katkı ve cüruf yapıcı katkı deneylerine ait redüksiyon verim sonuçları ise Şekil 7.23'de karşılaştırma grafiği olarak verilmiştir.



Şekil 7. 22 Cüruf yapıcı katkı, sentetik cüruf katkı ve Al-Dolomit redüksiyonu deneylerine ait % Geri kazanım verimi

Şekil 7.22'de verilen % geri kazanım verim grafiğinde görüldüğü gibi, uygulanan akımın artması ile geri kazanım verimi de artmıştır. En düşük geri kazanım verimleri 400 amperde elde edilirken en yüksek geri kazanım verimleri 600 amperde elde edilmiştir. Aynı akım değerlerinde yapılan aynı grup deneylerde deney süresi arttıkça da geri kazanım verimi artmıştır. En düşük geri kazanım verimi %21,59 ile 1 dakika ve 400 amperde yapılan cüruf yapıcı katkı deneyde elde edilmiştir. %62,28'lik bir redüksiyon verimine sahip bu deneyde yalnızca %21,59'lik bir geri kazanım verimi sağlanmıştır. Buda üretilen magnezyumların yoğunlaşma bölgesine ulaşmadan grafit yüzeylerinde

yoğunlaştığını göstermektedir. En yüksek geri kazanım verimi ise %93,75 ile 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan Al-Dolomit redüksiyonunda elde edilmiştir. %97,35'lik redüksiyon verimine sahip bu deneyde redüklenen magnezyumların çoğunun yoğunlaşma bölgesinden geri alındığı görülmektedir. Karşılaştırma deneylerine ait karşılaştırma grafiği ise Şekil 7.23'de verilmiştir.



Şekil 7. 23 Ferrosilisyum redüksiyonu, kalsiyum karbür redüksiyonu, 1,5 Dakika ve 600 amperde yapılan sentetik cüruf katkılı, cüruf yapıcı katkılı ve Al-dolomit redüksiyonu deneylerine ait % Geri kazanım verimi

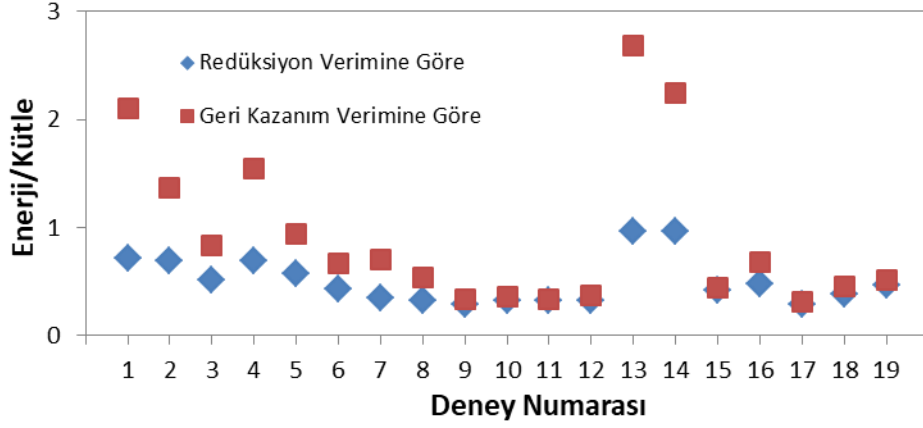
Şekil 7.23'de verilen geri kazanım verim grafiğinde en yüksek redüksiyon verimine sahip cüruf yapıcı katkılı deney, en yüksek redüksiyon verimine sahip sentetik cüruf katkılı deney, en yüksek redüksiyon verimine sahip Al-Dolomit redüksiyon deneyi, MgO ve dolomit ile ayrı ayrı yapılan ferrosilisyum ve kalsiyum karbür redüksiyon deneyleri karşılaştırılmıştır. Buna göre en düşük geri kazanım verimi %57,14 ile MgO ile yapılan ferrosilisyum redüksiyonunun deneyinde ve en yüksek geri kazanım verimi %93,75 ile 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan A-Dolomit redüksiyon deneyinde elde edilmiştir. Sadece geri kazanım verimleri bakımından bir kıyaslama yapmak gerekirse tasarlanan bu deney sisteminde FeSi-Dolomit deneyi en verimli deney olarak bulunmuştur.

