

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**VAKUMDA METALOTERMİK YÖNTEM İLE KALSİYUM  
REDÜKSİYONUNA ETKİ EDEN PARAMETRELERİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Kerem Can TAŞYÜREK**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Doktora Programı**

**ARALIK 2018**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**VAKUMDA METALOTERMİK YÖNTEM İLE KALSİYUM  
REDÜKSİYONUNA ETKİ EDEN PARAMETRELERİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Kerem Can TAŞYÜREK  
(506132404)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Doktora Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**

**ARALIK 2018**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506132404 numaralı Doktora Öğrencisi Kerem Can TAŞYÜREK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “VAKUMDA METALOTERMİK YÖNTEM İLE KALSİYUM REDÜKSİYONUNA ETKİ EDEN PARAMETRELERİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL** .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN** .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ** .....

Yıldız Teknik Üniversitesi

**Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Şeref SÖNMEZ** .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Dr. Öğr. Üyesi Ahmet TURAN** .....

Yalova Üniversitesi

**Teslim Tarihi : 20 Kasım 2018**

**Savunma Tarihi : 06 Aralık 2018**





*Aileme,*





## ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmalarım esnasında tez yönetimimi üstlenerek beni onurlandıran, yaşadığım her problemlerde çözüm sunan, değerli hocam Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneyley boyunca yardımları ve tezin oluşturulmasındaki katkıları için, Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e, Doç. Dr. Cevat Bora DERİN'e, Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Şeref SÖNMEZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Destekleriyle birlikte, yardımları ve katkıları olmadan bu tezi neticelendiremeyeceğimi bildiğim, Araş. Gör. Mehmet BUĞDAYCI, Dr. Öğr. Üyesi Ahmet TURAN'a, Dr. Öğr. Üyesi Murat ALKAN'a, Yük. Met. Müh. Kağan BENZEŞİK'e, Yük. Met. Müh. Selçuk KAN'a ve Yük. Met. Müh. Ömür Can ODABAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar sonrasındaki karakterizasyon çalışmalarında yardımcı olan, Uzm. Z. İnci KOL'a ve Yük. Met. Müh. Meltem İPEKÇİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim sırasında aktardıkları bilgilerle beni tezime hazırlayan ve kıymetli yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocalarım Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e ve Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarını sırasında oluşan problemlerin çözümündeki katkılarından dolayı Günalsan Pompaya teşekkür ederim.

Hayatım boyunca hep destek olan, her şeyden çok ben ve kardeşimi düşünen, hayatlarındaki en büyük amaç bizi mutlu ve başarılı görmek olan annem Tülay TAŞYÜREK'e ve babam Kadim TAŞYÜREK'e teşekkür ederim. Her zaman yanımda olan kardeşim Elif Dilan TAŞYÜREK'e de özel teşekkürlerimi göndermek isterim.

Kasım 2018

Kerem Can TAŞYÜREK  
(Yüksek Metalurji Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
SEMBOLLER .....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY .....	xxi
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Tezin Amacı .....	3
<b>2. KALSİYUM'UN ÖZELLİKLERİ, ÜRETİMİ VE KULLANIM ALANLARI</b>	<b>5</b>
2.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikler .....	5
2.2 Metalik Kalsiyum Üretimi .....	8
2.3 Kullanım Alanları.....	11
2.3.1 Çelik üretimi .....	11
2.3.2 Bakım gerektirmeyen otomobil aküsü .....	12
2.3.3 Manyetik malzemeler.....	13
2.3.4 Dökme demir üretiminde .....	14
2.3.5 Kalsiyum ve kalsiyum bileşiklerinin diğer uygulamaları .....	15
2.4 Kalsiyum Alaşımları .....	15
<b>3. REDÜKSİYON SİSTEMİNE AİT TERMODİNAMİK VE KİNETİK</b>	<b>19</b>
<b>MODELLEMELER.....</b>	<b>19</b>
3.1 Magnezyum ve Kalsiyum Redüksiyon Şartlarının Termodinamik İncelenmesi .....	20
3.2 Kalsiyum Buhar Basınç Simülasyonu .....	23
3.3 Kalsiyum Redüksiyon Sonuçlarının Kinetik İncelenmesi .....	24
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>25</b>
4.1 Redüksiyon Deneylerine Ait Hammadde, Ekipman ve Deneylerin Yapılışı ...	25
<b>5. DENEY SONUÇLARI ve İRDELENMESİ .....</b>	<b>31</b>
5.1 Farklı Sıcaklık, Süre ve Redükta Stokiyometrisinin Ca Redüksiyonuna Etkisi .....	31
5.2 Pilot Çapta Yapılan Redüksiyon Çalışması .....	39
5.2.1 Deney sonuçlarından elde edilen veriler ile yapılan kinetik çalışmalar....	41
<b>6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>49</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>53</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>57</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>59</b>



## KISALTMALAR

<b>AAS</b>	: Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi
<b>XRD</b>	: X Işınları Difraktometresi
<b>KD</b>	: Kalsine Dolomit
<b>USGS</b>	: United States Geological Survey
<b>ABD</b>	: Amerika Birleşik Devletleri
<b>KHM</b>	: Kübik Hacim Merkez
<b>KYM</b>	: Kübik Yüzey Merkez
<b>SPH</b>	: Sıkı Paket Hekzagonal





## SEMBOLLER

<b>°C</b>	: Celcius
<b>K</b>	: Kelvin
<b>GPA</b>	: Giga Paskal
<b>MPA</b>	: Mega Paskal
<b>kg</b>	: Kilogram
<b>g</b>	: Gram
<b>kJ</b>	: Kilo Joule
<b>Ca</b>	: Kalsiyum
<b>Mg</b>	: Magnezyum
<b>Sr</b>	: Stronsiyum
<b>Al</b>	: Aluminyum
<b>Si</b>	: Silisyum
<b>FeSi</b>	: Ferrosilisyum
<b>Ti</b>	: Titanyum
<b>€</b>	: Avro
<b>\$</b>	: US Dolar
<b><math>\alpha</math></b>	: Kalsiyum Redüksiyon Verimi
<b>k</b>	: Hız Sabiti
<b>R</b>	: İdeal Gaz Sabiti
<b><math>E_a</math></b>	: Aktivasyon Enerjisi





## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 1.1 : CaO'in kullanım alanlarına göre yüzde dağılım ve uygulamaları .....	1
Çizelge 2.1 : Kalsiyumun genel özellikleri.....	5
Çizelge 2.2 : Kalsiyum metalinin mekanik özellikleri .....	6
Çizelge 2.3 : Kalsiyum bileşiklerinin oluşumundaki entalpiler $\Delta H^{\circ}_f$ .....	6
Çizelge 2.4 : Ticari kalite kalsiyum metali kimyasal bileşimi.....	7
Çizelge 2.5 : Distilasyon öncesi ve sonrası ürünlerin bileşenlerindeki değişimler ....	8
Çizelge 2.6 : Kalsiyum alaşımları ve kullanım alanları.....	16
Çizelge 2.7 : Kalsiyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonu .....	17
Çizelge 3.1 : CaO ve MgO'nun alüminyum ile redüksiyonu için gerekli en düşük sıcaklıklar ve basınç değerleri.....	21
Çizelge 3.2 : Ca, Al ve Mg'un 1 bar ve 1 mbar basınç değerleri için buharlaşma sıcaklıkları.....	24
Çizelge 3.3 : Matematik modeller .....	24
Çizelge 4.1 : Hammadde (Mg redüksiyon curufu) kimyasal analiz sonucu (ağ. %).	25
Çizelge 4.2 : Alüminyum redüktan kimyasal analiz sonucu (ağ. %).	26
Çizelge 5.1 : Deney parametreleri ile elde edilen kalıntı kalsiyum yüzdesi ve Ca redüksiyon verimi değerleri .....	38
Çizelge 5.2 : Deney parametreleri ile elde edilen kalıntı kalsiyum yüzdesi ve verimi (3000 g ağırlık) .....	39
Çizelge 5.3 : Deneylere ait Ca redüksiyon verimlerden elde edilen k değerleri .....	42
Çizelge 5.4 : Kinetik grafiklerin eğimlerinden elde edilen kinetik sonuçlar .....	46
Çizelge A.1 : Farklı Al redüktan stokiyometri ilaveleriyle yapılan deneyler sonucu elde edilen kalıntıların kimyasal analiz sonuçları.....	58



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

- Şekil 2.1** : Pidgeon Prosesi için kullanılan retort. 1. Metal retort 2. Retortun dairesel kısmı 3. Hammaddelerin konulduğu yer 4. Yoğuşurma alanı 5. Koruyucu ceket 6. Vakum bağlantısı 7. Su soğutma bölümü 8. Kapak 9. Isı yalıtımı 10. Asbest koruyucu ..... **10**
- Şekil 3.1** : CaO ve MgO'un redükleyici olarak Al kullanılarak 1 mbar'lık ve 1 bar'lık reaksiyon basıncında Gibbs-Serbest enerjilerinin değişimi ..... **20**
- Şekil 3.2** : CaO + Al reaksiyonu için reaksiyon ürünlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi (%100 Al stok., 1 mbar) ..... **21**
- Şekil 3.3** :  $3CaO + 2Al + CaF_2$  reaksiyonu için, reaksiyon ürünlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi (%100 Al stok., 1 mbar) ..... **22**
- Şekil 3.4** :  $2CaO + FeSi$  reaksiyonu için, reaksiyon ürünlerinin reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi (%100 FeSi stok., 1 mbar)..... **22**
- Şekil 3.5** : Mg, Ca ve Al'un 1 mbar ve 1 bar basınçlar için sıcaklıkla buhar basınçlarındaki değişim..... **23**
- Şekil 4.1** : Öğütülmüş Mg redüksiyon curufunun XRD paterni ..... **26**
- Şekil 4.2** : Protherm marka fırın ve ILMVAC PIA 100 piezoelektrik sensör sistemi. **27**
- Şekil 4.3** : Deney sistemi şematik gösterimi (a) Laboratuvar Ölçekli Fırın (b) Pilot Ölçekli Fırın, 1) Fırın 2) Paslanmaz Çelik Retort 3) a) Seramik Kayıkçık ve Şarj b) Şarj 4) Su Soğutmalı Kapak 5) Soğutma Suyu 6) Vakum Bağlantısı 7) Vakum Pompası 8) Vakum Ölçme Ünitesi 9) Termokupl 10) Silisyum-Karbür Direnç..... **27**
- Şekil 4.4** : a) Retort kapak dizaynı b) Retort su soğutma sistemi dizaynı ..... **28**
- Şekil 5.1** : Redüksiyon süre, sıcaklık ve redükleyici Al ilave miktarının redüksiyon kalıntısındaki Ca miktarının değişimine etkisi. (Sıcaklık 1200°C, Al stokiyometrisi % 100-125-150)..... **33**
- Şekil 5.2** : Redüksiyon süre, sıcaklık ve redükleyici Al ilave miktarının redüksiyon kalıntısındaki Ca miktarının değişimine etkisi. (Sıcaklık 1250°C, Al stokiyometrisi % 100-125-150)..... **34**
- Şekil 5.3** : Redüksiyon süre, sıcaklık ve redükleyici Al ilave miktarının redüksiyon kalıntısındaki Ca miktarının değişimine etkisi. (Sıcaklık 1300°C, Al stokiyometrisi % 100-125-150)..... **34**
- Şekil 5.4** : Redüksiyon süre, sıcaklık ve redükleyici Al ilave miktarının Ca redüksiyon verimi değişimine etkisi. (Sıcaklık 1200°C, Al stok. % 100-125-150) ..... **35**
- Şekil 5.5** : Redüksiyon süre, sıcaklık ve redükleyici Al ilave miktarının Ca redüksiyon verimi değişimine etkisi. (Sıcaklık 1250°C, Al stok. % 100-125-150) ..... **35**
- Şekil 5.6** : Redüksiyon süre, sıcaklık ve redükleyici Al ilave miktarının Ca redüksiyon verimi değişimine etkisi. (Sıcaklık 1300°C, Al stok. % 100-125-150) ..... **36**

<b>Şekil 5.7 :</b> Redüksiyon reaksiyonları sonucu elde edilen kalıntıların XRD analiz sonuçları 1300°C, 1 mbar, 60-480 dk .....	<b>37</b>
<b>Şekil 5.8 :</b> %150 Al redüktan ilavesiyle yapılan Ca redüksiyon deney sonucu elde edilen taç kristalleri (10 litre retort, 1300°C, 8 saat) .....	<b>40</b>
<b>Şekil 5.9 :</b> %150 Al redüktan ilavesiyle yapılan Ca redüksiyon deney sonucu elde edilen taçın SEM görüntüsü ve EDS analizi .....	<b>41</b>
<b>Şekil 5.10 :</b> Redükleyici Al'un %100 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan kt değerinin süreyle değişimi (T, 1200°C).....	<b>42</b>
<b>Şekil 5.11 :</b> Redükleyici Al'un %125 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan kt değerinin süreyle değişimi (T, 1200°C).....	<b>43</b>
<b>Şekil 5.12 :</b> Redükleyici Al'un %150 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan kt değerinin süreyle değişimi (T, 1200°C).....	<b>43</b>
<b>Şekil 5.13 :</b> Redükleyici Al'un %100 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan kt değerinin süreyle değişimi (T, 1250°C).....	<b>43</b>
<b>Şekil 5.14 :</b> Redükleyici Al'un %125 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan kt değerinin süreyle değişimi (T, 1250°C).....	<b>44</b>
<b>Şekil 5.15 :</b> Redükleyici Al'un %150 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan kt değerinin süreyle değişimi (T, 1250°C).....	<b>44</b>
<b>Şekil 5.16 :</b> Redükleyici Al'un %100 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan kt değerinin süreyle değişimi (T, 1300°C).....	<b>44</b>
<b>Şekil 5.17 :</b> Redükleyici Al'un %125 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan kt değerinin süreyle değişimi (T, 1300°C).....	<b>45</b>
<b>Şekil 5.18 :</b> Redükleyici Al'un %150 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan kt değerinin süreyle değişimi (T, 1300°C).....	<b>45</b>
<b>Şekil 5.19 :</b> 1200,1250,1300°C, %100 stokiyometri, kalsiyum redüksiyon verimi için çizilmiş $\ln(k)$ 'ya $10^4/T$ Arrhenius grafiği .....	<b>46</b>
<b>Şekil 5.20 :</b> 1200,1250,1300°C, %125 stokiyometri, kalsiyum redüksiyon verimi için çizilmiş $\ln(k)$ 'ya $10^4/T$ Arrhenius grafiği .....	<b>46</b>
<b>Şekil 5.21 :</b> 1200,1250,1300°C, %150 stokiyometri, kalsiyum redüksiyon verimi için çizilmiş $\ln(k)$ 'ya $10^4/T$ Arrhenius grafiği .....	<b>47</b>

## VAKUMDA METALOTERMİK YÖNTEM İLE KALSİYUM REDÜKSİYONUNA ETKİ EDEN PARAMETRELERİN İNCELENMESİ

### ÖZET

Kalsiyum toprak alkalileri grubundan olan metalik bir elementtir ve yeryüzünde en çok bulunan elementler arasında 5. sırada yer almaktadır. İsmi Latince'de "kireç" anlamına gelmekte olan "calx" sözcüğünden türetilmiştir. İlk olarak 1808'de Humphry Davy tarafından kalsiyum hidroksitten elektroliz yoluyla elde edilmiştir.

Spesifik ağırlığı 1,55 g/cm<sup>3</sup> ve ergime sıcaklığı 851°C'dir. Kaynama sıcaklığı ise 1440°C'dir. İnsan vücudunda makro yapı olarak bulunmaktadır ve elektrik iletkenliği açısından diğer metallere göre daha iyi özellik göstermektedir. Sertlik skalasında sodyum ve alüminyum arasında bulunur.

Kalsiyum metali üretimi için birden çok yöntem uygulanmıştır. Metalik kalsiyum ilk defa eritilmiş kalsiyum klorürün elektrolizi yöntemi ile elde edilmiştir. Bu prosesde elektrolit kabı olarak porselen veya demir kaplar kullanılmaz bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda yapılan bu prosesde erimiş kalsiyum klorür bu tür kaplara tesir etmesidir. Bu nedenle genellikle grafitten yapılmış kaplar kullanılmaktadır. Diğer bir yöntemde ise eritilmiş kalsiyum iyodürü sodyum ile reaksiyona sokulmakta ve  $CaI_2 + 2Na \rightarrow Ca + 2NaI$  göre ayrılmış olan kalsiyum, sodyumun fazlasıyla alaşım yapar. Sonrasında kristallerden saf alkol ile sodyum uzaklaştırılarak kalsiyum metali elde edilir.

Kalsiyum metali genellikle yüksek sıcaklıkta CaO'nun alüminyum metali ile indirgenmesi yoluyla elde edilir. Bu işlemi gerçekleştirmek için düşük basınç ve yüksek sıcaklık gerekmektedir. Bu şartlar sağlandıktan sonra kalsiyum metali vakum ortamında redüksiyon sonrasında diğer maddelerden ayrışıp saflaştırılır. Endüstriyel üretimde kalsiyum metali bikarbonat, eritilmiş kalsiyum klorür ve cevherin hidroklarit asit ile proses edilmesiyle elde edilir. Yapılan bu işleme elektroliz adı verilir. Elektroliz işleminde grafit kap anot olarak kullanılırken, erimiş kalsiyum klorüre batırılmış demir çubuk da katot görevini yapmaktadır. İşlem sonrasında ise metalik kalsiyum katot etrafında toplanır.

Günümüzde metalik kalsiyum üretimi uygun kireç taşının hammadde olarak kullanıldığı prosesler ile üretilmektedir. Kireç taşı (CaCO<sub>3</sub>) kalsinasyon işlemi sonucunda CaO'ye dönüştürülmekte ve bu kalsine vakumda alüminyum ile redüksiyona sokularak kalsiyum elde edilmektedir. Bu prosesde kalsinasyon işleminde açığa çıkan CO<sub>2</sub> prosesin çevre ve enerji açısından sorgulanmasına yol açmaktadır.

Yapılan bu tez çalışmasında kalsiyum üretiminde çevreye olumsuz etkisi olan CO<sub>2</sub> salınımına ve yüksek enerji tüketimine sebep olan kalsinasyon kademesini ortadan kaldırmak amacıyla pirometalurjik magnezyum redüksiyon atıkları hammadde olarak seçilmiştir. Bu atıklar %57,65 CaO içermekte olup vakumda metalotermik prosesle 1 ve 10 lt'lik retortlarda farklı ilave, süre ve sıcaklıklarda reaksiyona sokulmuş, bu

değişkenlerin kalsiyum redüksiyon verimi ve nihai kalıntının bileşimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Redükleyici madde olarak seçilen alüminyumun redüksiyon davranışına etkisi önce termodinamik hesaplamalar daha sonra da deneysel çalışmalar ile ortaya koyulmuştur.

Deneylerin ilk aşamasında Mg redüksiyon curufu, Al redükten kullanılarak vakum ortamında 1 litrelik retort içerisinde redüklenmiştir. Deneyler 60 dk, 120 dk, 180 dk ve 240 dk'da 1200°C, 1250°C ve 1300°C sıcaklıklarda yapılmıştır. Mg redüksiyon curufundan metalik kalsiyum üretimi için en yüksek verim olan %72,2 için proses parametreleri olarak 1300°C'de %150 Al stokiyometri ilavesi ve 480 dk olarak belirlenen deney şartlarında elde edilmiştir.

Yarı pilot çapta ise 10 litrelik retortlarda yapılan kalsiyum redüksiyon çalışmalarında metalik kalsiyumun taç olarak elde edilmesi amaçlanmıştır. Yapılan deney sonucunda 1300°C, %150 Al stokiyometri ve 480 dk proses parametrelerinde metalik kalsiyum üretim verimi %61,3 olarak elde edilmiştir.



# **INVESTIGATION OF THE PARAMETERS THAT AFFECT THE VACUUM METALOTHERMIC METHOD PARAMETERS AND THE CALCIUM REDUCTION**

## **SUMMARY**

Calcium is a chemical element which is represented as Ca. An alkaline earth metal, calcium is a reactive dull-yellow metal which forms a dark oxide-nitride layer when exposed to air. Its physical and chemical properties are very similar to its heavier homologues: elements like strontium and barium. It is the fifth-most abundant element on earth.

Calcium is included in the IIA group within the periodic table. Its atomic number is 20 and its atomic weight is 40.08. Calcium is present in the earth alkali metal element series; it has a silver-white appearance and is found in a solid state.

From past to present, humans have been using calcium compounds to make cement. Limestone (calcium carbonate) was called “Calx” by the Romans, who heated it up to drive off carbon dioxide and obtain calcium oxide. To make cement, all one has to do is mix calcium oxide with water. The Romans built vast amphitheaters and aqueducts using cement made of calcium oxide to bond stones together. Calcium compounds have a long history, but the element itself was not discovered until electricity became available for use in experiments.

Calcium is the most abundant of all the metallic elements found in the human body. The average adult body contains about 1 kg of calcium, 99% of which is present in bones and teeth. Indeed, oxygen, carbon, hydrogen, and nitrogen are more abundant in our bodies as compared to calcium.