Deneyler arasında bir kıyaslama yapılırken üretilen saf magnezyuma karşılık ne kadar enerji harcandığı belirlenmiş ve deneyler arasında bir kıyaslama yapılarak en ekonomik deney belirlenmiştir.

Çizelge 7. 14 Yapılan deneylere ait enerji verimliliği ve verimler arası fark çizelgesi

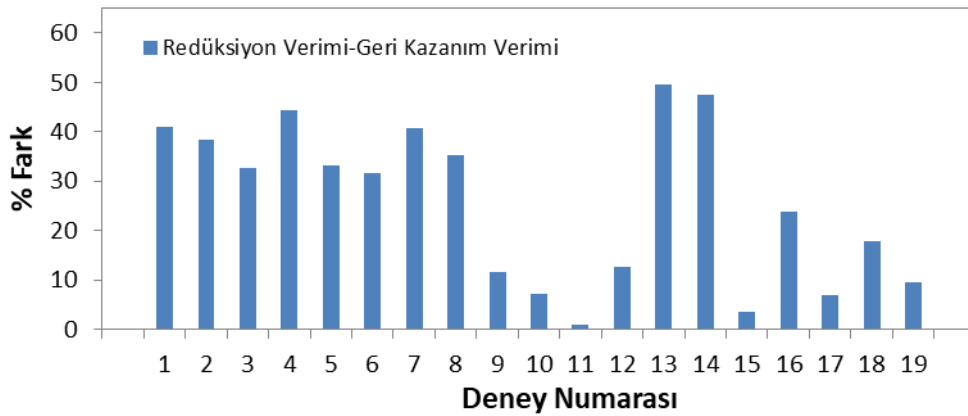
Deney		Deney No	Joulex10 ⁶ /G (Redüksiyon Verimine Göre)	Joulex10 ⁶ /G (Geri Kazanım Verimine Göre)	Redüksiyon Verimi - Geri Kazanım Verimi
Cüruf Yapıcı Katkılı 1 dk.	400 A	1	0,72	2,10	41,09
	500 A	2	0,69	1,37	38,42
	600 A	3	0,51	0,83	32,56
Cüruf Yapıcı Katkılı 1,5 dk.	400 A	4	0,69	1,55	44,28
	500 A	5	0,57	0,94	33,08
	600 A	6	0,43	0,67	31,73
Sentetik Cüruf Katkılı 1 dk.	400 A	7	0,35	0,70	40,61
	500 A	8	0,32	0,54	35,27
	600 A	9	0,29	0,34	11,46
Sentetik Cüruf Katkılı 1,5 dk.	400 A	10	0,33	0,36	7,28
	500 A	11	0,33	0,34	0,89
	600 A	12	0,32	0,37	12,73
Al-Dolomit Redüksiyonu 1,5 dk.	400 A	13	0,97	2,68	49,59
	500 A	14	0,96	2,25	47,53
	600 A	15	0,42	0,44	3,6
Ferrosilisyum Redüksiyonu	MgO	16	0,48	0,68	23,69
	Dolomit	17	0,29	0,31	6,82
Kalsiyum karbür Redüksiyonu	MgO	18	0,38	0,46	17,78
	Dolomit	19	0,47	0,52	9,46

Çizelge 7.14'de tüm deneylerin enerji verimliliği ve verimler arası fark çizelgesi verilmiştir. Tüm deneyleri tek bir grafikte karşılaştırma olanağı sağlamak için deneylere 1-19 arasında deney numarası verilmiştir. Ayrıca bu çizelgede redüksiyon verimine ve geri kazanım verimine göre belirlenen birim magnezyum başına harcanan toplam enerji miktarları ve verimler arasındaki fark da (Redüksiyon verimi-Geri Kazanım) verilmiş ve enerji verimlilik değerleri Şekil 7.24'de ve verimler arasındaki fark değerleri Şekil 7.25'de grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 7. 24 Yapılan deneylere ait enerji verimliliği grafiği