Calcium reacts with almost any form of metal oxide at high temperatures and acts as a good reducing agent. It is used for lead refining (specifically, the separation of bismuth), steel purification (desulfurization and deoxidation), and as an alloying agent for silicon and lead. Calcium oxide, which is present in refractory metals (e.g. chromium, rare earths, and thorium), is used in the recovery and reduction of uranium dioxide. CaO is used together with  $Al_2O_3$ -MgO as refractory material for the industrial applications.

There are several calcium resources, among which the most important ones are calcite, dolomite, gypsum and anhydrite. The major industrial calcium manufacturers are Russia, China, America and France. Russian calcium production facilities are producing 4000 tons of metallic calcium annually. China as a main producer has increased the quantity of calcium production in last 5-6 years, and the common reason for this increase is related to two companies producing the calcium with the electrolytic way in 1960's. However, later production by aluminothermic process has begun and lots of companies have started the metallic calcium production. China has been producing 30000-35000 tons of calcium with aluminothermic production method, while still produces 4000-6000 tons of calcium

using the electrolytic process. USA produces approximately 1000-2000 tons of calcium using the aluminothermic method. Also, France has some facilities for the production of calcium metal but they aren't producing at present. Calcium reserves are almost unlimited due to the presence of living organisms.

There are several methods for the production of calcium metal. Metallic calcium is obtained by electrolysis of molten calcium chloride. In this process, porcelain or iron containers are not used as the electrolyte housing. This process made at high temperatures, molten calcium chloride, such containers affect and for this reason, containers made out of graphite are usually used. Furthermore, calcium can also be obtained by chemical means. The other is to treat the molten calcium iodide with sodium: Calcium separated by the equation  $\text{CaI}_2 + 2\text{Na} \rightarrow \text{Ca} + 2\text{NaI}$ , the sodium excessively alloys with hot, calcium metal is obtained by removing sodium from the crystals in the cold.

Calcium is generally obtained as a metal by reduction with caustic aluminum metal by high-temperature processes. Low pressure and high temperature are required to perform this operation. Once these conditions are met, the calcium metal is separated and purified from the other substances in the vacuum environment after reduction. In industrial production, calcium metal is brought to the market by processing a carbonate, melted calcium chloride and ore with hydrochloric acid. This process is called electrolysis. While the graphite container is used as an anode in the electrolysis process, the melted calcium chlorite-immersed iron rod also serves as a cathode. After the process, metallic calcium is collected around the cathode.

The first calcium production was conducted by the electrolysis of the anhydrous, molten calcium chloride, in 1808. Then, the aluminothermic process was developed by Hans Goldschmidt in 1898 with the reduction of metal oxides by a metal exchange reaction. This process enhances the significance of the extraction technology of refractory metals. After that, electrolytic calcium production was replaced by the metallothermic reduction process. In China, the consumption quantities per ton of magnesium in the reactors are as follows: 0.9 MWh of electricity, 10.5 tons of coal, 11 tons of dolomite, 82% magnesium efficiency, and 6.2 tons of residues. Starting from high-purity dolomite raw materials (99.5%  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) makes it possible to achieve 99.95% or more magnesium production in commercial quantities.

In the past, Turkey didn't produce magnesium metal until 2015. However, Turkey's dolomite reserves amounted to 16 billion tones (identified and probable). New Turkish plant has started the production capacity of 15.000 T/Year with uses the silicothermic process. Yucel et al. Since 2002, using with the Turkish minerals, they were investigated the parameters for the silicothermic reduction of calcined dolomite production. It means that, Turkey has 8.454 tones magnesium production residues and it's the raw material of the production of metallic calcium. Nowadays pure calcium metal is obtained by the industrial scale metallothermic reduction of calcium oxide with the aluminum. The mixture of calcium oxide and aluminum powder is heated up 1200°C and the reduction begins producing calcium metal. Thermite reaction is described the exothermic reductions of the metallic oxides. This kind of process release huge heat and its sufficient way to heat the product phases above their melting points. Recently thermite reaction described as a broader class of reactions. It defined as a metal reacting with a metallic or a non-metallic oxide to produce more stable or corresponding metal.



Pidgeon et.al. was made the first calcium production is conducted via the Pidgeon Process which they were used aluminum as a reducing agent. The reduction is done at 1170°C in a steel retort under vacuum atmosphere. The stoichiometry of aluminum had been taken 100%, 110% and 120% respectively. The reaction was realized in 100 pounds' retort, recoveries are obtained 85.8%, 92.0% and 96.0% of calcium have been observed, respectively. Heating cycles of the experiments are 12, 17 and 24 hours. Pidgeon et.al. used CaO as a raw material during their experiments. On the other hand, in this study magnesium production residues were used as a raw material instead of CaO. In both studies Al used as a main reductant. In order to reduce process cost and evaluate magnesium residues, effects of time, temperature and reductant stoichiometry on the results were investigated in the experiments. Experimental studies were made under vacuum atmosphere with the steel retort into the horizontal furnace, the effects of variable process parameters on Ca recovery efficiency were discussed and kinetic model studies were performed with the obtained data.

This study had three fundamental objectives. First, to recycle the Mg production residue to use it as a raw material for Ca production. Starting from the residue, experiments were reduced CO<sub>2</sub> emission and eliminated energy loss in the calcination process, which is needed for the decomposition of CaCO<sub>3</sub> to CaO and for eliminating energy consumption for the calcination process.

The present study began with the theoretical requirement of 100% Al stoichiometric reductant, and most importantly, its time effect was investigated for calcium reduction at 1200°C. The raw materials, such as metallic calcium production residue and 100% Al stoichiometric powder mixtures, were prepared, and experiments were conducted with the same amount of mixtures, 9 g. The recovery rate of calcium was calculated from the residue of metallic calcium production. It was clearly seen that the 100% Al reductant and the extended time did not affect the recovery rate of calcium. The recovery rate results were found to be 3.2% to 19.5% in the first experiments. After that, Al stoichiometry was increased to 125%, and the recovery rate results were 5.4% to 21.3% in these experiments. Then, 150% Al stoichiometry was examined, and the recovery rate results were 5.3% to 19.6%. These data showed us that the quantity of the reductant was not enough for Ca reduction with the high recovery rates.

In the second set of experiments, the reaction temperature was fixed at 1250°C, and the highest recovery was detected for the charge amount of 9 g, 150% Al stoichiometry, 1250°C, and 240 minutes: 22% Ca in the residue. At 1250°C, the differences between the Ca recovery rates increased with time and Al stoichiometry. The recovery results were 7.4% to 19.9% at 100% Al stoichiometry. After that, Al stoichiometry was increased to 125%, and the recovery results were 6.4% to 20.1%. Then, the set of experiments was repeated at 150% Al stoichiometry, for which the recovery rate results were 11.2% to 22%. This showed us that amount of the reductant was not enough to get Ca reduction with high recovery rates.

In the third set of experiments, the reduction temperature was set at 1300°C, the highest CaO amount in residue was obtained in the experiment conducted with 150% Al and 480 minutes with 72.2% recovery rate. The recovery results were 25.4% to 61.2% at 100% Al stoichiometry. After that Al stoichiometry was changed to 125%, the recovery results were 36.1% to 62.4%. At the end, Al stoichiometry was fixed 150% and the recoveries were 36.6% to 72.2%. It was showed us the amount of the

reductant was enough for getting Ca reduction with the high recovery rates. Frankly, increasing time and the reductant stoichiometry is increasing the recovery of the Ca.

In this study, parameters affecting calcium production by vacuum metallothermic method were investigated. During the experiments, different stoichiometries of Al reductant, which will be used for reducing the raw material with residual temperature, time and magnesium production residue, have been tested under the previously prepared reduction conditions. When the characterization results of the experimental studies are examined, the highest yields were obtained in experiments where 150% stoichiometry Al was reductively added. Experimental studies have clearly shown increased process times and positive effects of Al on Ca yield. Experiments with the highest Ca yield and Al reduction were obtained at 72.2% Al. When the process time and temperature of the experiment were examined, the highest yield was obtained at 480 min and 1300°C.

At the first stage of the experiment, Mg production residues were reduced in the 1-liter retort vacuum environment using Al reduction. Experimental studies were carried out at 1200°C for 100 min; the 125% and 150% stoichiometric Al additions were carried out for 60 min, 120 min, 180 min, or 240 min for the first set after the test conditions were regulated. In the second stage, the same process conditions were set at 1250°C or 1300°C for the same set. The highest value for metallic Ca production from Mg residues was 72.2% for the process parameters of 1300°C, 150% Al stoichiometry, and 480 min.

In the industrial-scale application, Ca reduction studies carried out in 10-liter retorts in the literature were examined and we aimed to obtain metallic Ca as a crown in the reduction experiment. As a result of the experiment, 61.3% efficient metallic Ca production was obtained at 1300 °C, 150% Al stoichiometry, and 480 min.

## 1. GİRİŞ

Kalsiyum metali 1808 yılında Sir Humphry Davy, J. J. Berzelius ve Poutin tarafından keşfedilmiştir. İsmi Latince “kireç” anlamına gelmekte olan “calx” sözcüğünden türetilmiştir. Kalsiyum, alkali toprak elementleri grubundadır. Metalik bir element olsa da, oksijen ile olan kimyasal reaktivite seviyesinden dolayı kalsiyum hiçbir zaman doğal olarak serbest (metalik) halde bulunmaz. Saf kalsiyum metali gümüşü beyazdır. Atmosferik şartlarda kolaylıkla oksitlenir ve yüzeyinde beyaz bir kalsiyum oksit oluşturur [1,2]. Kalsiyum, Dünya kabuğunda beşinci en bol bulunan elementtir. Bazı doğal olarak oluşan bileşikler; kireçtaşı ( $\text{CaCO}_3$ ), jips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), fluorit ( $\text{CaF}_2$ ) ve kompleks silikatlardır [1]. Kalsiyum oksit, su ile kolaylıkla reaksiyona girer ve kalsiyum hidroksit oluşturur. Bu kalsiyum hidroksit  $580^\circ\text{C}$ 'de erir,  $2850^\circ\text{C}$ 'de buharlaşır ve inert bir atmosfer içinde distilasyonla veya vakum içerisinde saflaştırılabilir. Kalsit, sedimenter kayaların ana bileşenidir. Örnek olarak kireçtaşı, tebeşir, mermer, dolomit, yumurta kabuğu ve inci verilebilir. Bu kullanımlara ilaveten kireç taşı metalik kalsiyum üretiminde en çok kullanılan mineraldir [3,4]. Kalsiyum oksitin kullanım alanı çok geniş olmakla birlikte genel uygulamalardaki tüketim payı Çizelge 1.1’de verilmiştir.

**Çizelge 1.1** : CaO’ın kullanım alanlarına göre yüzde dağılım ve uygulamaları [5].

Kullanım Alanı	Tüketim Payı (%)	Uygulamaları
Metalurji	60	yüksek fırınlarda ve çelik üretiminde curuf oluşturma
İnşaat	25	yol ve asfaltlamada, harç ve sıva yapımı
Kimyasal ve Endüstri	15	kağıt ağartma, kalsiyum karbonat üretimi, boya yapımı su yumuşatma, kanalizasyon artırma ve baca gazı kükürt giderme

Kalsiyum mükemmel bir indirgeyicidir ve yüksek sıcaklıklarda hemen hemen her metalin oksit formu ile reaksiyona girer. Kalsiyumun, kurşun rafinasyonu (bizmuttan ayrılması), çelik saflaştırma (desülfürizasyon ve deoksidasyon) prosesleri de

bulunmaktadır. Alüminyum, silisyum ve kurşuna alaşımlama elementi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kalsiyum, oksit formundaki refrakter metallerin (örnek; krom, nadir toprak metalleri ve toryum) kazanımında ve uranyum dioksitin redüksiyonunda kullanılmaktadır [6].

Endüstriyel ölçekte kalsiyum üretiminin büyük kısmı Rusya, Çin, ABD ve Fransa'da yapılmaktadır. Rusyadaki tesisler 2011 yılında 4000 ton kalsiyum üretimi yapmıştır. 1960'larda elektrolitik yöntemle sadece 2 firmanın üretim yaptığı Çin'de, alüminotermik prosesle üretime geçilmesi sonucunda üretim 2006-2011 yılları arasında hızla artmıştır. 2011 yılında 30000-35000 ton kalsiyum alüminotermik yöntemle üretilirken, elektrolitik yöntemle üretim miktarı 4000-6000 ton aralığında kalmıştır. ABD'de yılda yaklaşık 1000-2000 ton aralığında alüminotermik yöntemle kalsiyum üretimi yapılmaktadır. Kalsiyum metal üretimi için tesis mevcut olmasına rağmen günümüzde Fransa'da üretim yapılmamaktadır [7].

İlk kez 1808 yılında Davy tarafından susuz eriyik kalsiyum klorürden elektroliz ile kalsiyum eldesi gerçekleştirilmiştir [8]. Zaman içerisinde kalsiyum üretimi için kullanılan bu elektroliz prosesi yerini metalotermik prosese bırakmıştır. Günümüzde saf kalsiyum metali kalsiyum oksit alüminyum ile endüstriyel ölçekte metalotermik redüksiyonu ile elde edilmektedir. Saf kireçtaşı, 1000°C'de kalsine edilerek alüminotermik redüksiyon için gerekli olan kalsiyum oksit elde edilmektedir. Kalsitin termal bozunması ile ilgili son 50 yılda bir çok kapsamlı araştırma yapılmıştır. [4,9]

Hills, kalsiyum karbonatın dekompozisyonunu araştırmış, çalışma sonucunda ise bozulmamış karbonat yapı ve bu yapı dışında oluşan gözenekli kireç tabakası oluşumunu gözlemlemiştir [10]. Reaksiyon hızı, reaksiyon sınırında açığa çıkan CO<sub>2</sub> tarafından kontrol edilmektedir. Karışımın 1200°C'ye kadar ısıtılması ile redüksiyon sonrası kalsiyum metali ve kalsiyum alüminat elde edilmiştir [11]. Miroslav Sokic ve arkadaşları, Sırp karbonat minerallerinden alüminotermik proses ile kalsiyum üretimine ait teknolojik süreci incelemek için çalışma yapmıştır. Buna ilaveten, proses aşamalarındaki temel teknolojik parametreler belirlenmiştir [6].

Kireçtaşının hammadde, alüminyumun redükleyici olarak kullanıldığı metalotermik yöntem, metalik Ca üretimi amacıyla sabit retortlarda (Pidgeon Prosesi) gerçekleştirilmektedir [6].

## 1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada vakumda metalotermik yöntem ile metalik kalsiyum üretimi için gerekli olan tekno-ekonomik indirgenme koşullarının araştırılması ve belirlenmesi amaçlanmıştır.

Geleneksel olarak kalsiyum üretiminde kullanılan elektrolitik ve vakumda metalotermik redüksiyon prosesleri hem çevre kirliliği hem de enerji tüketimi açısından problemlili olarak değerlendirilmektedir. Elektroliz yönteminde kullanılan tuzların atıkları, reaksiyon sonucu oluşarak çevreye yayılan (Cl vb.) gazların mevcudiyeti ve yüksek elektrik enerjisi tüketimi bu prosesin olumsuz yönleridir. Bunun yanısıra vakumda metalotermik prosesde de hammadde olarak kullanılan CaO (kalsine kireç), CaCO<sub>3</sub>'ün kalsinasyonu ile elde edildiğinden yoğun CO<sub>2</sub> salınımına yol açmakta ve yüksek enerji tüketmektedir.

Bu tez çalışmasında kalsine dolamitten magnezyum redüksiyon prosesinde vakumda ferrosilisyum redüksiyonu sonucu oluşan curufun hammadde olarak kullanılması ile kalsiyum metali üretimi amaçlanmıştır. Böylelikle CaO içeriği yüksek, kalsinasyon gerektirmemesi sebebiyle CO<sub>2</sub> salınımı oluşturmayan hammaddenin kullanılmasıyla çevre ve enerji dostu bir yöntemin geliştirilmesine çalışılmıştır. Henüz akademik ve endüstriyel boyutta uygulanmayan bu yöntemin bilimsel detaylarının ortaya konması çevre dostu ve tekno-ekonomik olarak kalsiyum metali üretimi için önemli bilgi birikimi kaynağı ve yol gösterici olması hedeflenmiştir.



## 2. KALSİYUM'UN ÖZELLİKLERİ, ÜRETİMİ VE KULLANIM ALANLARI

### 2.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikler

Kalsiyum metali kimyasal davranış olarak baryum ve stronsiyuma çok yakın özellik gösteren bir toprak alkali metaldir. Saf halde gümüş beyaz bir renkte bulunmaktadır. Bununla birlikte açık atmosferde hızlı şekilde oksitlenir ve ince bir filmle kaplanır. Kalsiyum, nemli havada kararsızdır ve su ile kendiliğinden reaksiyona girerek  $\text{Ca(OH)}_2$  ve hidrojen gazı oluşturur. Oluşan  $\text{Ca(OH)}_2$ 'nin su içerisindeki çözünürlük limiti çok düşüktür. Kalsiyum, toz formundayken havada tutuşur ve yüksek sıcaklıklarda yanarak nitrür oluşturabilir [1,12].

**Çizelge 2.1** : Kalsiyumun genel özellikleri.

Aranan Özellikler	Değerler
Yoğunluğu (20°C)	1,55 g/cm <sup>3</sup>
Erime sıcaklığı	838°C
Kaynama sıcaklığı	1440°C
Özgül ısı (0-100°C)	0,624 Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Erime ısı	217,7 J/g
Buharlaşma ısı	4187 J/g
Termal genleşme (0-400°C)	22,3×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Elektriksel direnç (0°C)	3,91 × 10 <sup>-6</sup> Ωcm
Termal iletkenlik (20°C)	1,26 Wcm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Kafes sabiti (Fcc)	0,5582 nm

Kalsiyum, tüm reaksiyonlarında aynı valans durumunu (+2) gösterir. Aynı seride baryum ve stronsiyumdan daha az reaktiftir. Kalsiyum çok sünek bir metaldir ve döküm, ekstrüzyon, haddeleme ile şekillendirilebilir. Çizelge 2.2'de, kalsiyumun mekanik özellikleri verilmiştir [12]. Metalik kalsiyumun korozyona karşı olan direnci oldukça zayıftır. Magnezyum gibi su ve seyreltik asitlerden çok yoğun bir şekilde etkilenirler. Üretilmiş kalsiyum metali argon atmosferi altında tekrar eritildiğinde, beyaz bir renk alır. Bu sayede korozyona olan direnci artar ve daha üniform bir hal alır [13].

**Çizelge 2.2 :** Kalsiyum metalinin mekanik özellikleri.

Mekanik Özellikleri	Değerler
Çekme dayanımı, N/mm <sup>2</sup>	48,2
Akma dayanımı, N/mm <sup>2</sup>	13,7
Uzama, %	53
Elastisite modülü, N/mm <sup>2</sup>	19,3
Sertlik, Brinell	26

Kalsiyum, yüksek reaktivitesi ve özellikle bazı bileşiklerinin oluşma ısısı nedeniyle dikkat çekmektedir. Bu özellik kalsiyumun, krom, toryum, zirkonyum ve uranyum gibi metallerin üretiminde indirgeyici bir ajan olarak kullanılmasını sağlar. Örnekler Çizelge 2.3'de verilmiştir [1].

**Çizelge 2.3 :** Kalsiyum bileşiklerinin oluşumundaki entalpiler  $\Delta H_f^\circ$  [1].

Bileşik	$\Delta H_f^\circ$ , kJ/mol	CAS Kayıt Numarası
CaBr <sub>2</sub>	- 675,3	[7789-41-5]
CaCl <sub>2</sub>	- 795,5	[10043-52-4]
CaF <sub>2</sub>	-1215,4	[7789-75-5]
CaH <sub>2</sub>	- 188,8	[7789-78-8]
CaI <sub>2</sub>	- 535,1	[10102-68-8]
Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	- 432,1	[12013-82-0]
CaO	- 636,0	[1305-78-8]
CaO <sub>2</sub>	- 659,4	[1305-79-9]
Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	- 504,5	[1305-99-3]
CaS	- 482,7	[20548-54-3]

Düşük yoğunluk ve düşük elektriksel özdirenç özellikleri nedeniyle kalsiyum en iyi elektrik iletkenlerden biridir. 20°Cde kalsiyum, alüminyumdan %16,7 daha fazla elektrik iletir ve 100°Cde, bir santimetre uzunluğunda ve bir gram metal kütlesi boyunca %21,6 daha fazla elektrik iletimi sağlar. Bakır ile karşılaştırıldığında, kalsiyum 20°Cde %150 ve 100°Cde %197 daha yüksek akım yoğunluğuna sahiptir. Ancak kalsiyum metali, atmosferik koşullarda oksitlendiğinden iletken olarak kullanılamaz fakat vakum altındaki ortamlarda cazip hale gelmektedir [1].



Alaşımsız kalsiyum metali, hafiflik açısından saf aluminyuma benzer mekanik özellik göstermekle birlikte, kırılgenliği sebebiyle yapısal kullanım alanları için çok ümit verici değildir [12].

Yapılan alaşımlandırmalara ilave olarakta kaplama yapılarak birçok kullanışlı özellik elde edilebilmektedir. Organik malzemelerle kaplanarak da kullanımı mümkün olmaktadır [12].

Soğuk işlenmiş kalsiyumun çekme mukavemeti, tavllanmış kalsiyumun mukavemetinin yaklaşık iki katıdır. Diğer saf metallerdeki gibi mukavemet ve ağırlık arasındaki ilişki soğuk işleme ile değişmektedir [14, 15]. Ticari kalitedeki kalsiyum metalinin kimyasal bileşimi Çizelge 2.4’de verilmiştir.

**Çizelge 2.4 :** Ticari kalite kalsiyum metali kimyasal bileşimi [1].

Element	Ağırlık, %
Ca	99,00
Mg	0,50
N	0,08
Al	0,30
Fe	0,008
Mn	0,01

Kalsiyum ve karbon, oksijensiz ve 300°C sıcaklıktaki ortamda beyaz katı halde olan kalsiyum karbür ( $\text{CaC}_2$ ) oluşturmaktadır. Birlikte ısıtıldıklarında ekzotermik reaksiyona girer ve bileşik oluştururlar. Benzer şekilde, 300°C’de azot ile yavaşça reaksiyona girer ve 900°C’ye ulaşıldığında reaksiyon daha da hızlanır [16].

Kalsiyumun mutlak olarak nemden arındırılmış olması gerekmektedir. Yüzeyde tabaka oluşumunun önlenmesi için oksijen ve azotdan arındırılmış vakum ortamları gerekmektedir. Kalsiyumu korumak için kullanılacak en iyi atmosfer argon gazı ile oluşturulabilmektedir [17].

Kalsiyum’un doğada çok sayıda bileşiği bulunmasına rağmen bunlar arasında en önemli olanı kireçtaşı ( $\text{CaCO}_3$ )’dır. Kalsiyum ticari uygulamalarda; kalsiyum bisülfat, bromür, karbür, klorat, karbonat, klorür, florür, hidroksit, hidrür, iyodür, nitrat, nitrür, oksit, fosfat, sülfat ve sülfür olarak kullanım alanı bulabilmektedir [17].

## 2.2 Metalik Kalsiyum Üretimi

Metallerin elektrolitik yöntemle ve bileşiklerin elektrokimyasal olarak üretimi, en eski endüstriyel elektrolitik proseslerdendir. Alkali toprak metalleri, İngiliz kimyager Humphrey Davy tarafından, erimiş tuz sodyum hidroksit elektrolizi kullanılarak elde edilmiştir. Elektroliz hücresinde, kalsiyum metali katoda toplanır. Bu yöntemle elde edilen metal tipik olarak %98 saflıktadır [1].

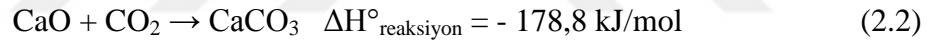
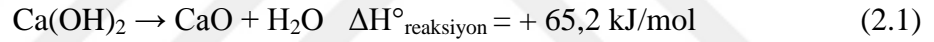
ABD’de, 1920-1940 yılları arasında gizlilikle üreilmeye başlanıp o dönemde çeşitli gizli araştırmalar amacı ile Ca metali üretimine başlanmıştır. Bu yıllarda yıllık metalik kalsiyum üretimi 10-20 ton olarak tahmin edilmektedir ve bu fabrika ile ilgili hiçbir bilgi paylaşılmamıştır [16]. Metalik kalsiyum üretimi için kullanılan temel yöntem, grafit anotlar ve astarları ile suyla soğutmalı demir katotların kullanıldığı 800°C’de  $\text{CaCl}_2$ ’nin ergimiş tuz elektrolizidir. Bu yöntem Electro Metallurgical Corporation’ın Sault Ste, Marie fabrikasında kullanılmıştır. Bir başka yöntem ise Connecticut, Caanan’daki New England Lime Company’de 1000-2000 ton kalsiyumun üretildiği, kireçtaşının vakum altında alüminyum ile metalotermik redüksiyonudur [16]. Elektrolitik kalsiyumdan yüksek saflıkta metal üretmek için ürünün iki kez distilasyon ile rafine edilmesi gerekmektedir. Önce, ham metal daha uçucu olan alkali metallerden ayırmak için kalsiyumun erime sıcaklığı olan 800°C’nin altında damıtılır. Hemen ardından ikinci distilasyon 825-850°C’de gerçekleştirilir [16]. Distilasyon ile saflaştırma işlemine ait öncesi ve sonrası kimyasal bileşenlerin analizi Çizelge 2.5’deki gibidir.

**Çizelge 2.5 :** Distilasyon öncesi ve sonrası ürünlerin bileşenlerindeki değişimler [18].

Bileşenler	Elektrolitik, %	Distile Edilmiş, %
Ca Metal	85,5	99,3
CaO	9,1	0,02
$\text{CaCl}_2$	2,7	-
Si	0,35	0,14
Fe	0,88	-
Al	0,2	-
Na + K	1	-

Ergimiş kalsiyum son derece reaktif olduğundan erime sırasında inert bir atmosfer veya flaks ile korunmak zorundadır. Argon koruyucu atmosfer olarak kullanılabilir. Bununla birlikte helyum da benzer şekilde koruma sağlamaktadır. Azot, hidrojen veya karbonlu gazlar koruyucu atmosfer olarak kullanıldığında kalsiyum ile reaksiyona girmeleri nedeniyle koruyucu olarak yetersiz kalmaktadır [18].

Ergitme işlemi demir veya paslanmaz bir tüp içerisinde yapılır. Kalsiyumun dökümü aynı zamanda inert gaz atmosferi altında yapılarak ingot döküm şeklinde katılaştırılır [19]. Küresel ısınmadan dolayı, CO<sub>2</sub> emisyonlarının azaltılması çok önemli bir çalışma konusudur. Bu sebeple, redüksiyon curuflarının değerlendirilmesi CO<sub>2</sub> emisyonunun azaltılmasına katkı sağlamaktadır. Kalsiyum oksit içeren curufların hammadde olarak kullanılmasıyla CO<sub>2</sub> emisyon seviyesi düşürülebilir (1 ton CaCO<sub>3</sub> için 440 kg CO<sub>2</sub>) ve aynı zamanda CaCO<sub>3</sub>'ün CaO'e kalsinasyonu için gerekli olan enerji kaybının (178 kJ/mol) önüne geçilebilir [20, 21, 22]. Kalsiyum hidroksit dehidrasyonu reaksiyonu 2.2 numaralı eşitlikle ve kalsiyum oksit CO<sub>2</sub> ile reaksiyonu 2.3 numaralı eşitlikle verilmiştir [23].



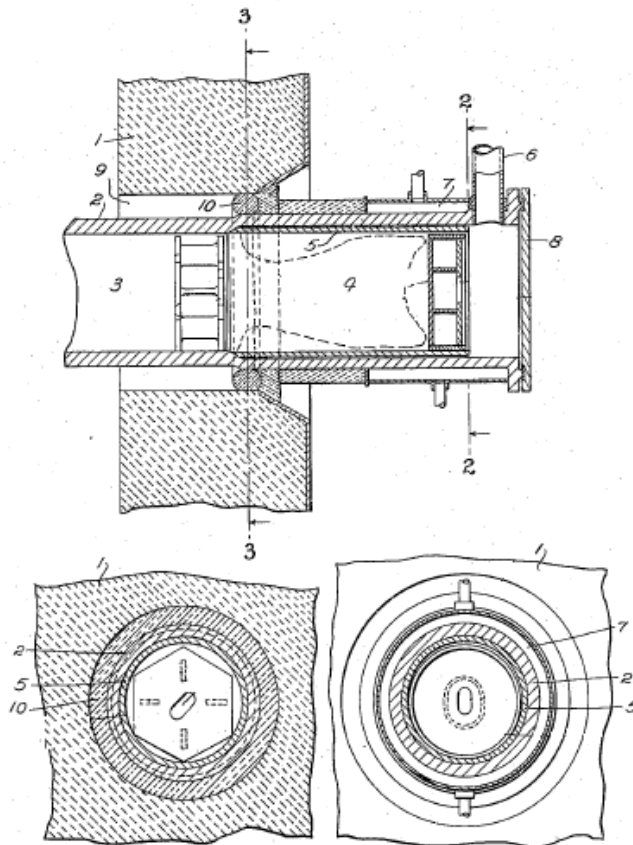
Kalsiyum metalinin başlıca üreticileri ise Çin'nin Hanzhong şehrinde bulunan Shaanxi Zhonghe özel metal fabrikası yaklaşık 10000-12000 ton/yıl, Rusya'nın Glazov şehrinde bulunan Chepetsky Mekanik Tesisi 6000-8000 ton/yıl ve ABD'de 2000-4000 ton/yıl üretim yapan Kanada Timminco firmasıdır. Dünya kapasitesi 2005 yılında yaklaşık 24000 ton/yıl idi. ABD, dünya kalsiyum üretiminin yaklaşık yarısını tüketmektedir [1]. Dünya genelinde 2011 yılından itibaren kalsiyum üretimi artmıştır. Bu durumun temel sebebi ise demir-çelik endüstrisindeki kalsiyum özlü tel ihtiyacının artmasıdır. 2011-2014 yılları arasında 33000 mt/yıl üretim kapasitesine ulaşılmıştır. En büyük üreticilerden olan Çin, dünyadaki metalik kalsiyum üretiminin %70'ini yapmaktadır. İhracatı yapılan metalik kalsiyumun %50'ye yakını Çin tarafından üretilmiştir [24].

Rusya'da kullanılan yöntem sodyum hidroksit ergimiş tuzlarının elektrolizidir ve aynı işlemin Çin'de kullanıldığı bilinmektedir. Elektrokazanım yöntemi daha pahalı

bir işlem iken, uygun şartlarda uygulandığında daha yüksek saflıkta metal üretimi yapılabilmektedir [1].

ABD ve Kanada'da kalsiyum, kireç taşının alüminyum ile metalotermik redüksiyonu ile üretilir. Küçük parçacık boyutundaki yüksek kalsiyumlu kireçtaşı ve alüminyum tozu reaktantları, reaktiflerin yakın temasını sağlamak için briket haline getirilir. Briketler, yüksek sıcaklıktaki bir retort alaşım içerisine konurlar. Retortun açık ucu fırından çıkıntı yapar ve kalsiyum buharını yoğunlaştırmak için su ceketini soğutur.

Retortlar daha sonra kapatılır ve retort iç ortamı 0,1 Pa veya daha düşük bir seviyeye boşaltılır ve daha sonra 1200°Cye ısıtılır. Reaksiyon yaklaşık 8 saat boyunca devam eder, vakum kapatılır ve 23-34 kg'lık yoğun kalsiyum metal parçaları, taçlar ve kalsiyum alüminat kalıntısı çıkarılır. Bu işlem sonucunda elde edilen ticari kalite Ca metali, çelik imalatı gibi çoğu endüstriyel uygulama için uygundur [1].



**Şekil 2.1 :** Pidgeon Prosesi için kullanılan retort. 1. Metal retort 2. Retortun dairesel kısmı 3. Hammaddelerin konulduğu yer 4. Yoğuşma alanı 5. Koruyucu ceket 6. Vakum bağlantısı 7. Su soğutma bölümü 8. Kapak 9. Isı yalıtımı 10. Asbest koruyucu [25].

Pidgeon Prosesiyle ile yapılan Ca üretimi uygulamalarında vakum oldukça önemli bir parametredir, retort içerisinde oluşturulan vakum ile elde edilen Ca kristalleri toz halindedir ve boşaltma esnasında yanma eğilimindedir. Bunu engellenebilmesi için yapılması gereken düşük basınç değerlerinde çalışılarak iri kristaller elde etmek önemlidir [26].

Pidgeon Prosesinde kullanılan retortların iç çeperlerinde deneyler esnasında oluşan düşük ve yüksek sıcaklık şartlarından dolayı sürünme davranışı olur ve çökelmeler olur, retort ömrü ortalama 1 yıldır [27].

Kalsiyum üretiminde kullanılan magnezyum redüksiyon curufları bir çok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Yapı malzemesi olarak kullanılan sıva harçların içerisindeki kullanımı, magnezyum redüksiyon curufunun kireç taşı ile karıştırılarak kuru bir harç elde edilmesiyle mümkün olmaktadır. Bor katkısı yapılarak, 1200°C'de sinterlenmesiyle de inşaat malzemesi olarak kullanılan tuğlalar elde edilebilmektedir. Ayrıca hidrojenin fotokatalitik üretimi için gerekli olan nanokompozitleri üretmek için de incelenmiştir [28-32].

## **2.3 Kullanım Alanları**

### **2.3.1 Çelik üretimi**

Kalsiyum, demir çelik endüstrisinde hem elektrik ark fırınında (EAF) hem de yüksek fırında çeliğin saflaştırılmasında kullanılır. Kalsiyum içeren ferro alaşımlar ergiyik metale doğrudan ilave edilerek yada argon atmosferi altında refrakter yardımıyla taşınarak enjekte edilir. Kalsiyum, çelik üretim sıcaklıklarının çok altında kaynamaktadır ve bu sebeple kontrol edilmesi zordur [33].

Çelik şerit içerisine döküm için gerekli olan dolgu maddeleri eklenir ve şeritin tel haline getirilmesiyle özlü teller elde edilir. Kalsiyum özlü çelik teller erimiş çeliği saflaştırmak, inklüzyon yapısını değiştirmek, çeliğin mekanik özelliklerini geliştirmek ve ayrıca üretim maliyetini azaltmak için kullanılır. Bu çelik teller genellikle %20 oranında kalsiyum metali, %75 demir tozu ve alüminyum, silisyum vb. gibi az miktarlarda empürite içerir [34].

1970'lerin başında, büyük tonajlı kullanım ve pota arıtımı işlemleri için kalsiyum tel besleme teknolojisi piyasaya sürüldü. Bir çelik kaplı kalsiyum tel, telin erimiş çeliğin yüzeyinin altına doğru ilerleyen bir sevk sistemi vasıtasıyla beslenir. Çelik kaplama,

ferrostatik basıncın buharlaşmayı bastırıldığı bir derinliğe ulaşana kadar kalsiyumu korur. Bu sayede yüksek kalite çelikler verimli bir şekilde üretilebilmiştir [35, 36].

Kalsiyum, çelik kimyasında önemlidir çünkü güçlü bir oksit ve sülfür oluşturunucudur. Kalsiyum ile yapılan işlemlerde, çeliğin dışına kayan inklüzyonların erime noktasını değiştirir. Buna ek olarak, kusurların morfolojisini değiştirerek onları küre şeklinde, çok küçük ve çok dağınık hale getirir. Sonuç olarak kalıplanabilirlik ve mekanik özellikler açısından temel bir kalite iyileştiricisidir: şekillendirilebilirlik, darbe, çekme, işlenebilirlik, çatlama ve yıpranmaya karşı direnç ve geliştirilmiş yüzey ve iç temizliği sağlar. Kalsiyum aynı zamanda, yüksek kükürtlü petrol ve gaz boru hatları için hidrojen kaynaklı çatlama karşı direnç geliştirir [1].

1980'lerde Japonya ve ABD'de çeliğin rafine edilmesi için metalik kalsiyum kullanılmıştır. Kalsiyum enjeksiyonu döküm kabiliyeti ve ince levha dökümünde ürün kalitesine olumlu etki yapmıştır. Metal enjeksiyon teknolojisi pota metalürjisinde, döküm kalıbında ve sürekli döküm için kalıp enjeksiyonunda uygulanmıştır. 50-70 mm'lik çelik levhalar üretebilen bu döküm teknolojisi, 1980 ortalarında Almanya'da SMS ve MDH tarafından geliştirilmiştir. Nucor, ABD, 1989 yılında ilk ticari ölçekli ince levha döküm ünitesini kurmuştur [36].

İnce levha dökümde, alümina oluşumuna bağlı olarak ciddi tıkanma gözlenmektedir. Döküm sürecinin sona ermesine neden olan bu oluşumdan kaçınmak için özel olarak tasarlanmış bir nozul kullanır. Kalsiyum, bu problemi önlemenin en etkili yöntemi olarak kullanılır. Bu uygulamalardan sonra kalsiyum sayesinde daha temiz çelik elde edilir [36].

### **2.3.2 Bakım gerektirmeyen otomobil aküsü**

Kalsiyum, akülerin elektrik performansını ve pil ömrünü artırır. Geleneksel kurşun asitli pillerde kullanılan antimon-kurşun alaşımının yerini günümüzde %0,1 Ca-Pb alaşımı almaktadır. "Kalsiyum pilleri" içerisindeki kalsiyum, plaka yapımı için ızgaraların üretiminde kullanılan kurşun alaşımını ifade eder. Alaşım tipik olarak alaşım metalleri ile %99 oranında kurşun halindedir [37].

Kalsiyum, hücrenin iletkenliğini ve akım kapasitesini geliştirir; gazlaşmayı önemli ölçüde azaltarak hücrenin kapalı kalmasını sağlar, böylece su kaybını ve ömrünü uzatır. Hidrojen aşırı gerilimi, kalsiyum-kurşun alaşımlı ızgaralarla birlikte artar. Bu nedenle aynı sıcaklıktaki antimonik pil kalsiyum pilinden daha fazla su tüketir. Elde

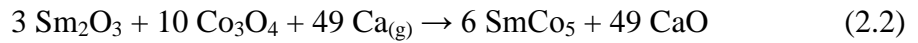
edilen pil normal çalışma koşulları altında çalışma ömrü boyunca su ilavesi ve bakım gerektirmez. Düşük iç direnci, daha yüksek bir şarj oranı ile birlikte pilin performansında da artış sağlar [37].

Kalsiyum-kurşun alaşımlı ızgaralar, arızalanmalara yol açan genişleme ve çatlama eğilimindedirler. Kalsiyum alaşımlarının ve rulo sertleştiricilerin kullanılması bu sorunu azaltmaktadır. Kalsiyum alüminyum alaşımı kurşun ile bir ötektik oluşturur ve alaşımın hızlı katılaşmasını sağlar [37].

Kurşun-kalsiyum alaşımları, bir takım döküm uygulamalarında kurşun-antimon alaşımlarının yerini almıştır. Bu alaşımlar %0,03-0,15 Ca içermektedir. Alüminyum, kalsiyum için bir stabilizatör olarak kurşun ve kalsiyum kalay kurşun alaşımlarına eklenir. Kurşun veya kurşun alaşımlarına kalay ilavesiyle sertlik ve mukavemet artar ancak kurşun-kalay alaşımları, eritme, dökme ve ıslatma özelliklerinden dolayı metaller ve lehimlerde daha sık kullanılırlar. Kalay alaşımına çelik ve bakır gibi metallerle ıslanma ve bağlanma kabiliyeti verir; alaşımsız kurşun zayıf ıslanma özelliklerine sahiptir [38].

### 2.3.3 Manyetik malzemeler

Yüksek enerji yoğunluklu manyetik malzemeler kalsiyum kullanılarak üretilir. 8 ila  $16 \times 10^4$  T·A/m arasındaki enerji ürünlerine sahip samarium-kobalt mıknatıslar, transdüserlerde ve yüksek enerji veya hacim kısıtlamaları gerektiren diğer cihazlarda uygulama alanı bulmuşlardır. Kimyasal reaksiyon:

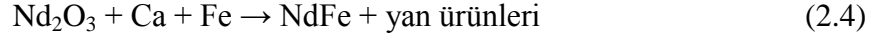
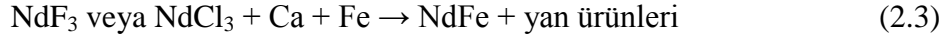


Neodyum-demir-bor mıknatıslarının üretimi, indirgeyici olarak kalsiyum metalinin kullanılmaktadır. Bu önemli bir gelişmedir çünkü bu mıknatıslar, samaryum-kobaltın iki katından fazla  $40 \times 10^4$  T·A/m'ye yaklaşan enerjiye sahiptir. Buna ek olarak, neodyum, demir ve bor cevherlerinin samaryum ve kobalt cevherlerinden fazla olması nedeniyle üretim maliyeti açısından da neodyum-demir-bor mıknatısların üretimi daha ucuzdur [1].

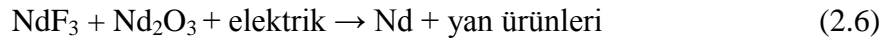
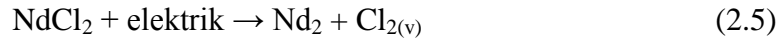
Enerji yoğunluğunun yeterli olması, motorlar, dönüştürücüler ve sabit mıknatıslı jeneratörlerdeki sargılarının değiştirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu sayede otomotiv sanayinde kullanılan motorların ağırlığı 3,6 kg'dan 1,8 kg'a indirilmiştir. Bu

teknoloji otomotiv, bilgisayar, çevre birimleri, medikal, ev aletleri ve askeri pazarlarda kapsamlı uygulamalar bulmaktadır [1].

Neodyum-demir-bor hammaddesi, neodyum-demir alaşımı üretmenin iki yöntemi vardır. Biri kalsiyum termal indirgeme yöntemidir:



İkinci yöntem elektroliz ile yapılır:



Genellikle kalsiyum termal indirgeme yöntemi tercih edilir. Bu sayede neodyum alaşımları ve varyasyonları üretilebilmektedir. Kalsiyum prosesi, daha az sermaye gerektirdiğinden dolayı daha büyük hacimli üretimler yapılabilmesini kolaylaştırmıştır [1].