Şekil 7.24'de tüm deneylere ait enerji verimliliği grafiği verilmiştir. Grafikte belirtilen deney numaralarına karşılık gelen deney isimleri Çizelge 7.14'de verilmiştir. Deneylerde harcanan toplam enerji miktarını (Enerji) üretilen toplam magnezyum miktarına (Kütle) bölerek birim magnezyum başına harcanan enerji miktarı hesaplanmıştır (Enerji/Kütle). Grafikte redüksiyon verimine göre ve geri kazanım verimine göre hesaplanan Enerji/Kütle değerleri bulunmaktadır. Buna göre üretilen magnezyum başına en az enerji harcanan deneyler, redüksiyon verimine göre 0,29 ile 9 ve 17 deney numarasına sahip sırası ile sentetik cüruf katkı 1 dakika ve 600 amperde yapılan deney ve dolomitte yapılan ferrosilisyum redüksiyonunda elde edilmiştir. Geri kazanım verimine göre 0,31 ile 17 numaralı dolomitte yapılan ferrosilisyum redüksiyonunda elde edilmiştir. Sonuç olarak enerji verimliliği açısından bir karşılaştırma yapmak gerekirse 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan sentetik cüruf katkı 1 dakika ve 600 amperde yapılan deney en verimli deney olarak görülmüştür.



Şekil 7. 25 Verimler arasındaki fark grafiği

Şekil 7.25 grafiğinde redüksiyon verimi ile geri kazanım verimi arasındaki fark verilmiştir. Grafiğe göre, verimler arası en fazla fark %49,59 ile 13 no'lu 400 amperde yapılan Al-dolomit redüksiyonuna ait deneyde oluşmuştur. Verimler arası en düşük fark ise %0,89 ile 1,5 dakika ve 500 amperde yapılan Al-MgO redüksiyonuna ait sentetik cüruf katkılı deneyde elde edilmiştir. Buna göre 1,5 dakika ve 500 amperde yapılan Al-MgO redüksiyonuna ait sentetik cüruf katkılı deneyde indirgenen magnezyumların nerdeyse tamamı geri kazanılmıştır. Grafik redüklenen magnezyumların ne kadarının yoğunlaştırma bölgesine gittiğini ve ne kadarının kayıp olduğunu göstermektedir. Grafik ve çizelge birlikte incelendiğinde verimler arasındaki fark, deney süresi, akım değeri ve sisteme verilen enerji miktarı arttıkça azalmıştır.



SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada, Magnetherm prosesi ile atmosfer kontrollü elektrik ark ocağında argon atmosferi altında MgO ve dolomit kullanılarak Alüminyum, Ferrosilisyum ve Kalsiyum karbür gibi farklı redükleyici maddelerle redüksiyon işlemi yapılması ve toz halinde magnezyum üretilmesi amaçlanmıştır.
2. Deneysel sistemi için optimum koşullar belirlenmiştir. Bu amaçla MgO ile alüminotermik redüksiyon gerçekleştirilmiştir. İki farklı zaman diliminde üç farklı akım değerlerinde deneyler yapılarak verim üzerindeki etkileri araştırılmış ve optimum deneysel koşulları belirlenmiştir. Ayrıca optimizasyon çalışmalarında kullanılan cüruflaştırıcıların yapısının verim üzerindeki etkisi de araştırılmıştır.
3. Deneysel sistemi için optimum koşullarda karşılaştırma deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla optimum zaman dilimi için üç farklı akım değerlerinde Al-Dolomit redüksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yine karşılaştırma deneyleri kapsamında optimum akım ve zaman değerinde MgO ve dolomit ile ferrosilisyum ve kalsiyum karbür redüksiyonları yapılmıştır.
4. Üretilen magnezyum tozlarına ve cüruflara XRD analizi ve karbon tayini, magnezyum tozlarına atomik absorpsiyon spektrometresinde elementel analiz ve cüruflara XRF analizi yapılmıştır.
5. Yapılan bütün deneyler redüksiyon verimine, geri kazanım verimine ve üretilen gram magnezyum başına harcanan enerji miktarına bağlı olarak karşılaştırma yapılmış ve bu deneysel sistemi için en uygun redükleyici ve hammadde ikilisi belirlenmiştir.