#### **2.3.4 Dökme demir üretiminde**

Kalsiyum tel enjeksiyonu birçok demir dökümhanesi tarafından uygulanmaktadır. Bu kullanımın temel sebepleri arasında kükürt giderme, alaşımlama ve aşılama bulunmaktadır [39].

Kalsiyum alaşımları nodüler demir üretiminde de kullanılmaktadır. Kalsiyum, magnezyum ferrosilikonda reaktiviteyi düşürür, çekirdekleşmeyi artırır ve morfolojiyi geliştirir. Kalsiyumun magnezyuma oranı 0,15 ile 0,50 arasında değişir. Bu ferroalaşımlar, dökümden önce refrakter astarın içerisindeki bir cebe yerleştirilir. Erimiş demir daha sonra alaşım ile reaksiyona girdiği pota içine dökülür. Nodüler hale getirilmiş eriyik demir daha sonra kalıplara dökülür [1].

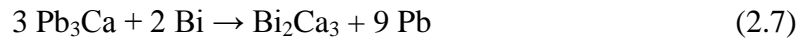
Granül haline getirilmiş ferro alaşımlar kalıp içerisine yerleştirilir. Yapılan bu işlem demirin potaya dökülmesi sırasında reaksiyonun başlamasına yardımcı olur ve ferro alaşımlama işleminin verimliliğini artırarak yapılan dökümden daha iyi sonuçlar alınmasını sağlar. Mekanik olarak yapılan bu işlemin otomasyona çevrilmesi ile daha yüksek verimlilikler elde edilebilir [1].



### 2.3.5 Kalsiyum ve kalsiyum bileşiklerinin diğer uygulamaları

Kalsiyum alaşımları, özel alüminyum alaşımları üretmek ve magnezyumun deoksidasyonu amacıyla kullanılır. Kalsiyum, kurşun alaşımlarının mekanik özelliklerini geliştirmek için de kullanılır. Örnek olarak yat bariyerlerinde kullanılan kurşunun bütünlüğünü ve şekillenebilirliğini geliştirmek için kullanılmaktadır [1].

Kurşunun Kroll-Betterton prosesi ile bizmut uzaklaştırma sırasında, kalsiyum metali bizmut ile birleşerek curufta yüzer:



Böylece, kurşun cevheri, %0,02 veya daha az Bi ile rafine edilir [1].

Kalsiyum metali, zirkonyumun rafine edilmesi için zirkonyum florür ile reaksiyona girer ve yüksek reaksiyon sıcaklığı zirkonyumu eritir. Bu yöntemle üretilen zirkonyum külçe, saflaştırma için vakum altında eritilir. Elde edilen metal, reaksiyonun bir yan ürünü olarak üretilen kireci çıkarmak için asetik asitle süzülür [1].

Uranyum florür veya oksit, kalsiyum ile indirgenebilir. Toryum ve uranyum üretmek için, oksitler kalsiyumun stokiyometrik bir miktarı ile karıştırılır ve bir argon atmosferi altında indirgenir. Auergesellschaft II. Dünya Savaşı sırasında metalik kalsiyum kullanarak uranyum oksitini uranyum metaline indirmek ve atom bombası projesi için uranyum metali yapmıştır. 1945'te Ruslar uranyumu rafine etmek için kalsiyum fabrikasını Rusya'ya götürmüştür. Çin'de üretilen kalsiyum nükleer maddelerin elde edilmesinde de kullanılmıştır [1]. Kalsiyum metalinin alüminyum ile metalotermik üretiminin ilk patentini ise 2,464,767,15 USA patent numarası ile L.M. Pidgeon almıştır [25].

### 2.4 Kalsiyum Alaşımları

Kalsiyumun yüzey merkezli kübik yapısının oda sıcaklığında atomları arasında 3,93 angstromluk bir mesafe vardır. 450°C sıcaklıkların üzerine çıkıldığında ise yüksek sıcaklıklarda sıkı paket hegzagonal yapıya sahiptir ve atomlar arası mesafe 3,98 angstromdur. Hume-Rotary kuralına göre metalik atomlar arasındaki 2,3 ve 3,0 angstromluk farklar kalsiyumun katı eriyik oluşturabilmesi için çok azdır [16].

Geleneksel olarak sadece geçiş metallerinin (iç yörüngede eşleşmemiş d-elektronu olan metaller) arayer katı eriyik oluşturduğu ve bu ufak elementlerin atomlar arası mesafenin 0,59 angstromdan daha az olduğu metaller ile oluştuğu düşünülmektedir. Geçiş metalleri için bu küçük atomlar metalloidler, karbon, azot, hidrojen ve oksijendir [16].

Hume-Rotary'nin göreceli valans kuralına göre, kalsiyumdan daha yüksek elektron değerli metallerin katı çözünürlüğü kalsiyumun katı çözünürlüğünden büyüktür. Kalsiyum iki elektron değerine sahiptir. Bu sebeple, kurşunun kalsiyum içerisindeki çözünürlüğü kurşun içerisindeki kalsiyumun katı çözünürlüğünden daha yüksek olmalıdır. Kalsiyumun normal bir elektronik yapısı vardır ve tamamen metalik elektron bağlarıyla bağlanmıştır. Bu nedenle, valans elektronları içinde eşleşmemiş d-elektronuna sahip geçiş elementleri ile iyi bir şekilde alaşımlı olması beklenemez ve metal bağlar gibi duvar olarak d-bağlarıyla bağlanır. Başka bir deyişle, değişim güçleri kalsiyum ve geçiş metalleri arasında geniş alaşım oluşması durumunda atomlar arasındaki kopukluklar kırılacaktır. Bu, demir, nikel, titanyum, zirkonyum, tantal, zirkonyum, molibden, vb. metalleri kalsiyum ile potansiyel alaşım elementleri olması olasılığını ortadan kaldırır Çizelge 2.6 [16].

**Çizelge 2.6 : Kalsiyum alaşımları ve kullanım alanları [12].**

Alaşımlar	Ca%	Kullanım Alanları
Alüminyum-Kalsiyum	2	Döküm yüzeyi kalitesini arttırmak
Gümüş- Kalsiyum	3	Otomobil aküsü
Altın-Kalsiyum	2	İnce film kaplama uygulamalarında
Bakır-Kalsiyum	6	Döküm kalitesini ve korozyon direncini artırır
Nikel-Kalsiyum	5	Alaşımlara yüksek aşınma direnci verir
Kurşun-Kalsiyum	0,1	Otomotiv akülerinde
Bor-Kalsiyum	38,1	Çelik ve bakır alaşımlarında deoksidasyon kaynağı
Silisyum-Kalsiyum	30	Dökme demir uygulamalarında deoksidizör

Kalsiyum alaşımlarından en önemlisi CaSi, CaSiMn, CaSiBa ve FeCaSi'dir. Bu alaşımlar en çok demir çelik endüstrisinde kullanılmaktadır. ASTM standardı olarak A495-06(2015) tanımlanmış ve Çizelge 2.7'de verilmiştir.

**Çizelge 2.7 : Kalsiyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonu.**

Elementler	Alaşımlar, (%)			
	CaSi	CaSiMn	CaSiBa	FeCaSi
Kalsiyum	28-32	16-20	14-20	14-18
Silisyum	60-65	53-59	55-60	53-59
Mangan	-	14-18	-	-
Baryum	-	-	14-18	-
Demir	-	-	-	-
Alüminyum	-	-	-	14-18
Karbon	1,00	1,00	1,00	1,00
Kükürt	0,070	0,025	0,050	0,050
Fosfor	0,050	0,035	0,050	0,050
Titanyum	0,20	0,20	0,20	0,20
Demir	5,00	10,00	5,00	-



### **3. REDÜKSİYON SİSTEMİNE AİT TERMODİNAMİK VE KİNETİK MODELLEMELER**

Kalsiyum üretimindeki CO<sub>2</sub> emisyonu ve enerji tüketiminin azaltılmasının amaçlandığı bu tez çalışmasında, hammadde olarak CaO bakımından zengin magnezyum redüksiyon curufları hammadde olarak seçilmiş ve Ca üretim prosesine etki edecek parametreler termodinamik hesaplamalar ve deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Deneysel olarak kullanılan indirgeyici maddenin stokiyometrisi, sıcaklık, zaman gibi parametrelerin redüksiyona etkisi araştırılmıştır. Sistemin termodinamik açıdan incelenmesi için Fact Sage 6.4 programından yararlanılmıştır. Öncelikli olarak magnezyum redüksiyon curufundan metalik kalsiyum üretimi için Al indirgeyicinin farklı stokiyometrilere etkileri incelenmiştir. Bu sebeple en düşük indirgenme sıcaklıkları ve muhtemel olarak oluşabilecek ürünlerin oluşum sıcaklıkları belirlenmiştir. Redüksiyon süreleri içinde optimizasyon çalışması yapılarak üretimin daha tekno-ekonomik olması amaçlanmıştır.

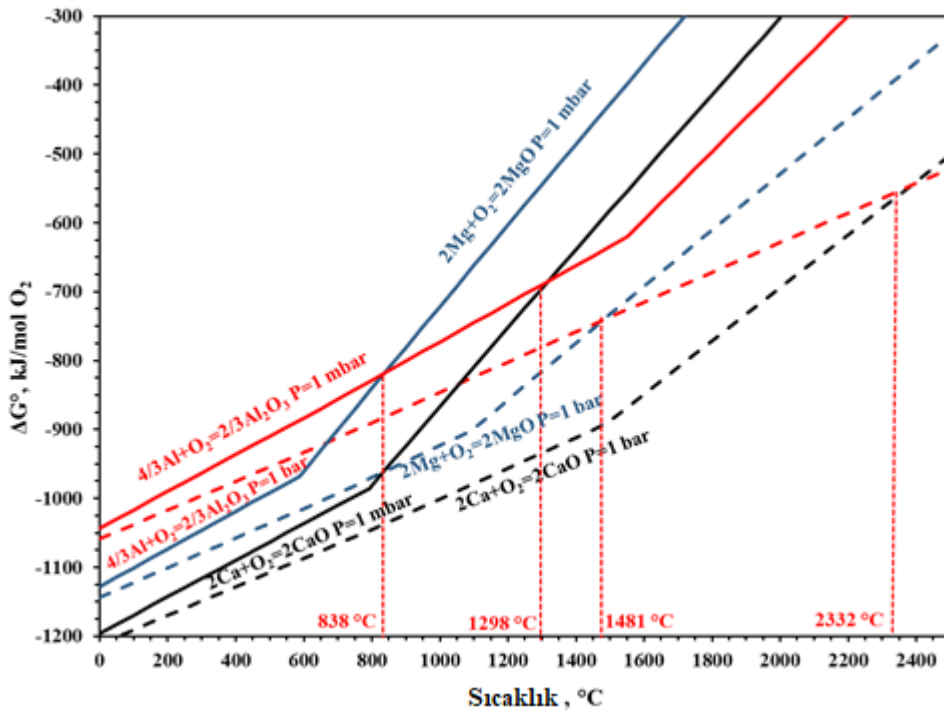
Termokimyasal hesaplamalarda kullanılan FactSage programı, kendi alanında uzun zamandır bilinen iki programın birleştirilmesi ile elde edilmiştir. Bu programlar FACT-Win (önceki adıyla F\*A\*C\*T) ve ChemSage'dir (önceki adıyla SOLGASMIX). Bu alanda yapılan çalışmalar ilk olarak 1976 yılında McGill (W.T. Thompson) ve École Polytechnique de Montréal (C.W. Bale ve A.D. Pelton) üniversiteleri tarafından birlikte yürütülmüş olan, kimyasal termodinamiğin analiz edilmesi amacı ile yapılmıştır. En başta yapılmış olan programlar delikli kartlar üzerinde FORTRAN programı kullanılarak kodlanmıştır. Bu programda saf maddeler ve ideal gazları içeren kimyasal termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Sisteme sonrasında POTCOMP ve TERNFIG algoritmaları eklenerek ikili ve üçlü faz diyagramlarında optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. 1990'lı yılların sonunda ise FACT-DOS programına dönüştürülerek yazılım ve veritabanına sınırsız erişim sağlanmıştır.

1979 yılında McGill Üniversitesi, Datapac ve Telenet arasında telefon bağlantısı ile elde edilen iletişim sistemi sayesinde etkileşimli bir program geliştirilmiştir. 1999 yılında ise FACT-Win sürümü ortaya çıkmış ve tam entegre bir termodinamik veri tabanı kullanıma başlanmıştır.

Sonraki süreçte FactSage programı düzenli olarak kullanılmaya başlanmıştır ve güçlü bir öğrenim aracı olmuştur. Sistemin düzenli olarak kullanılmasıyla, termal kimyanın temellerinin kavranması kolaylamıştır [40].

### 3.1 Magnezyum ve Kalsiyum Redüksiyon Şartlarının Termodinamik İncelenmesi

Bu çalışmada kalsiyum oksitli hammaddeler kullanarak kalsiyum üretimi için FactSage 6.4 yazılımı kullanılarak termodinamik incelemeler yapılmıştır. 1 mbar ve 1 bar basınç atmosferlerinde kalsiyumun alüminyum ile indirgenme koşullarının değişimi Şekil 3.1’de verilmiştir. FactSage 6.4 yazılımına göre CaO’nun redüksiyona başlama sıcaklığı Al için 1298°C’dir (Şekil3.1).



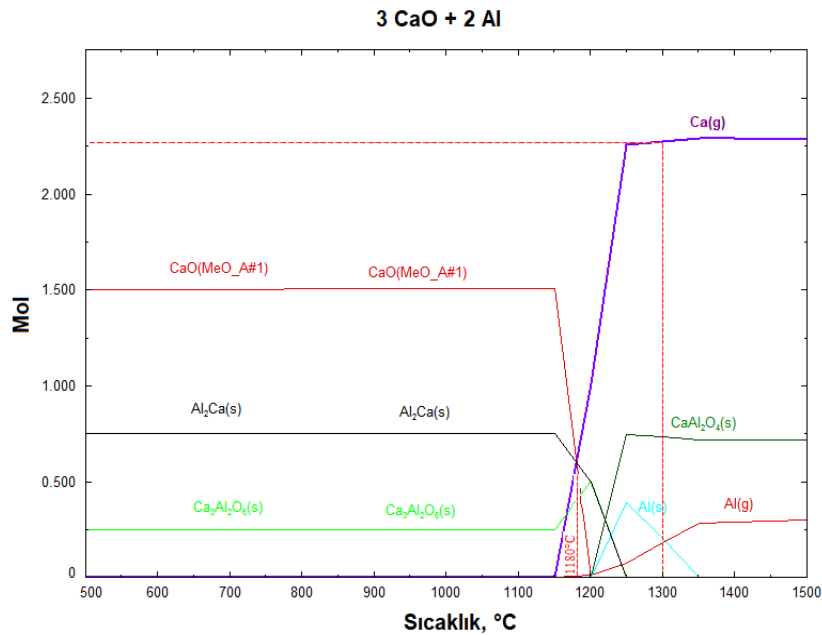
Şekil 3.1 : CaO ve MgO’un redükleyici olarak Al kullanılarak 1 mbar’lık ve 1 bar’lık reaksiyon basıncında Gibbs-Serbest enerjilerinin değişimi [41].

CaO ve MgO’ya ait 1 bar ve 1 mbar basınç altındaki redüksiyon sıcaklıkları ve şartları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

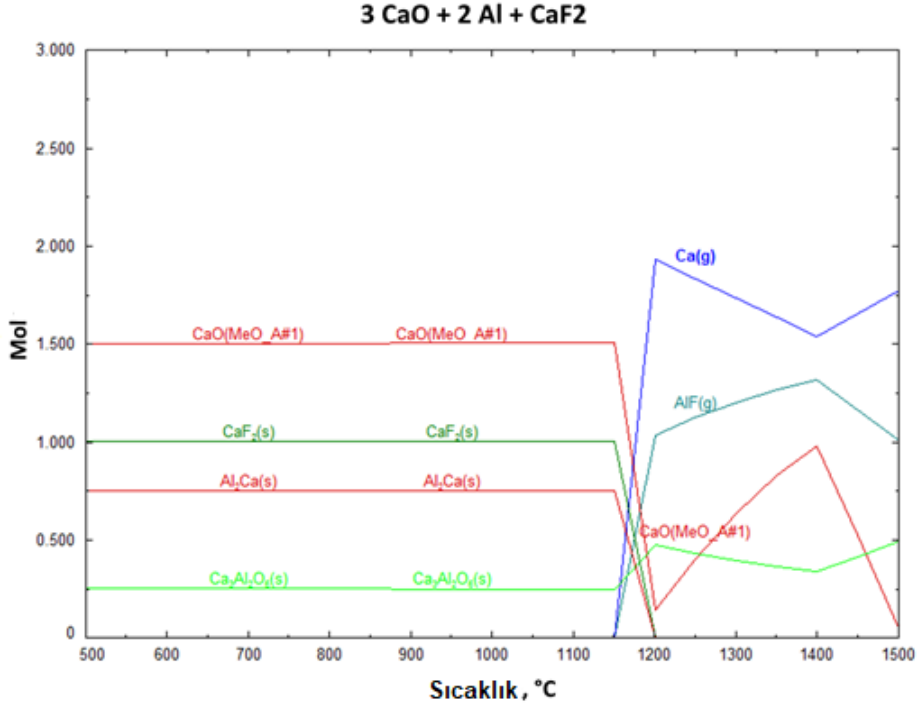
**Çizelge 3.1 :** CaO ve MgO'nun alüminyum ile redüksiyonu için gerekli en düşük sıcaklıklar ve basınç değerleri.

Bileşenler	1 bar	1 mbar
CaO	2332°C	1298°C
MgO	1481°C	838°C

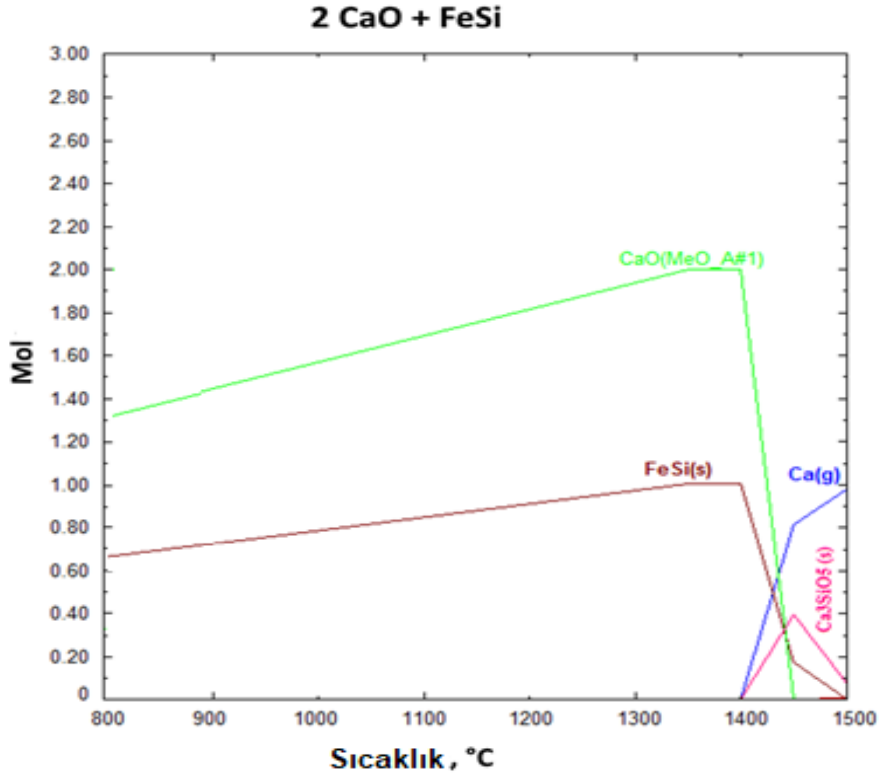
CaO'un kalsiyum metaline redüksiyonu için uygun şartların belirlenebilmesi için FactSage programından yararlanılarak yapılan hesaplamaların sonuçları Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de verilmiştir. Şekil 3.2'den Al redükleyici için  $Ca_{(g)}$  oluşumunun 1150°C'de başladığı ve daha yüksek sıcaklıklarda  $Ca_{(g)}$  fazı miktarının önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Termodinamik incelemelere göre  $Ca_{(g)}$  1150°C ile 1200°C arasında oluşmakta, sıcaklığın 1250°C'ye ulaşması ise  $Ca_{(g)}$  oluşumun sabitlendiği, sonrasındaki artan sıcaklıklarda oluşum miktarının artmadığı anlaşılmıştır. 1300°C'de 2,25 mol  $Ca_{(g)}$  oluşmaktadır. Şekil 3.3'de Al ve  $CaF_2$  ilavesinde ise  $Ca_{(g)}$  oluşumunun yine 1150°C'de başladığı ancak 1200°C'den sonra azaldığı görülmektedir. Artan redüksiyon sıcaklıklarında  $Ca_{(g)}$  fazının 1,75 mol'den 1,55 mol'e kadar düşmesinden dolayı  $CaF_2$  ilavesinin redüksiyon için avantaj sağlamadığı görülmüştür. Şekil 3.4'de redükleyici olarak FeSi ilavesinin yapıldığı şartlarda ise  $Ca_{(g)}$  oluşum sıcaklığı 1400°C'yi aşmaktadır. Bu sonuçlardan hareketle redükleyici madde olarak alüminyum metali kullanımına karar verilmiştir.



**Şekil 3.2 :** CaO + Al reaksiyonu için reaksiyon ürünlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi (% 100 Al stok., 1 mbar) [41].



Şekil 3.3 :  $3\text{CaO} + 2\text{Al} + \text{CaF}_2$  reaksiyonu için, reaksiyon ürünlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi (%100 Al stok., 1 mbar) [41].



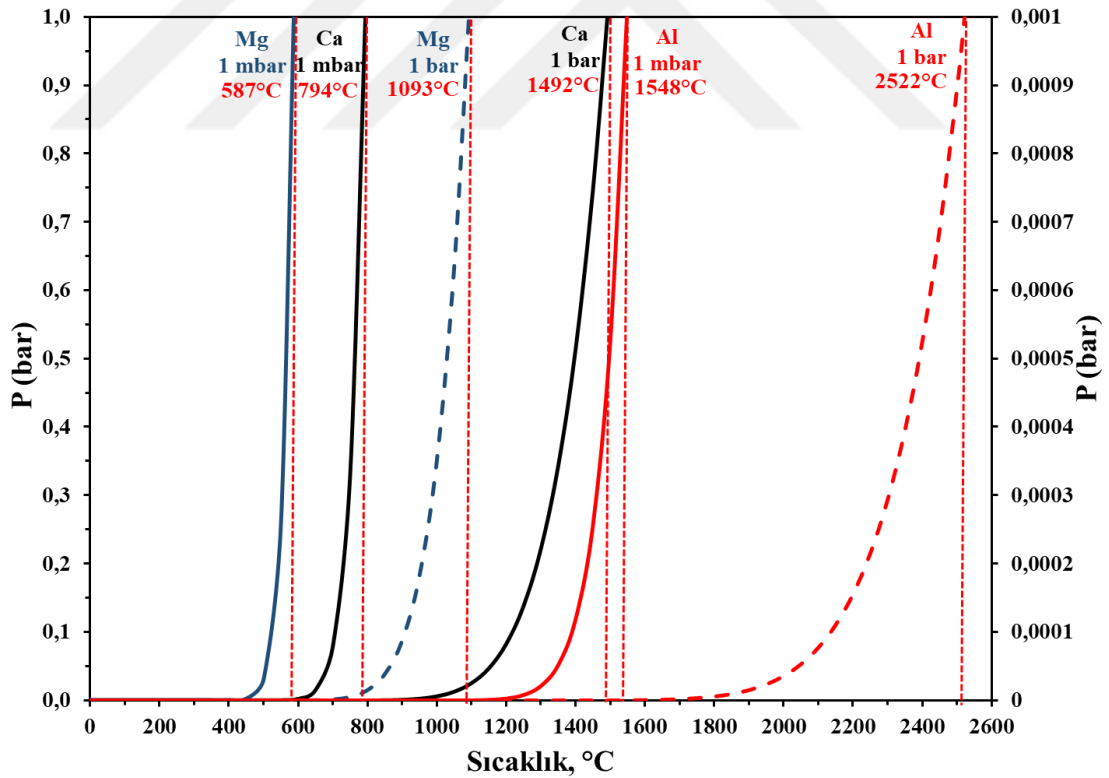
Şekil 3.4 :  $2\text{CaO} + \text{FeSi}$  reaksiyonu için, reaksiyon ürünlerinin reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi (%100 FeSi stok., 1 mbar) [41].



### 3.2 Kalsiyum Buhar Basınç Simülasyonu

Kalsiyum redüksiyonu için Pidgeon Prosesi kullanılarak yapılan çalışmalarda dıştan ısıtmalı çelik retorta şarj yapıp vakum altında ısıtılarak, elde edilmek istenen ürün gaz fazına geçmekte, sonrasında gaz fazındaki ürünler fırının suyla soğutulan bölümünde yoğunlaştırılarak biriktirmektedir. Gaz fazındaki ürünlerin buhar basınçları bu faz geçişleri açısından büyük önem arz etmektedir.

Ca, Mg ve Al metallerinin kısmi buhar basınç değerlerini sıcaklığa bağlı olarak değişimi, sistem basıncının 1 mbar ve 1 bar olduğu durumlar için incelenmiştir. Kalsiyum, alüminyum ve magnezyum için FactSage programı kullanılarak artan sıcaklıklara göre buhar basıncı hesaplamaları yapılmış ve sonuçlar grafik olarak Şekil 3.5’de gösterilmiştir. Şekil 3.5 ve Çizelge 3.2’den görülebileceği gibi kalsiyum metalinin kondense edilebilmesi için sıcaklığın 794°C’nin altına düşürülmesi gerekirken magnezyum için bu değer 587°C’dir. Kondensasyon sıcaklıkları arasındaki bu fark bu iki metalin ayrı ayrı toplanmasında mümkün kılmaktadır.



Şekil 3.5 : Mg, Ca ve Al'un 1 mbar ve 1 bar basınçlar için sıcaklıkla buhar basınçlarındaki değişim.

**Çizelge 3.2 :** Ca, Al ve Mg'un 1 bar ve 1 mbar basınç değerleri için buharlaşma sıcaklıkları.

Metal	1 bar	1 mbar
Ca	1492°C	794°C
Al	2522°C	1548°C
Mg	1093°C	587°C

### 3.3 Kalsiyum Redüksiyon Sonuçlarının Kinetik İncelenmesi

Bu çalışmada kalsiyum redüksiyonu deneylerinden elde edilecek sonuçlar reaksiyon hızını belirlemek içinde kullanılacaktır. Ölçülen ve hesaplanan değerler mevcut kinetik modeller yardımı ile irdelenmiştir. Kinetik irdellemeler Çizelge 3.3'de verilen farklı modeller üzerinden yapılarak, sürecin difüzyon veya tane büyümesi kontrollü olması konusu, benzer çalışmalar ile kıyaslanarak ortaya koyulması amacıyla gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 3.3 :** Matematik modeller [42].

Reaksiyon Modeli	Matematik Model
<b>Difüzyon Kontrollü</b>	
Jander	$[1-(1-X)^{1/3}]^2 = (2k_2/r_0^2)t = kt; k_1=D(c_2-c_1)/P$
Gistling Brounshtein	$1-2/3X-(1-X)^{2/3}=(k_2/r_0^2)t$
Valansi Carter	$[1+(Z-)(X)^{2/3}+(Z-1)(1-X)^{2/3}=Z+2(1-Z)kt$
<b>Tane Büyümesi Kontrollü</b>	
Yüzeyden içeri doğru tepki veren küre	$\ln(1-X)=-(kt)^m$ $kt=1-[1-X]^{1/3}$
Kenar içeri doğru tepki veren dairesel disk	$kt=1-[1-X]^{1/2}$
Temas eden küre	$X=8k^3t^3-12k^2t^2+6kt$

#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında kalsiyum üretiminde CO<sub>2</sub> emisyonunu ve enerji tüketimini azaltmak amacıyla, kireçtaşı (CaCO<sub>3</sub>) yerine magnezyum redüksiyonunda oluşan redüksiyon curufları hammadde olarak kullanılmıştır. Termodinamik hesaplamalar ile redüksiyon için en iyi redükleyicinin alüminyum olduğu belirlenmiş ve deneyler buna göre dizayn edilmiştir.

Kalsiyum'un vakum altında metalotermik yöntemle üretim parametrelerinin optimizasyonunun yapıldığı bu deneysel çalışmada, magnezyum redüksiyon curufu farklı stokiyometrilere Al redüleyici ilaveleri ile farklı sıcaklık ve sürelerde redüksiyon işlemine tabi tutulmuştur.

##### 4.1 Redüksiyon Deneylerine Ait Hammadde, Ekipman ve Deneylerin Yapılışı

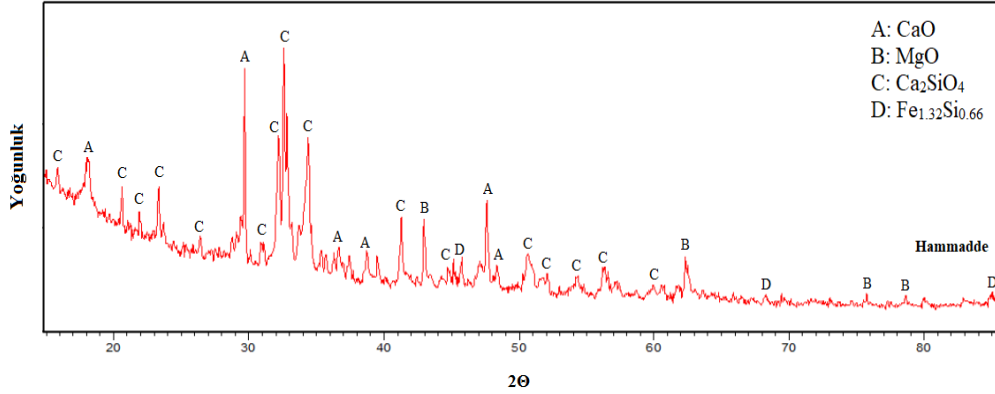
Deneysel çalışmalarda kalsiyum hammaddesi olarak kullanılan Mg redüksiyon curufu, dolomitin (CaCO<sub>3</sub>.MgCO<sub>3</sub>) kalsinasyonu sonucu elde edilen kalsine dolamitin (CaO.MgO) ferro silisyum (FeSi) ile redüklenmesi sonucu Eczacıbaşı Esan (Eskişehir) firmasında oluşmaktadır ve kimyasal bileşimi Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi bu malzeme yaklaşık %58 CaO içermektedir ve FeSi ile redüksiyonu sebebiyle bünyesinde SiO<sub>2</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulundurmaktadır. Kızdırma kaybı değeri ise %2,78 olarak ölçülmüştür.

**Çizelge 4.1 :** Hammadde (Mg redüksiyon curufu) kimyasal analiz sonucu (ağ. %).

CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
57,65	3,68	0,35	5,55	28,35	0,57	0,18

Deneylerde hammadde olarak kullanılan Mg redüksiyon curufunun XRD analizi Şekil 4.1'de verilmiştir. Analiz PANalytical PW3040/60 XRD model cihaz kullanılarak yapılmıştır. XRD pikleri Şekil 4.1'de verilmektedir. Malzeme CaO, MgO, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ve Fe<sub>1.32</sub>Si<sub>0.66</sub> içermektedir. Deneylerde redükleyici madde olarak

kullanılan ve tane boyutu 150 µm olan alüminyum tozu AlfaAesar firmasından temin edilmiştir ve kimyasal bileşimi Çizelge 4.2’de verilmiştir.



**Şekil 4.1 :** Öğütülmüş Mg redüksiyon curufunun XRD paterni.

**Çizelge 4.2 :** Alüminyum redüktan kimyasal analiz sonucu (ağ. %).

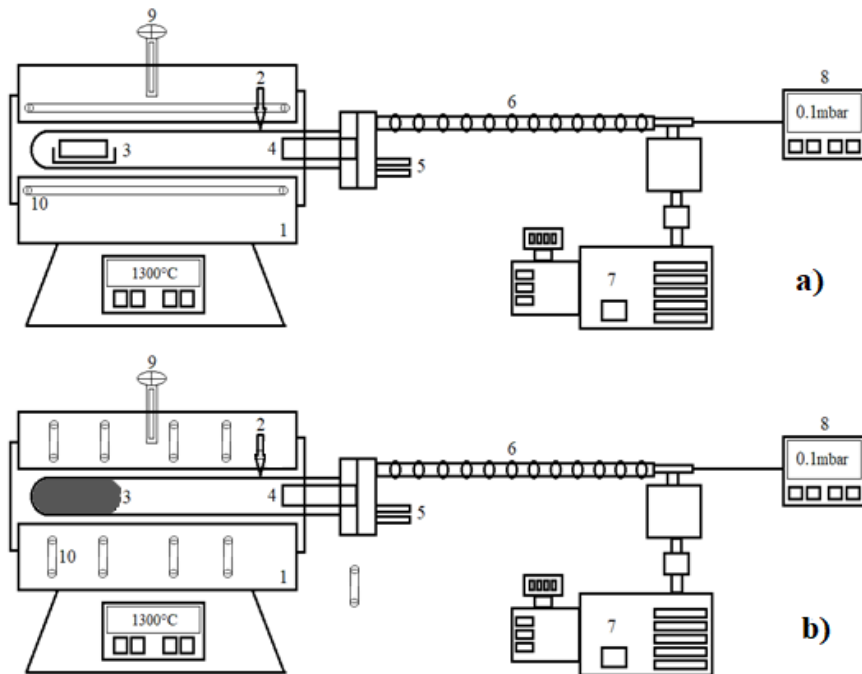
Al	Fe	Mg
99,02	0,84	0,01

Eczacıbaşı Esan firmasından temin edilen Mg redüksiyon atığı kırılıp, öğütülerek homojen hale getirilmiş, kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla karakterize edilmiştir. Termodinamik hesaplamalar sonucu belirlenen stokiometrilere temel alarak Mg redüksiyon curufu ve alüminyum tozu karıştırılarak hidrolik pres yardımıyla peletler oluşturulmuştur. Bu peletler bir seramik kayıkçık yardımıyla 1 lt hacimdeki çelik reaksiyon retortunun sabit sıcaklık zonuna yerleştirilmiş, retortun ağzı kapatılarak vakuma alındıktan sonra (1-5 mbar) sonra, retortun içinde bulunduğu fırın 20 °C/dak hızla ısıtılmaya başlanmıştır. Fırın ve bir ucu kapaklı bir ucu su soğutmalı kapak vasıtasıyla vakum pompasına bağlı retortun şeması Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Laboratuvar ölçekli deneyler Protherm marka 14/105/450 model 1400°C’ye çıkabilen ve DC1010 sıcaklık kontrol ünitesine sahip fırın içerisinde yapılmıştır.

Benzer şekilde 10 lt hacminde retortlar kullanılarak yarı pilot boyutta deneyler de yapılmıştır. Fırın olarak maksimum 1350°C’ye çıkabilen SiC dirençli Heraeus marka fırın kullanılmıştır. Deneylerde vakum atmosferini sağlamak amacıyla maksimum  $2 \times 10^{-4}$  mbar basınç kapasiteli, iki kademeli entegre döner kanatlı pompa ILMVAC-PK8D kullanılmıştır. Çelik tüp içerisindeki vakum seviyesini ölçmek için ILMVAC PIA 100 piezoelektrik sensörü sisteme entegre olarak kullanılmıştır (Şekil 4.2).



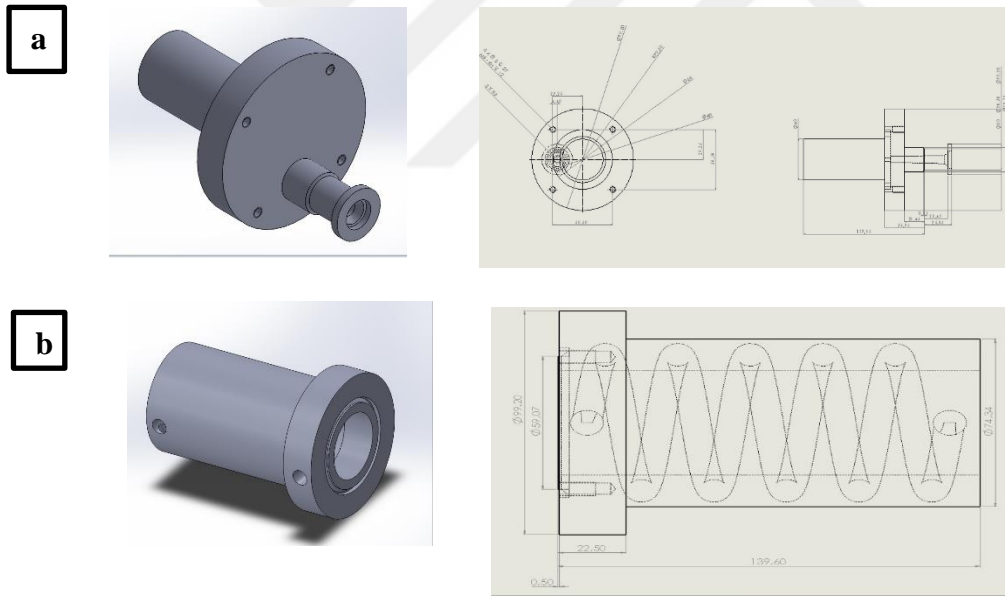
**Şekil 4.2 :** Protherm marka fırın ve ILMVAC PIA 100 piezoelektrik sensör sistemi. Deneyle esnasında sıcaklık ölçümü 6RhPt-30RhPt (EL-18) termokupl kullanılarak yapılmıştır. Deneyle sistemi şematik olarak Şekil 4.3'te verilmiştir.



**Şekil 4.3 :** Deneyle sistemi şematik gösterimi (a) Laboratuvar Ölçekli Fırın (b) Pilot Ölçekli Fırın, 1) Fırın 2) Paslanmaz Çelik Retort 3) a) Seramik Kayıkçık ve Şarj b) Şarj 4) Su Soğutmalı Kapak 5) Soğutma Suyu 6) Vakum Bağlantısı 7) Vakum Pompası 8) Vakum Ölçme Ünitesi 9) Termokupl 10) Silisyum-Karbür Direnç.

Redüksiyon süresince oluşan kalsiyum buharını kondanse etmek amacıyla kapak kısmında mevcut olan su soğutma sistemi devreye alınmış ve retort fırınla birlikte ısıtılmıştır. Deney süresi sonunda retort fırın içerisinde bırakılmıştır ve aynı vakum değeri korunarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Deneyle başlanmadan önce fırın içerisine seramik bir boru yerleştirilir ve çelik retort bu borunun merkezinde olacak bir biçimde konumlandırılır. Pilot ölçekli fırında ise dirençler eşit mesafelerle fırın içerisinde konumlandırılmışlardır, retort refrakter tuğlaların üzerine yerleştirilerek dirençlerin merkezine oturtulur.

Deney düzeneğinin tasarımı yapılırken bütün deneylerde vakum atmosferi oluşturulabilmesi amaçlanmıştır. Deneylerde kullanılan retortlar, kapak kısımlarındaki su soğutma sistemi ile soğutulmaktadır. Bu sebeple paslanmaz çelik boruya su soğutma sistemi eklenmiştir ve vakum ortamı sağlanması için uygun bir kapak yapılmıştır. Sistemin ve kapağın teknik çizimleri Şekil 4.4’de verilmiştir.



**Şekil 4.4 :** a) Retort kapak dizaynı b) Retort su soğutma sistemi dizaynı [27].

Vakum altında metalotermik yöntem ile Mg redüksiyon curufundan kalsiyum redüksiyonu amacı ile yapılan deneysel çalışmalar, vakum atmosferi 1mbar altında olacak şekilde 1200°C, 1250°C ve 1300°C'lik üç farklı sıcaklık altında gerçekleştirilmiştir. Redüksiyon süresi sonunda, retort fırın içerisinde vakum altında bırakılmış ve oda sıcaklığına soğuma gerçekleşene kadar beklenmiştir. Sonrasında oda sıcaklığına gelen retortun kapağı açılarak fırın içerisindeki şarjı taşıyan kayıkçık

dışarı alınarak kalan kalıntının ağırlıklarının ölçülmesinin ardından kimyasal ve XRD analizleri yapılmıştır.

Ca metali için redüksiyon verimi, kalıntı üzerinden aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$\text{Ca redüksiyon verimi \%} = \{[(\text{Ca}_0\% \times W_0) - (\text{Ca}_1\% \times W_1)] / (\text{Ca}_0\% \times W_0)\} \times 100 \quad (4.1)$$

Verilmiş olan bu formülde  $W_0$  hammadde ağırlığını,  $\text{Ca}_0$  % hammadde de kalsiyum ağırlık yüzdesini,  $W_1$  redüksiyon sonrası kalıntının ağırlığını,  $\text{Ca}_1$  % redüksiyon sonrası kalıntıdaki kalsiyumun ağırlık yüzdesini ifade etmektedir.

Yapılan bu çalışmada Mg redüksiyon curufundan Pidgeon Prosesi ile üretiminde, şarj içerisindeki Al redüktantın stokiometrisindeki değişimin etkilerini incelemek için deneyler yapılmıştır. İlk deney grubunda redüktan olarak %100-125-150 stokiometrisinde Al ilavesi yapılmış, 1200°C'de 60-120-180-240 dakika redüksiyon sürelerinde deneyler 1 litrelik retortta gerçekleşmiş olup, şarj ağırlıkları sabit olarak 9 g olarak hazırlanmıştır. Tüm deneyler 1 mbar vakum atmosferi altında yapılmıştır.

İkinci deney grubunda, Al redüleyici ilavesi %100-125-150 stokiometrisinde kullanılmış, 1250°C'de 60-120-180-240 dakika redüksiyon sürelerinde deneyler 1 litrelik retortta gerçekleşmiştir. Deneylerdeki şarj ağırlığı 9 g olarak sabit tutulmuş, deneyler 1 mbar vakum atmosferi altında yapılmıştır.