6. Redüksiyon deneyleri öncesi en uygun deney koşullarının belirlenmesi amacıyla FactSage 7.2 termodinamik veri tabanı kullanılarak, termodinamik modelleme çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, hammaddelerin minimum redüksiyon sıcaklıkları tespit edilmiş, reaksiyonlar sonucu oluşacak muhtemel ürünler belirlenmiştir.
7. Mevcut deney sisteminde deney süresi ve uygulanan akım değeri arttırıldığında redüksiyon için sisteme verilen toplam enerji miktarı artmış ve buna bağlı olarak redüksiyon verimi ve geri kazanım verimi artmıştır. Kullanılan cüruf yapıcıların yapısının karışımdan bileşiğe dönüştürülmesi ile bütün akım ve zaman değerlerinde verim artmıştır.
8. Yapılan deneylerde harcanan enerji miktarına bağlı olarak karşılaştırma yapabilmek için akım ve gerilim değerleri kaydedilmiş ve enerji hesabı yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucu en düşük enerji tüketimi $0,99 \text{ Joulex}10^6$ ile 1 dakika ve 400 amperde yapılan cüruf yapıcı katkılı Al-MgO redüksiyonunda ve en yüksek enerji tüketimi $2,85 \text{ Joulex}10^6$ ile 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan Al-Dolomit redüksiyonunda elde edilmiştir.
9. Deney sisteminin iki farkı noktasından sıcaklık ölçümleri olarak ulaşılan maksimum sıcaklıklar bakımından karşılaştırmalar yapılmıştır. Alınan ölçümler sonucu okunan en düşük sıcaklıklar 1. ısı çift için $169,3$ ve 2. ısı çift için $644,6^\circ\text{C}$ ile 1 dakika ve 400 amperde yapılan cüruf yapıcı katkılı Al-MgO redüksiyonunda, en yüksek sıcaklıklar 1. ısı çift için $474,4^\circ\text{C}$ ile 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan cüruf yapıcı katkılı Al-MgO redüksiyonunda ve 2. ısı çift için $1391,8^\circ\text{C}$ ile 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan sentetik cüruf katkılı Al-MgO redüksiyonunda elde edilmiştir.
10. Deneyler sonrasında magnezyum tozlarına ve cüruflara XRD analizi yapılarak magnezyum tozlarının ve cürufların sahip oldukları fazlar belirlenmiştir. Yapılan testler sonucu, optimizasyon deneyleri ve Al-Dolomit redüksiyonunda sisteme verilen enerji arttıkça üretilen magnezyumların oksitlenme oranı artmıştır. Ayrıca Al-MgO redüksiyonunda cüruf yapıcıların yapısının karışımdan bileşiğe dönüştürülmesi ile magnezyumların oksitlenme oranı azalmıştır.

11. Magnezyum tozlarına ve cüruflara karbon tayini analizi yapılarak içerdikleri karbon miktarları belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucu en düşük karbon içeriği, cüruflarda %0,97 ile 1 dakika ve 400 amperde yapılan cüruf yapıcı katkılı Al-MgO redüksiyonunda, magnezyum tozlarında %4,11 ile 400 amperde yapılan Al-dolomit redüksiyonunda ölçülürken en yüksek karbon içerikleri cüruflarda ve magnezyum tozlarında sırası ile %19,32 ve %18,39 ile 600 amperde yapılan Al-dolomit redüksiyonunda ölçülmüştür.
12. Üretilen magnezyum tozlarının magnezyum miktarını belirlemek için atomik absorpsiyon spektrometresinde yaş analiz yapılmış ve bu analiz sonuçlarından yararlanarak geri kazanım verimleri hesaplanmıştır. Yapılan ölçümler sonucu en düşük Mg içeriği %59,54 ile MgO ile yapılan ferrosilisyum redüksiyonunda ve en yüksek Mg içeriği %91,92 ile 1,5 dakika ve 400 amperde yapılan Al-MgO redüksiyonuna ait sentetik cüruf katkılı deneyde elde edilmiştir. Ayrıca yapılan hesaplamalar sonucu en düşük geri kazanım verimine %21,59 ile 1 dakika ve 400 amperde yapılan Al-MgO redüksiyonuna ait cüruf yapıcı katkılı deneyde ve en yüksek geri kazanım verimine %93,75 ile 600 amperde yapılan Al-dolomit redüksiyonunda elde edilmiştir.
13. Cüruflara XRF analizi yaparak kimyasal içeriği ve MgO oranı belirlenmiş ve redüksiyon verimleri hesaplanmıştır. Alınan ölçümler sonunda en düşük MgO içeriği %0,88 ile dolomit ile yapılan ferrosilisyum redüksiyonunda ve en yüksek MgO içeriği %21,14 ile 1 dakika ve 400 amperde yapılan Al-MgO redüksiyonuna ait cüruf yapıcı katkılı deneyde elde edilmiştir.
14. Cürufların MgO içeriğine göre hesaplanan redüksiyon veriminde en düşük redüksiyon verimine %62,68 ile 1 dakika ve 400 amperde yapılan Al-MgO redüksiyonuna ait cüruf yapıcı katkılı deneyde ve en yüksek redüksiyon verimine %98,17 ile dolomit ile yapılan ferrosilisyum redüksiyonunda elde edilmiştir.
15. Bütün deneylerle ilgili üretilen birim magnezyum başına tüketilen enerji miktarları hesaplanmış ve bu sistem için en ekonomik deneyin belirlenmesi için redüksiyon verimine ve geri kazanım verimine göre hesaplamalar yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda bütün verim hesaplamalarında en pahalı yöntem

ortalama $1,825 \text{ Joulex}10^6/\text{G}$ ile 400 amperde yapılan Al-Dolomit redüksiyonu olurken en ekonomik yöntem ise ortalama $0,3 \text{ Joulex}10^6/\text{G}$ ile dolomit ile yapılan ferrosilisyum redüksiyonu olduğu belirlenmiştir.