Üçüncü deney grubunda ise 1300°C Al redüktan %100-125-150 stokiometrik değerinde kullanılmış, 60-120-180-240-360-480 dakika redüksiyon sürelerinde deneyler, 1 litrelik retortta gerçekleşmiştir. Deneyler 1 mbar vakum atmosferi altında yapılmış olup deneylerdeki şarj ağırlığı 9 g olarak sabit tutulmuştur.

Dördüncü grup 10 lt hacmindeki yarı pilot retortda 3 kg'lık şarj kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bütün deney setlerinde redüktan stokiometrilere, sıcaklık ve sürelerin vakum altında metalotermik redüksiyon prosesinin parametre optimizasyonu için değerlendirilmiştir.





## 5. DENEY SONUÇLARI ve İRDELENMESİ

Kıraçtaşıdan kalsiyum üretim yöntemleri literatürde yeterince çalışılmıştır. Ancak vakum altında metalotermik yöntem ile Mg redüksiyon curufundan yola çıkılarak kalsiyum kazanımına ait üretim parametreleri optimizasyonu çalışması ilk defa bu tez kapsamında ele alınmıştır. Yapılan bu tez çalışmasında reaksiyon stokiyometrilерinin, değişen sıcaklık ve sürelerin redüksiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kalsiyum redüksiyonu için en uygun süre, sıcaklık, zaman ve redükthan stokiyometrisi deneyler sonucunda belirlenmiştir.

Mevcut literatür incelendiğinde hava veya suda dengeli olabilecek olası bir kalsiyum alaşımı çok mümkün görünmemektedir. Az miktarda magnezyum ilavesinin mekanik özellikleri geliştirdiği ve metali stabilize ettiği yapılmış olan alaşımlandırma çalışmalarında belirtilmiştir. Baryum, stronsiyum ve Misch metali (seryum, lantan, vb.) içeren alaşımlar olası dengeleyici etkiler için araştırılabilir. Teorik açıdan incelendiğinde, kalsiyum alaşımlarının daha stabil olarak elde edilebilmesi için daha detaylı çalışmaların yapılması gerekmektedir.

### 5.1 Farklı Sıcaklık, Süre ve Redükthan Stokiyometrisinin Ca Redüksiyonuna Etkisi

Kalsiyum redüksiyon koşullarının belirlenmesi ve en uygun parametrelerin belirlenmesi için yapılan deneylerde farklı stokiyometrilere Al redükthan, redüksiyon süreleri ve sıcaklıkların kalsiyum redüksiyon verimi üzerine etkileri araştırılmış ve deneyler sonucu elde edilen veriler birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Tez çalışması sırasında yapılmış olan laboratuvar çapta deneyler vakum atmosferi altında 1200°C, 1250°C ve 1300°C sıcaklıklarda 1 litrelik retortda gerçekleştirilmiştir.

Kalıntıda bulunan kalsiyum miktarı Şekil 5.1, 5.2 ve 5.3'de ve kalıntı üzerinden hesaplanan redüksiyon verimleri Şekil 5.4, 5.5 ve 5.6'da verilmiştir. Deneysel çalışmaların sonucunda redüksiyon kalıntısında kalan en düşük kalsiyum miktarı olan %14 değerine redüksiyon sıcaklığının 1300°C, süresinin 8 saat olduğu, redükleyici maddenin reaksiyon stokiyometrisinin 1,5 katı kadar Al kullanıldığı

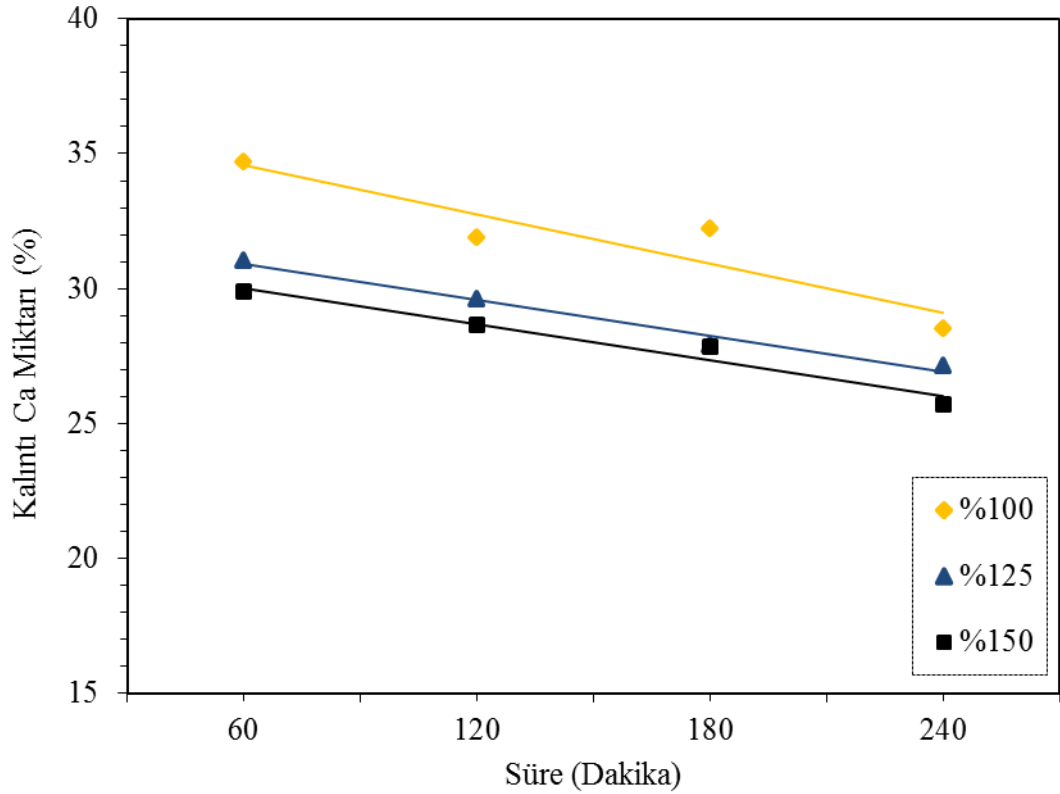
şartlarda elde edilmiştir. Bu şartlarda deneysel çalışmalarda elde edilen en yüksek kalsiyum redüksiyon verimine (%72,2) ulaşılmıştır. Kalıntı içerisindeki kalsiyum miktarı en yüksek verim elde edilen 1300°C ve %150 stokiyometrilik deney grubunda 60 dakikada %23,07 iken 480 dakika için %14 olarak bulunmuştur.

Redüksiyon sıcaklığının 1200°C olduğu deneylerde %100 redüktan stokiyometrisinde redüksiyon süresinin 60 dakikadan 240 dakikaya arttırılması ile redüksiyon sonrası kalıntı kalsiyum içeriği %34,71'den %28,52'e azalırken, redüksiyon verimi %3,2'den %19,5'e artmıştır. Stokiyometrinin %125 olması ile, redüksiyon süresinin 60 dakikadan 240 dakikaya arttırılması ile redüksiyon sonrası kalıntı kalsiyum içeriği %31,01'den %27,11'e azalırken, redüksiyon verimi %5,4'den %21,3'e artmıştır. %150 stokiyometri oranına çıkıldığında ise redüksiyon süresinin 60 dakikadan 240 dakikaya arttırılması ile redüksiyon sonrası kalıntı kalsiyum içeriği %29,87'den %25,69'a azalırken, redüksiyon verimi %5,3'den %19,6'e artmıştır.

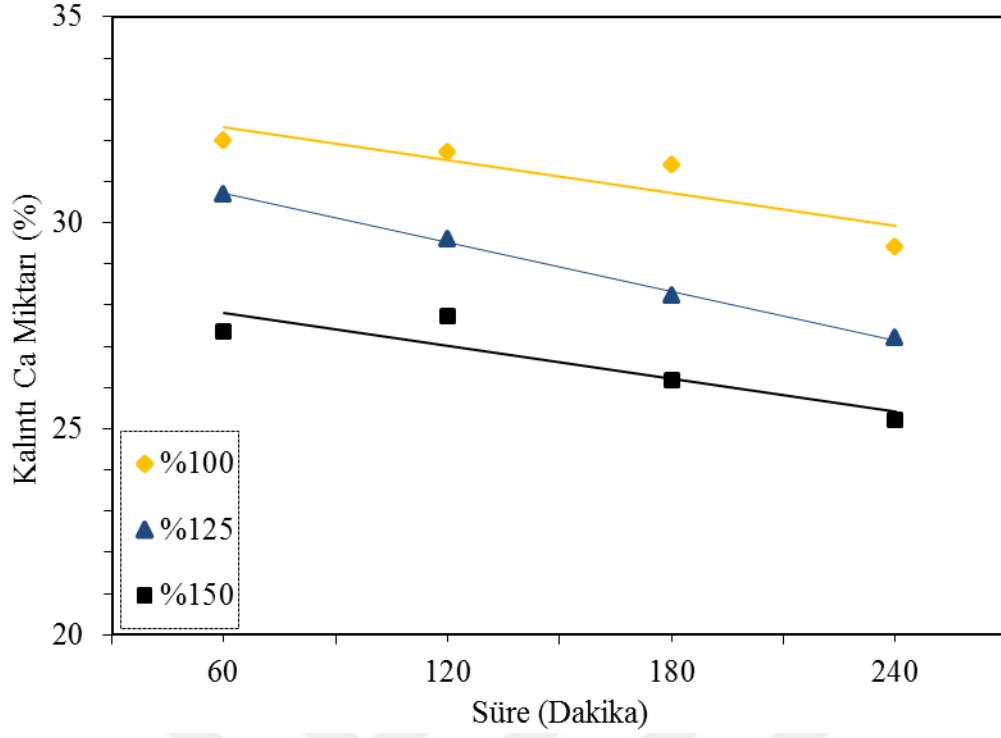
Verim değerlerinin düşük kalması ve kalıntıda halen yüksek miktarda kalsiyum bulunması sebebiyle redüksiyon sıcaklığı 1250°C'ye çıkarılmıştır. Gerçekleştirilen redüksiyon deneylerinde %100 redüktan stokiyometrisinde redüksiyon süresinin 60 dakikadan 240 dakikaya arttırılması ile redüksiyon sonrası kalıntı kalsiyum içeriği %32'den %29,43'e azalırken, redüksiyon verimi %7,4'den %19,9'a artmıştır. Stokiyometrinin %125 olması ile, redüksiyon süresinin 60 dakikadan 240 dakikaya arttırılması ile redüksiyon sonrası kalıntı kalsiyum içeriği %30,70'den %27,19'a azalırken, redüksiyon verimi %6,4'den %20,1'e artmıştır. %150 stokiyometri oranına çıkıldığında ise redüksiyon süresinin 60 dakikadan 240 dakikaya arttırılması ile redüksiyon sonrası kalıntı kalsiyum içeriği %27,36'den %25,23'a azalırken, redüksiyon verimi %11,2'den %22'ye artmıştır.

Redüksiyon sonrası kalıntı Ca içeriğini azaltmak amacıyla redüksiyon sıcaklığı 1300°C'ye arttırılarak deneyler yapılmıştır. Gerçekleştirilen redüksiyon deneylerinde %100 redüktan stokiyometrisinde redüksiyon süresinin 60 dakikadan 240 dakikaya arttırılması ile redüksiyon sonrası kalıntı kalsiyum içeriği %26,43'den %16,07'ya azalırken, redüksiyon verimi %25,4'den %60,1'ye artmıştır. Bu artışa istinaden redüksiyon süresinin 480 dakikaya uzatılması ile kalıntıdaki Ca içeriği %15,86'ya düşerken redüksiyon verimi %61,2'ye artmıştır. Stokiyometrinin %125 olması ile, redüksiyon süresinin 60 dakikadan 240 dakikaya arttırılması ile redüksiyon sonrası

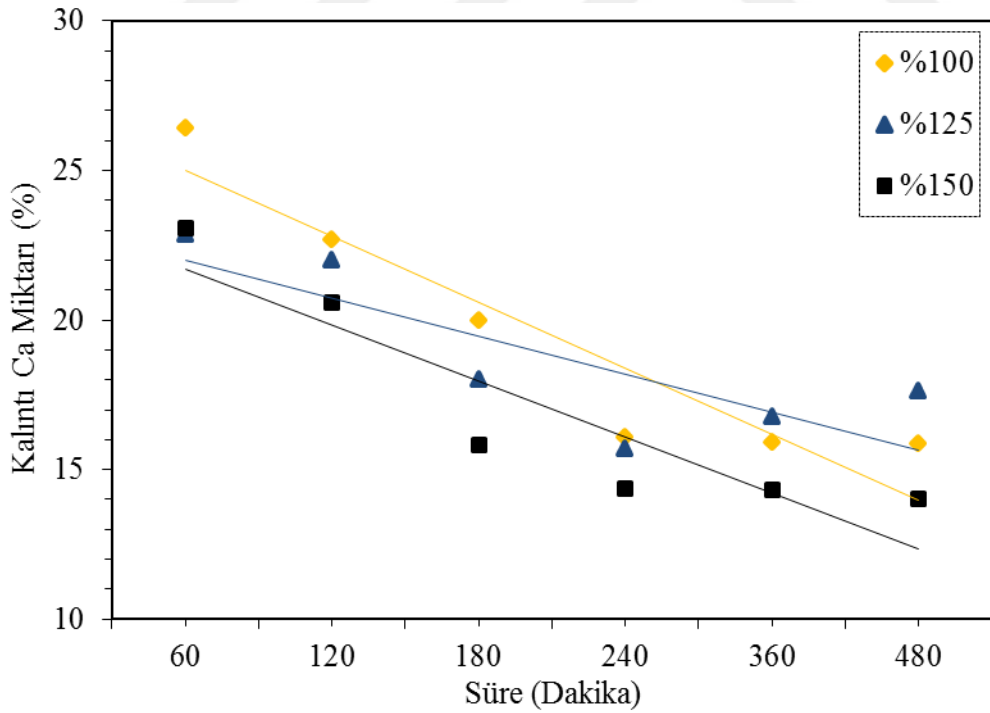
kalıntı kalsiyum içeriği %22,86'den %15,71'e azalırken, redüksiyon verimi %36,1'den %62,4'e artmıştır. Bu artışa istinaden redüksiyon süresinin 480 dakikaya uzatılması ile kalıntıdaaki Ca içeriği %17,62'ya çıkarken redüksiyon verimi %61 olarak hesaplanmıştır. %150 stokiyometri oranına çıkıldığında ise redüksiyon süresinin 60 dakikadan 240 dakikaya arttırılması ile redüksiyon sonrası kalıntı kalsiyum içeriği %23,07'den %14,36'ya azalırken, redüksiyon verimi %36,6'dan %67,7'ye artmıştır. Bu artışa istinaden redüksiyon süresinin 480 dakikaya uzatılması ile kalıntıdaaki Ca içeriği %14'e düşerken redüksiyon verimi %72,2'ye artmıştır.



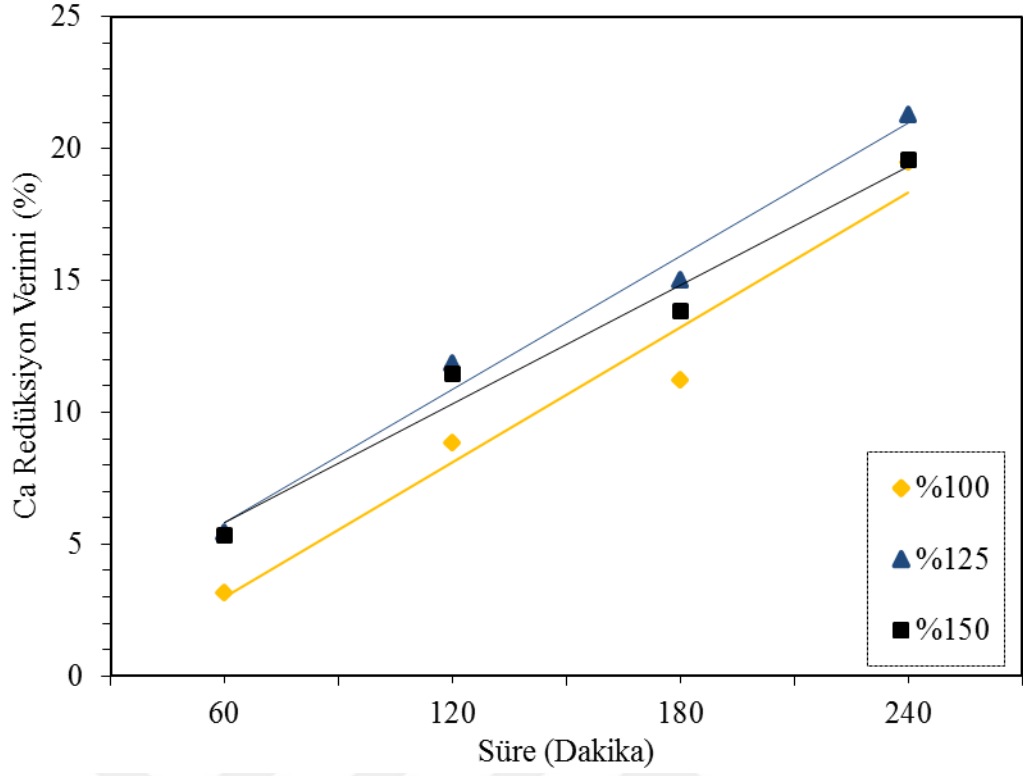
**Şekil 5.1** : Redüksiyon süre, sıcaklık ve redükleyici Al ilave miktarının redüksiyon kalıntısındaki Ca miktarının değişimine etkisi. (Sıcaklık 1200°C, Al stokiyometrisi %100-125-150).



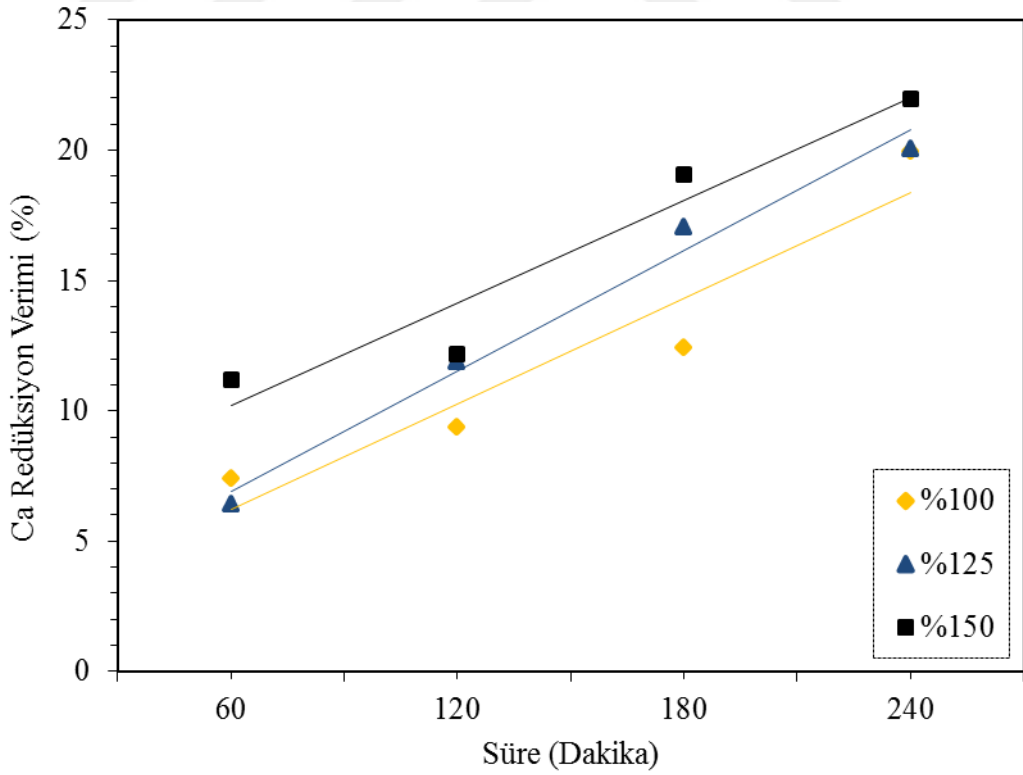
**Şekil 5.2 :** Redüksiyon süre, sıcaklık ve redükleyici Al ilave miktarının redüksiyon kalıntısındaki Ca miktarının değişimine etkisi. (Sıcaklık 1250°C, Al stokiometrisi %100-125-150).



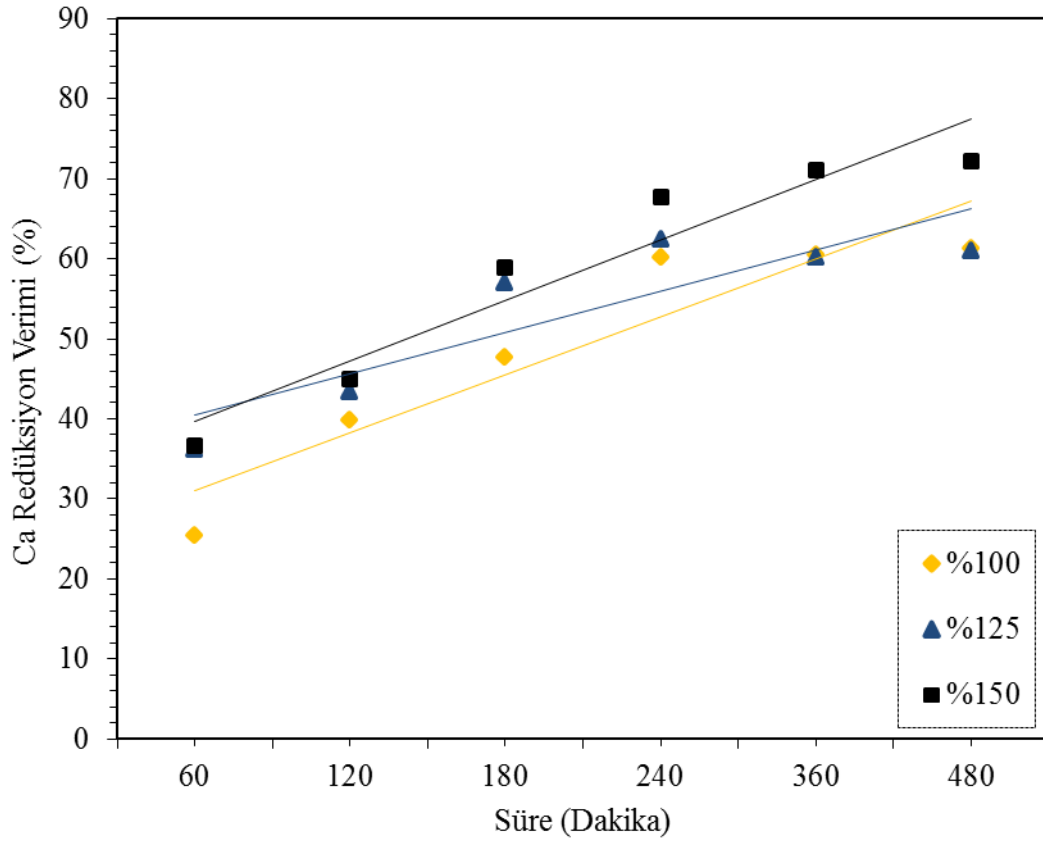
**Şekil 5.3 :** Redüksiyon süre, sıcaklık ve redükleyici Al ilave miktarının redüksiyon kalıntısındaki Ca miktarının değişimine etkisi. (Sıcaklık 1300°C, Al stokiometrisi %100-125-150).



Şekil 5.4 : Redüksiyon süresi, sıcaklık ve redükleyici Al ilave miktarının Ca redüksiyon verimi değişimine etkisi. (Sıcaklık 1200°C, Al stok. %100-125-150).



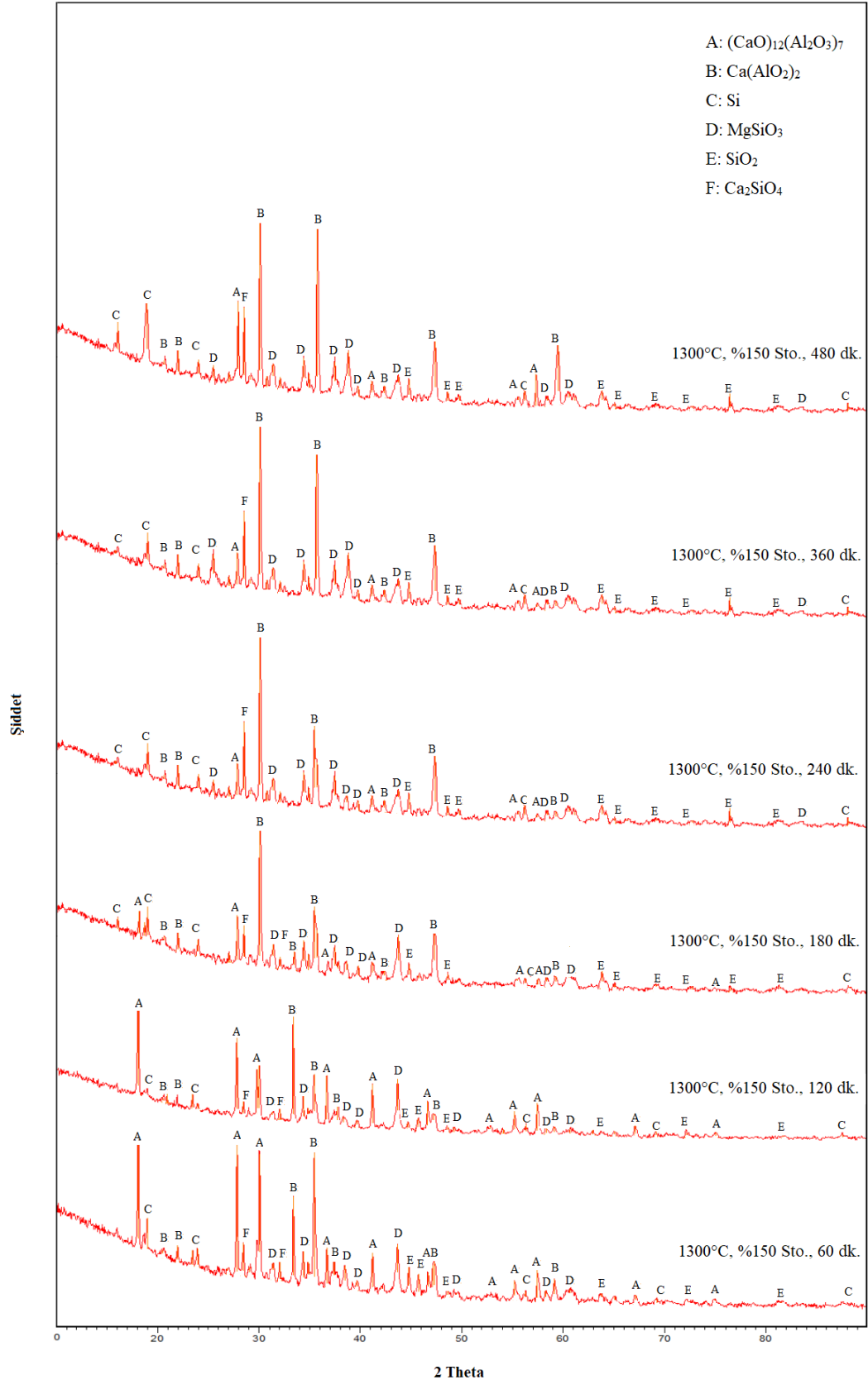
Şekil 5.5 : Redüksiyon süresi, sıcaklık ve redükleyici Al ilave miktarının Ca redüksiyon verimi değişimine etkisi. (Sıcaklık 1250°C, Al stok. %100-125-150).



**Şekil 5.6 :** Redüksiyon süre, sıcaklık ve redükleyici Al ilave miktarının Ca redüksiyon verimi değişimine etkisi. (Sıcaklık 1300°C, Al stok. %100-125-150).

Kalsiyum üretiminde Al redüktan kullanılarak stokiyometri değişimlerinin, sürenin incelendiği ve en yüksek verimlerin elde edilmiş olduğu deneylerde elde edilmiş olan kalıntıların XRD grafiği Şekil 5.7’da verilmiştir.

Artan redüksiyon süreleriyle birlikte kalıntı içerisindeki Ca miktarının düştüğü buna ilaveten redükleyicinin oksit miktarında artış gözlenmektedir. Redüksiyon süresi 60 dakikadan 240 dakikaya yükseldiğinde  $(CaO)_{12}(Al_2O_3)_7$  fazı,  $Ca(AlO_2)_2$  fazına dönüşmüştür. Şekil 5.7 incelendiğinde, redüksiyon süresinin 480 dakika olduğu deney sonunda kalıntıdan elde edilen analizler sonucunda ise yüksek oranda  $Ca(AlO_2)_2$  piki görülmektedir.



**Şekil 5.7 :** Redüksiyon reaksiyonları sonucu elde edilen kalıntıların XRD analiz sonuçları 1300°C, 1 mbar, 60-480 dk.

**Çizelge 5.1 : Deneysel parametreleri ile elde edilen kalıntı kalsiyum yüzdesi ve Ca redüksiyon verimi değerleri.**

Deneysel No	Stok (%)	Toplam Şarj (g)	Basınç (mbar)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	Kalıntı (g)	Kalıntı Ca (%)	Ca Redüksiyon Verimi (%)
1			0,30		60	8,10	34,71	3,2
2	100	Hammadde: 7,05 Al: 1,95	0,30	1200	120	8,30	31,90	8,8
3			0,30		180	8,00	32,23	11,2
4			0,60		240	8,20	28,52	19,5
5			0,50		60	8,40	31,01	5,4
6	125	Hammadde: 6,69 Al: 2,31	0,30	1200	120	8,20	29,62	11,9
7			0,50		180	8,40	27,88	15,0
8			0,70		240	8,00	27,11	21,3
9	150	Hammadde: 6,36 Al: 2,64	0,70	1200	60	8,30	29,87	5,3
10			0,30		120	8,10	28,63	11,5
11			1,80		180	8,10	27,86	13,9
12			0,60		240	8,20	25,69	19,6
13	100	Hammadde: 7,05 Al: 1,95	0,70	1250	60	8,40	32,00	7,4
14			0,80		120	8,30	31,70	9,4
15			0,60		180	8,10	31,40	12,4
16			0,90		240	7,90	29,43	19,9
17	125	Hammadde: 6,69 Al: 2,31	0,60	1250	60	8,40	30,70	6,4
18			0,70		120	8,20	29,61	11,9
19			0,50		180	8,10	28,22	17,0
20			0,80		240	8,10	27,19	20,1
21	150	Hammadde: 6,36 Al: 2,64	0,70	1250	60	8,50	27,36	11,2
22			0,60		120	8,30	27,72	12,2
23			0,90		180	8,10	26,17	19,1
24			0,80		240	8,10	25,23	22,0
25	100	Hammadde: 7,05 Al: 1,95	0,20	1300	60	8,20	26,43	25,4
26			0,30		120	7,70	22,68	39,9
27			0,10		180	7,60	20,00	47,7
28			0,40		240	7,20	16,07	60,1
29			0,20		360	7,20	15,93	60,5
30			0,30		480	7,10	15,86	61,2
31	125	Hammadde: 6,69 Al: 2,31	0,10	1300	60	7,70	22,86	36,1
32			0,60		120	7,10	22,01	43,3
33			0,10		180	6,60	17,99	56,9
34			0,10		240	6,60	15,71	62,4
35			0,20		360	6,55	16,76	60,1
36			0,30		480	6,10	17,62	61,0
37	150	Hammadde: 6,36 Al: 2,64	0,20	1300	60	7,20	23,07	36,6
38			0,30		120	7,00	20,57	45,0
39			0,10		180	6,80	15,81	58,9
40			0,10		240	5,90	14,36	67,7
41			0,20		360	5,30	14,33	71,0
42			0,30		480	5,20	14,00	72,2



## 5.2 Pilot Çapta Yapılan Redüksiyon Çalışması

Kalıntıdan hesaplanan en yüksek Ca verimi, 9 g'lık şarj için %72,2 olarak elde edilmiştir. 1 litrelik retortlarda 9 g şarj için yapılan deneylerde, taç üzerinden Ca verimi hesaplanamamıştır. Bu durumun temel sebebi taç Ca miktarının 9 g'lık şarjda analiz yapmak için yeterli miktarda olmamasıdır.

Kalsiyum oksit içeren Mg redüksiyon curufu ve alüminyum redükten karışımı ile hazırlanmış olan karışımların 1 litre hacimli retortda farklı redükten stokiometrisi, sıcaklık ve deney sürelerindeki metal geri kazanım verimlerine etkisinin incelenmesi sonrasında elde edilen sonuçlar 10 litre hacimli pilot çaptaki retort kullanılarak metalik kalsiyum elde etmek amaçlı deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney parametreleri olarak 1300°C ve 8 saatlik redüksiyon süresi seçilmiştir. Deneye ait parametrelerin detayı Çizelge 5.2'de verilmiştir.

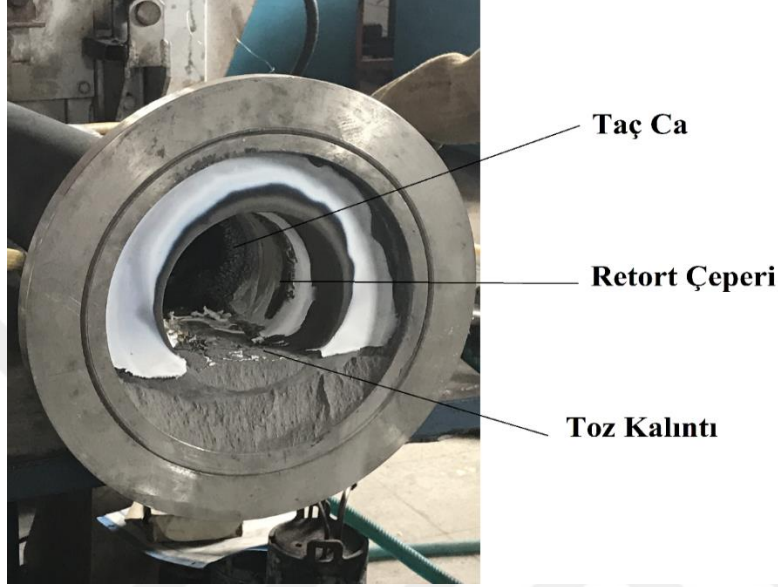
**Çizelge 5.2 :** Deney parametreleri ile elde edilen kalıntı kalsiyum yüzdesi ve verimi (3000 g ağırlık).

Deney No	Stok. (%)	Toplam Şarj (g)	Basınç (mbar)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	Kalıntı (g)	Kalıntıda Ca (%)	Ca Redüksiyon Verimi (%)
43	150	Hammadde: 2120, Al: 880	0,60	1300	480	2140	15,79	61,3

Pilot çapta gerçekleştirilen deneylerde, 2120 g Mg redüksiyon curufu 880 g redükleyici olarak kullanılan Al tozu ile karıştırılarak, 10 lt hacimde retorta beslenmiş, hem redüksiyon sonrası kalıntıdan hem de su soğutmalı kısımda toplanan metalik kısımdan hareketle kalsiyum redüksiyon verimi hesaplanmıştır. Taçdan hesaplanan verim %57,9 olurken, kalıntıdan hesaplanan verim %61,3 olarak hesaplanmıştır. Bu deney şartlarında, yapılan 3 kg ağırlığındaki toplam şarj içerisinde Ca'un redüklendiği şartlarda taç Ca üzerinden yapılan hesaplamaların, kalıntı üzerinden yapılan hesaplamalardan daha düşük verim değerlerine ulaşılması üzerine su soğutmalı kısımda kondensasyonun yeterli seviyede yapılmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

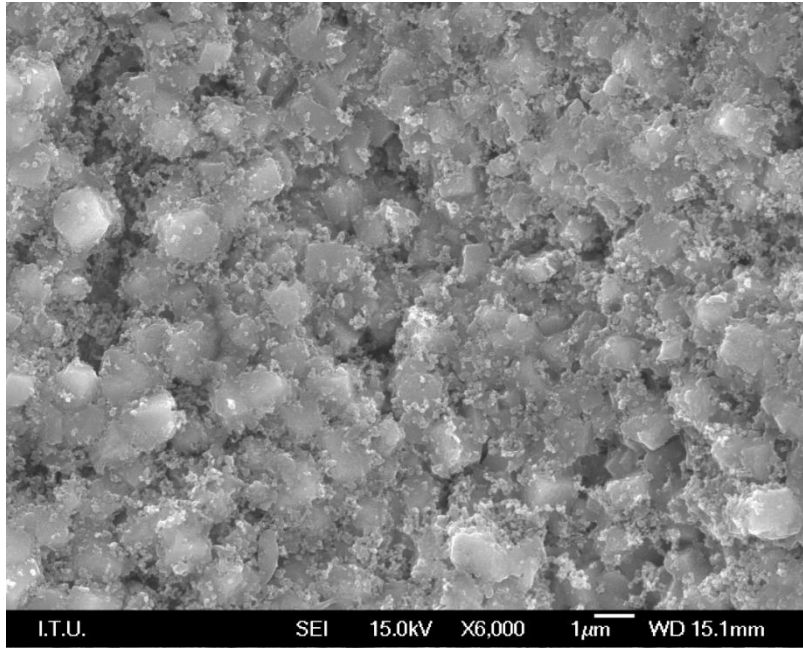
Deneye 10 litrelik retortun fırına yüklenmesinin ardından basıncın 1 mbar'a düşürüldükten sonra fırın sıcaklığı 3 saat içerisinde 1300°C'ye yükseltilmiştir. 8 saatlik redüksiyon süresinden sonra fırın oda sıcaklığına soğutulmuş, sonrasında retort vakumdan çıkarılarak kapağı açılmıştır. Deney sonucunda Şekil 5.8'te görülen Ca taç kristalleri elde edilmiştir. Deney sonucunda elde edilen taç Ca yapısı retort

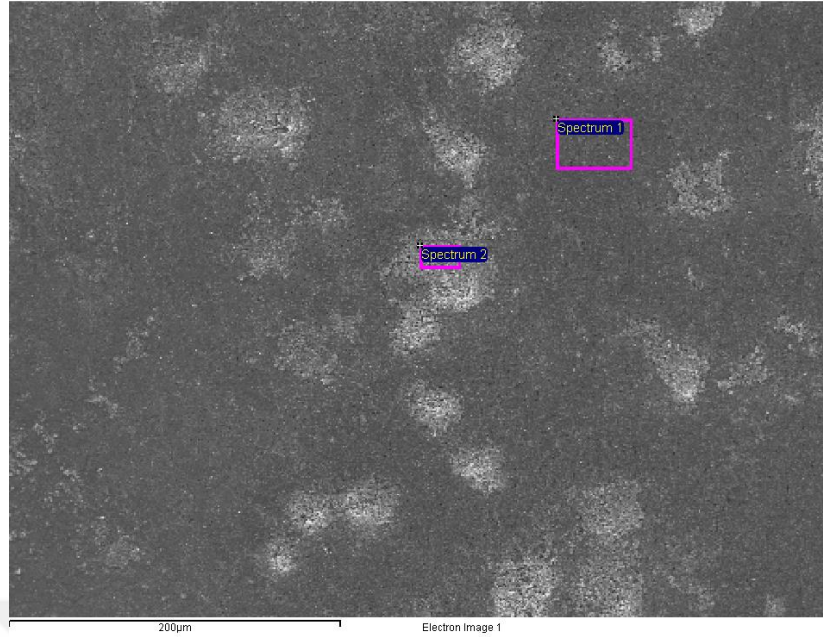
dışarısına çıkarılmak istenmiş ancak toz boyutundaki ürünler yanarak buna engel olmuştur. Yanma sonrasında kalan ürün çıkarılmış ve taramalı elektron mikroskopuyla analiz edilmiştir. Bu ürün, sırasıyla 800, 1200, 1800 ve 2500 mm'lik zımparalarla işlem gördükten sonra, 0,05 mm'lik SiO<sub>2</sub> ile 3 dakika süresince parlatılmış ve sonrasında saf su ile dağlanmıştır.



**Şekil 5.8 :** %150 Al redüktan ilavesiyle yapılan Ca redüksiyon deney sonucu elde edilen taç kristalleri (10 litre retort, 1300°C, 8 saat).

Numunenin SEM ve EDS analiz sonuçları Şekil 5.9'de gösterilmiştir. EDS sonuçlarına göre kalsiyum redüksiyonunun mümkün olduğu açıkça görülmektedir.





Spectrum	In stats.	O	Mg	Ca	Total
Spectrum 1	Yes	5.13	2.03	92.84	100.00
Spectrum 2	Yes	3.06	1.33	95.61	100.00

**Şekil 5.9 :** % 150 Al redüktan ilavesiyle yapılan Ca redüksiyon deney sonucu elde edilen taçın SEM görüntüsü ve EDS analizi.

### 5.2.1 Deney sonuçlarından elde edilen veriler ile yapılan kinetik çalışmalar

Metalik kalsiyum üretiminin amaçlandığı ve hammadde olarak Mg redüksiyon curufunun, redükleyici olarak alüminyum tozunun kullanıldığı redüksiyon deneyleri için redüksiyon kinetiği mekanizmasının ortaya konulması için çalışmalar yapılmıştır.