16. Deney sistemi laboratuvar ölçekli olarak tasarlandığı için enerji girdileri sürekli tekrarlanmakta ve böylelikle enerji kayıpları da yüksek olmaktadır. Bundan dolayı sistem seri üretime elverişli hale getirilmelidir.
17. Sistemin sürekliliğinin sağlanabilmesi için yoğunlaştırma bölgesi ark bölgesinden ayrılmalıdır. Ayrıca mevcut yoğunlaştırma bölgesi hızlı soğuma için tasarlandığından ısı kaçışlarını önlemek için yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve magnezyum buharı ile reaksiyona girmeyecek refrakter ile kaplanmalıdır.
18. Mevcut sistemde pota olarak sadece tabanı grafit olup diğer kısımlarının yüksek sıcaklıklara ve cüruf fazına dayanıklı ve ısıl iletim katsayısı düşük refrakterlerden yapılmış pota kullanılmalıdır.
19. Deneyler arasında, Mg tozlarının karbon içerikleri ve saflık derecesi bakımından, redüksiyon ve geri kazanım verimleri bakımından ve ekonomiklik bakımında bir seçim yapmak gerekirse, bu deney sistemi için en elverişli deneyin 1,5 dakika ve 600 amperde yapılan Al-MgO redüksiyonuna ait sentetik cüruf katkılı deney ve ikinci olarak ise dolomit ile yapılan ferrosilisyum redüksiyonu olduğuna karar verilmiş ve bu sistemde deney yapacakların bu şartlarda deney yapmalarının daha uygun olacağı tavsiye edilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Hong, L., Okumura, K. ve Sano, M., (1999). "Nonisothermal gravimetric investigation on kinetics of reduction of magnesia by aluminum", *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, 30:1003-1008.
- [2] Rongti, L., Wei, P. ve Sano, M., (2003). "Kinetics and mechanism of carbothermic reduction of magnesia", *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, 34:433-437.
- [3] Cherubini, F., Raugei, M. ve Ulgiati, S., (2008). "LCA of magnesium production. Technological overview and worldwide estimation of environmental burdens", *Resour. Conserv. Recycl.*, 52:1093-1100.
- [4] Kipouros, G.J. ve Sadoway, D.R., (2001). "A thermochemical analysis of the production of anhydrous $MgCl_2$ ", *Journal of Light Metals*, 1:111-117.
- [5] Kramer, D.A., (2000). *Magnesium, Its Alloys and Compounds*, USGS, ABD.
- [6] Froes, F.H., Eliezer, D. ve Aghion, E., (1998). "The Science , Technology , and Applications of Magnesium", *Light Metals*, 30-34.
- [7] Deutscher, R.L. ve Cathro, K.J., (2001). "Organochlorine formation in magnesium electrowinning cells", *Chemosphere*, 43:147-155.
- [8] Yang, J., Ozaki, S., Kakimoto, R., Okumura, K., Kuwabara, M. ve Sano. M., (2001). "Desulfurization of Molten Iron with Magnesium Vapor Produced In-situ by Carbothermic Reduction of Magnesium Oxide", *ISIJ Int.*, 41:945-954.
- [9] Buğdaycı, M., Turan, A., Alkan, M. ve Yücel, O., (2016). "Production of Magnesium Metal From Calcined Dolomite Via Pidgeon Process", *18th International Metallurgy & Materials Congress*, 29-01 Ekim 2016, İstanbul.
- [10] Yucel, O., Yiğit, S. ve Derin, B., (2005). "Production of Magnesium Metal from Turkish Calcined Dolomite Using Vacuum Silicothermic Reduction Method", *Mater. Sci. Forum*, 488-489:39-42.
- [11] Ramakrishnan, S. ve Koltun, P., (2004). "Global warming impact of the magnesium produced in China using the Pidgeon process", *Resour. Conserv. Recycl.*, 42:49-64.
- [12] Pidgeon, I.L.M., (1962). "High-temperature studies of metallurgical processes", *Can. J. Chem.*, 40:1769-1776.

- [13] Mondal, S., Mohanasundaram, M., Sau, D.C. ve Gupta, R.K., (2016). "Modeling heat transfer of the electrothermal reactor for magnesium production", *Int. J. Therm. Sci.*, 102:274-284.
- [14] Tian, Y., Yang, B., Yang, C. ve Qu, T., (2001). "Magnesium production by carbothermic reduction in vacuum", *J. Magnes. Alloy.*, 3:149-154.
- [15] Mordike, B.L. ve Ebert, T., (2001). "Magnesium Properties — applications — potential", *Mater. Sci. Eng. A*, 302:37-45.
- [16] Mordike, L., Horst, E. ve Barry, F., (2000). *Magnesium Technology*, Springer, 1, Berlin.
- [17] [https://mineralsmakelife.org/wp-content/uploads/2017/04/Mineral Commodity Summaries 2017.pdf.](https://mineralsmakelife.org/wp-content/uploads/2017/04/Mineral-Commodity-Summaries-2017.pdf), 23 Temmuz 2019.
- [18] Holywell, G.C., (2005). "Magnesium: The first quarter millennium", *Jom*, 57:26-33.
- [19] Brown, R.E., (2014). "Magnesium Industry Growth in the 1990 Period", TMS Annual Meeting, 14 Şubat 2014, USA.
- [20] [https://metaldunyasi.com.tr/tr/haberler/206/turkiyenin-ilk-avrupanin-tek-birincil-magnezyum-uretim-tesisi.html.](https://metaldunyasi.com.tr/tr/haberler/206/turkiyenin-ilk-avrupanin-tek-birincil-magnezyum-uretim-tesisi.html), 24 Temmuz 2019.
- [21] Buğdaycı, M., (2017). Mg-Sr alaşımları üretimi amacıyla MgO, SrO sisteminin redüksiyon koşullarının incelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [22] Neelameggham, R., (2013). *Fundamentals of magnesium alloy metallurgy*, Woodhead, 1, Philadelphia.
- [23] Kroschwitz, J.I. ve Seidel, A., (2004). *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, John Wiley, 4, New York.
- [24] Habashi, F., (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy*, Wiley Vch, 1, New York.
- [25] Emley, E.F., (1996). *Principles of Magnesium Technology*, Pergamon Press., 1, New York.
- [26] Mamantov, G., (1975). *Advances in Molten Salt Chemistry*, Plenum Press, New York.
- [27] Basil, G.H. ve Robert, B.M., (1997). U.S. Pat. 2393686A.
- [28] Janz, G.J., (1988). *Thermodynamic and Transport Properties of Molten Salts: Correlation Equations for Critically Evaluated Density, Surface Tension, Electrical Conductance, and Viscosity Data*, American Chemical Society, New York.
- [29] Williams, E. ve Dean, L., (1960). *Brit. Pat. 849969*.
- [30] Blue, R.D., Hunter, R.M. ve Neipert, M.P., (1949). U.S. Pat. 2468022.
- [31] Sivilotti, O., (1985). U.S. Pat. 4518475.
- [32] Donskikh, P., Korotkov, Y. ve Michailov, E.F., (1985). "Tsvetnye Metally," *Engl. trans.*, 26(6):68–70.

- [33] Saburov, L., Teterin, V., Mikhailov, E.F. ve Penski, V., (1985). "Tsvetnye Metally," *Engl. trans.*, 26(8):83–84.
- [34] Krenzke, F., (1977). *The Encyclopedia of Electrochemistry*, Wiley Vch, New York.
- [35] Beck, R. ve Ruggeri, T., (1981). *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Wiley-Interscience, New York.
- [36] Gilroy, D., (1971). *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier, New York.
- [37] Boyum, O., Eriksen, K.E., Solberg, P. and Tveten, K.W., (1973). U.S. Pat. 3742100.
- [38] Blaker, I., Boyum, O., Anton, K., Skipperud, R. ve Tveten, K., (1973). U.S. Pat. 3760050.
- [39] Wallevik, O. ve Ronhaug, J., (1983). U.S. Pat. 4385931.
- [40] White, C. ve Berube, M., (1999). U.S. Pat. 5980854.
- [41] Peacey, J., Kennedy, M. ve Walker, T., (1996). U.S. Pat. 5565080.
- [42] Amundsen, K., Eklund, H. ve Schmidt, R., (2000), U.S. Pat. 6042794.
- [43] Sivilotti, O., (1995). U.S. Pat. 5439563.
- [44] Warren, G. F. ve Cameron, A.M., (1986). U.S. Pat. 4572736.
- [45] Hori, F. ve Nishinomiya K., (1980). U.S. Pat. 4200264.
- [46] Hori, F. ve Nishinomiya K., (1979). U.S. Pat. 4147534.
- [47] Kawakami, N. ve Goto, T., (1979). U.S. Pat. 4139181.
- [48] MoConica, T.H., (1944), U.S. Pat. 2391727A.
- [49] Matsushima, T. ve Tsutou, O., (1975). U.S. Pat. 3918959.
- [50] Avery, J.M., (1972). U.S. Pat. 3658509.
- [51] Cameron, A.M., (1992). U.S. Pat. 5090996.
- [52] Wynnyckyj, J.R., (1985). U.S. Pat. 4518425.
- [53] Avery, J., (1976). U.S. Pat. 3994717.
- [54] Johnston, J.D., Sanders, R.N. ve Wood, J.M., (1978). U.S. Pat. 4066445.
- [55] Johnston, J.D., Sanders, R.N. ve Wood, J.M., (1977). U.S. Pat. 4033759.
- [56] Kibby, R.M., (1978). U.S. Pat. 4204860.
- [57] Kirk, R.C., (1940). U.S. Pat. 2214557A.
- [58] Hansgird, F.J., (1945). U.S. Pat. 2390531A.
- [59] Suchy, R. ve Seliger, H., (1938). U.S. Pat. 2240584A.
- [60] Leon, H. P. ve Nawshad, H., (2012). "Magsonic™ Carbothermal Technology Compared With The Electrolytic And Pidgeon Processes" TMS 2012 Annual Meeting & Exhibition, 11-15 Mart 2012, Florida.
- [61] Winny, W., (2013). A Thesis Presented for the Degree of Doctor of Philosophy, Doktora Tezi, Swinburne University of Technology, Avustralya.

- [62] <http://alliancemagnesium.com/magnesium/market/>, 26 Temmuz 2019.
- [63] http://books.google.com.tr/books?id=YStqDwAAQBAJ&pg=PA947&lpg=PA947&dq=AC2Sa+phase&source=bl&ots=HrHQeM2IMx&sig=ACfU3U1AtWNBjNadZoQ_kdj1Q09klsYj-Q&hl=tr&sa=X&ved=2ahUKEwiw8db_mfXhAhXKdJoKHdNFAhMQ6AEwAHoECAgQAQ#v=onepage&q=AC2Sa%20phase&f=false, 26 Temmuz 2019.
- [64] Herfort, D., Moir, G.K., Johansen, V., Sorrentino, F. ve Arceo, H.B., (2010). "The chemistry of Portland cement clinker", *Adv. Cem. Res.*, 22:187-194.
- [65] Halmann, M., Frei, A. ve Steinfeld, A., (2008). "Magnesium production by the pigeon process involving dolomite calcination and MgO silicothermic reduction: Thermodynamic and environmental analyses", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47:2146-2154.
- [66] [Http://www.crct.polymtl.ca/factsage/PJ/Al2O3-CaO-MgO PR X.jpg](Http://www.crct.polymtl.ca/factsage/PJ/Al2O3-CaO-MgO_PR_X.jpg), 26 Temmuz 2019.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Yahya BAYRAK
Doğum Tarihi ve Yeri :12.09.1982/Giresun
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :yahyabayrak@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Üretim	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lisans	Metalürji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2006
Lise	Tirebolu İmam Hatip Lisesi	Tirebolu İmam Hatip Lisesi	1999

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-Halen	Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü	Öğretim Görevlisi

YAYINLARI

1.Guzel E., Yuksel C., Bayrak Y., Ően O., Ekerim A., "Effect of Section Thickness on the Microstructure and Hardness of Ductile Cast Iron", MATERIALPRUFUNG, vol.56, pp.285-288, 2014

2.Özdemir O.K., Aydın M., Haşimoğlu A., Bayrak Y., "Kinetic properties of co-reduced Co-B/graphene catalyst 1 powder for hydrogen generation of sodium borohydride", Journal of Renewable and Sustainable Energy, vol.7, 2015

3.Kisasöz A., Karaaslan A., Bayrak Y., "Effect of Etching Methods in Metallographic Studies of Duplex Stainless Steel 2205", METAL SCİENCE AND HEAT TREATMENT, pp.704-706, 2017

Bildiri

1.Bayrak Y., Ekerim E., Determination of Magnesium Production Parameters by Metalothermic Reduction Method., ITESDES 2018, Giresun, Türkiye, 26-29 Haziran 2018.

2.Bayrak Y., Erol M., Basit S., Ekerim A., Magnesium Metal Production with Magneterm Process by Using Aluminum Powder, IMMC 2018, İstanbul, Türkiye, 25-27 Ekim 2018.