1lt'lik retortda 1200-1300°C sıcaklık aralığında yapılan redüksiyon deney sonuçları kullanılarak, reaksiyon hız sabitinin (k) belirlenebilmesi amacıyla, 5.1 nolu eşitlikte verilen Jander kinetik modeli kullanılarak deney süresine bağlı olarak hesaplanan kt değerlerinde ki değişimler Şekil 5.10'dan 5.18'e kadar grafik halinde verilmiştir.

$$kt = [1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 \quad (5.1)$$

$$k = A * e^{-E_a/RT} \quad (5.2)$$

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

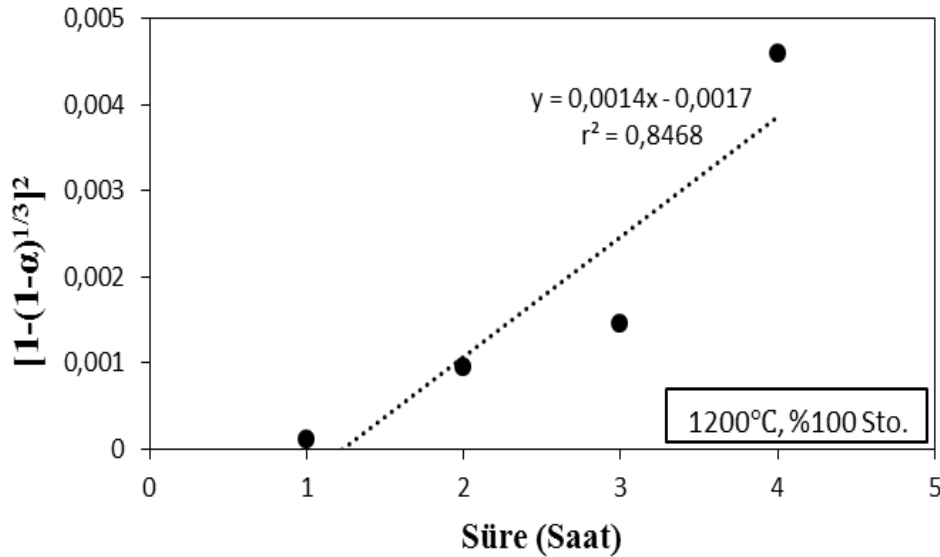
Burada k: hız sabiti; t, zaman (saat);  $\alpha$ , kalsiyum redüksiyon verimi (%); T, Sıcaklık (°C); R, ideal gaz sabiti;  $E_a$ ; aktivasyon enerjisidir. Grafiğin eğimi, Arrhenius Denklemi 5.2'den hesaplanan aktivasyon enerjisinin değerini verir.

Denklem içerisindeki  $\alpha$  değerleri için, deneyler sonucunda elde edilen Ca redüksiyon verimleri kullanılmıştır. Elde edilen  $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ 'e ait değerlerin redüksiyon sürelerine oranlanması ile k değerleri elde edilmiştir (Çizelge 5.3).

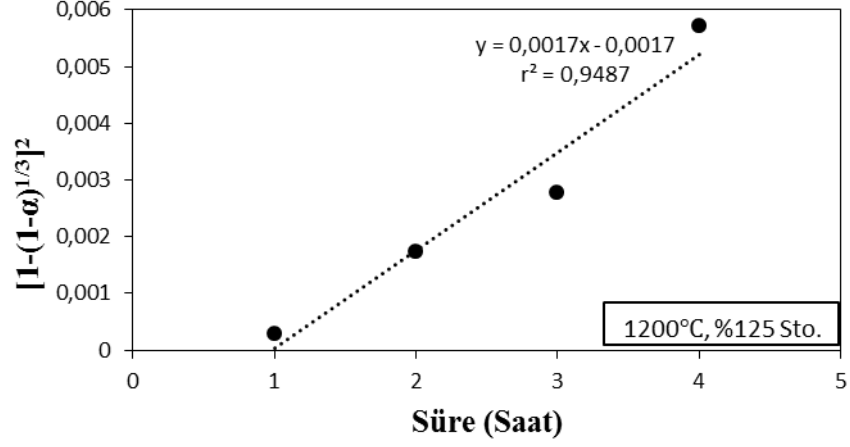
Aktivasyon enerjisi 5.1'deki denklemin her iki tarafında logaritmasının alınması sonrası elde edilen ile çizilen eğriden  $-E_a/R$  değeri elde edilmiştir. Bu matematiksel hesaplamalar,  $\ln k$  değerinden aktivasyon enerjisini hesaplamayı mümkün kılmaktadır [42].

**Çizelge 5.3 :** Deneylere ait Ca redüksiyon verimlerinden elde edilen k değerleri.

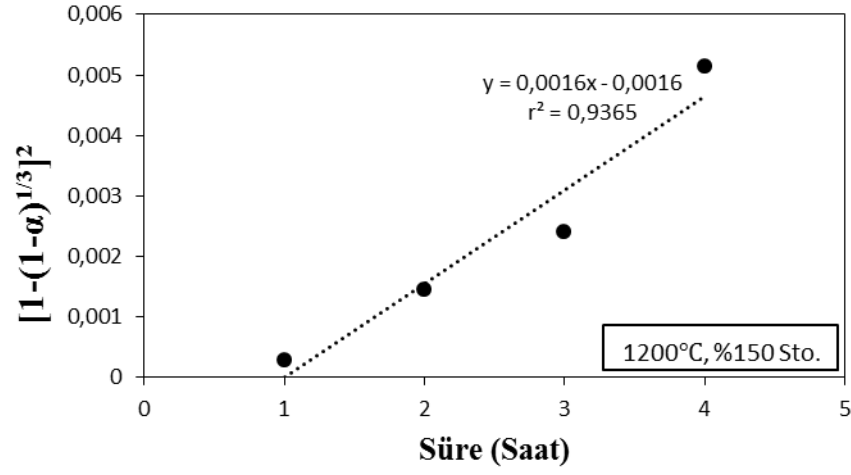
Sıcaklık	k		
	Redüktan Sto.% 100	Redüktan Sto.% 125	Redüktan Sto.% 150
1200°C	0,0014	0,0017	0,0016
1250°C	0,0014	0,0016	0,0017
1300°C	0,0197	0,0262	0,0272



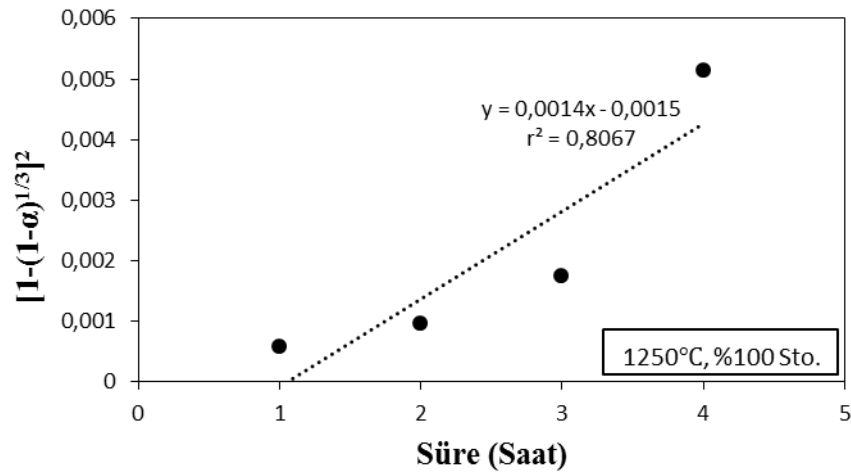
**Şekil 5.10 :** Redükleyici Al'un % 100 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan  $kt$  değerinin süreyle değişimi (T, 1200°C).



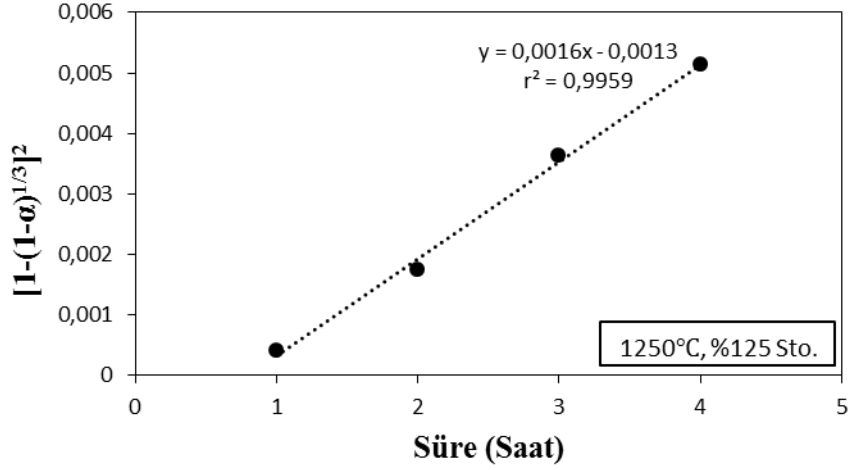
**Şekil 5.11** : Redükleyici Al'un %125 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan kt değerinin süreyle değişimi (T, 1200°C).



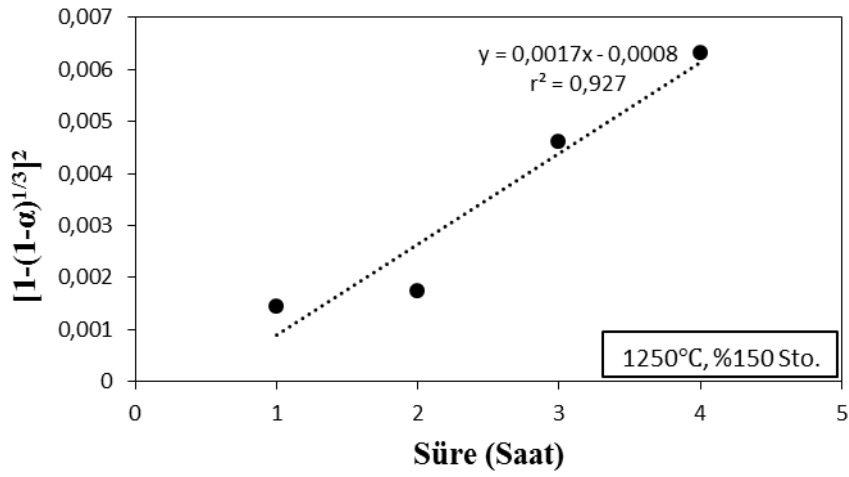
**Şekil 5.12** : Redükleyici Al'un %150 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan kt değerinin süreyle değişimi (T, 1200°C).



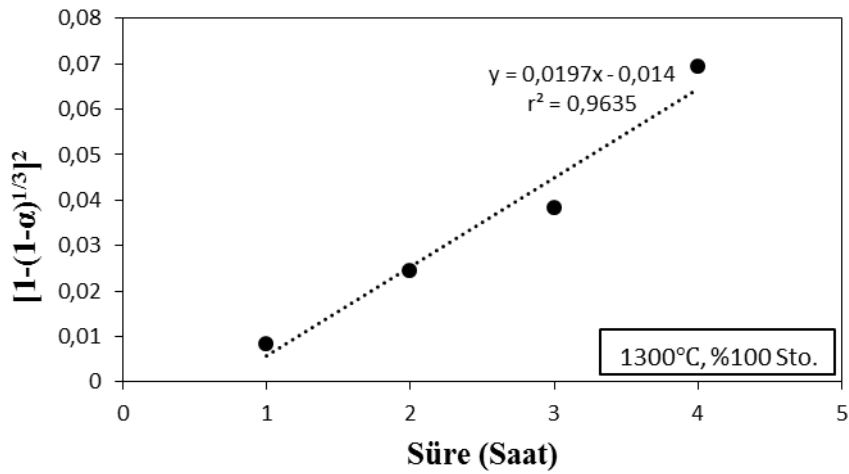
**Şekil 5.13** : Redükleyici Al'un %100 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan kt değerinin süreyle değişimi (T, 1250°C).



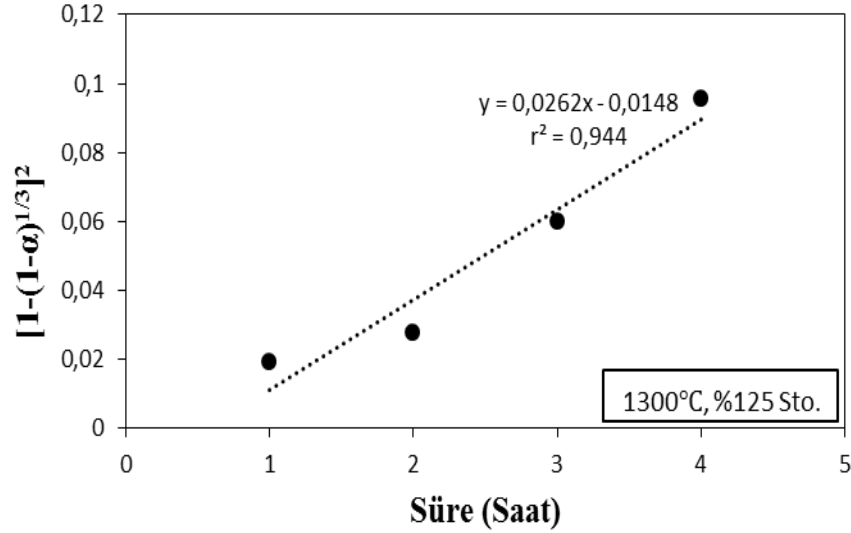
**Şekil 5.14 :** Redükleyici Al'un %125 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan kt değerinin süreyle değişimi (T, 1250°C).



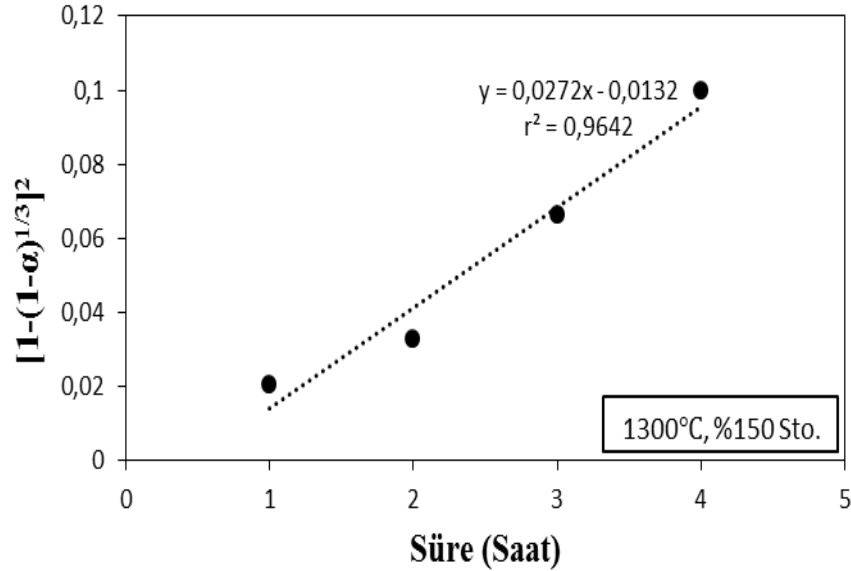
**Şekil 5.15 :** Redükleyici Al'un %150 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan kt değerinin süreyle değişimi (T, 1250°C).



**Şekil 5.16 :** Redükleyici Al'un %100 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan kt değerinin süreyle değişimi (T, 1300°C).



**Şekil 5.17 :** Redükleyici Al'un %125 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan kt değerinin süreyle değişimi (T, 1300°C).

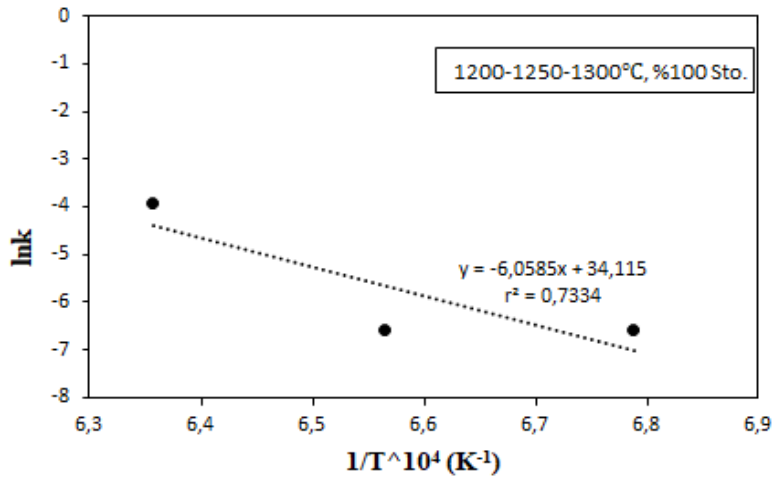


**Şekil 5.18 :** Redükleyici Al'un %150 stokiyometrik oranda kullanıldığı şartlarda Ca redüksiyon verimi üzerinden hesaplanan kt değerinin süreyle değişimi (T, 1300°C).

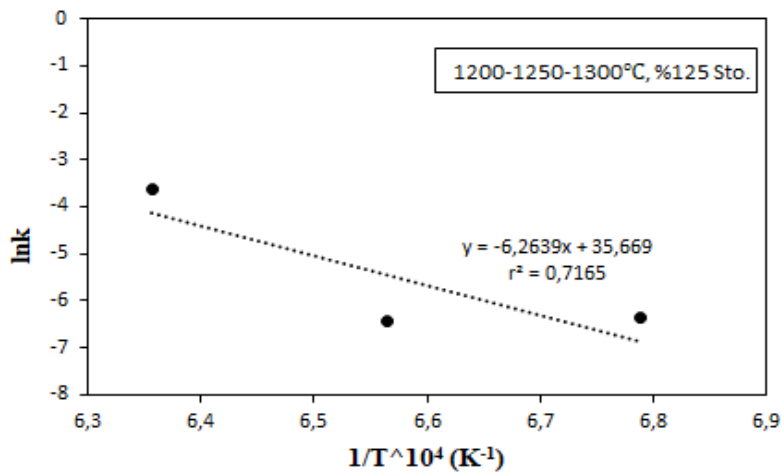
Şekil 5.19-20-21 lnk'nin  $10^4/T$  kalsiyum geri kazanımına (%) ait Arrhenius grafiğini gösterir. Arrhenius Denklemi 5.2'de ki  $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$  formülünün her iki tarafında logaritması alınarak  $\ln k = \ln A - E_a/RT$  denklemi elde edilmektedir. Kinetik sonuçlarda elde edilen k değerlerinin denklemde yerlerine yazılarak çizilen lnk'ya  $1/T \times 10^4$  ( $K^{-1}$ ) grafiğinin eğimleri sonucu  $-E_a/RT$  değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlarda R gaz sabitinin ve T redüksiyon sıcaklıklarının yerlerine yazılması ile aktivasyon enerjisi elde edilmiştir (Çizelge 5.4).

**Çizelge 5.4 :** Kinetik grafiklerin eğimlerinden elde edilen kinetik sonuçlar.

Deney Koşulları		lnk	1/T × 10 <sup>4</sup> (K <sup>-1</sup> )
Sıcaklık	Redükтан Sto.		
1200°C	% 100	-6,57128	6,788175
	% 125	-6,37713	
	% 150	-6,43775	
1250°C	% 100	-6,57128	6,565342
	% 125	-6,43775	
	% 150	-6,37713	
1300°C	% 100	-3,92714	6,356673
	% 125	-3,64201	
	% 150	-3,60454	

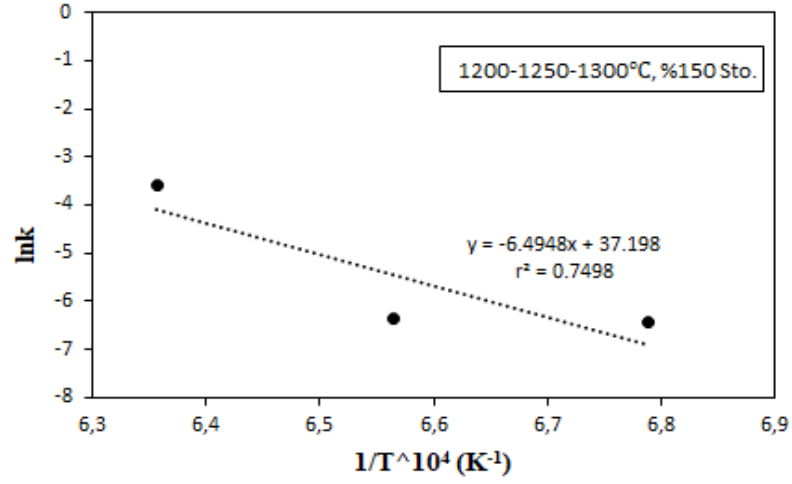


**Şekil 5.19 :** 1200,1250,1300°C, % 100 stokiyometri, kalsiyum redüksiyon verimi için çizilmiş ln (k)'ya 10<sup>4</sup>/T Arrhenius grafiği.



**Şekil 5.20 :** 1200,1250,1300°C, % 125 stokiyometri, kalsiyum redüksiyon verimi için çizilmiş ln (k)'ya 10<sup>4</sup>/T Arrhenius grafiği.





**Şekil 5.21** : 1200,1250,1300°C, %150 stokiyometri, kalsiyum redüksiyon verimi için çizilmiş  $\ln(k)$ 'ya  $10^4/T$  Arrhenius grafiği.

Kinetik çalışmalar Mg redüksiyon curufunun hammadde olarak kullanıldığı redüksiyon sisteminin, saf CaO kullanılarak yapılan redüksiyon sisteminin ihtiyaç duyduğu  $\Delta H^{\circ}_{298}=229,5$  kJ/mol'dan daha yüksek aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. %150 indirgeyici madde stokiyometrisine göre kalsiyum geri kazanımı için aktivasyon enerjisi 540,01 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



## 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu tez çalışmasında üç ana hedef belirlenmiştir. Bunlar, metalik kalsiyum üretimi için hammadde olarak magnezyum redüksiyon curuflarının kullanılarak, kalsiyum metali kazanılması ve geleneksel üretimde kullanılan kireçtaşının kalsinasyonu nedeniyle oluşan CO<sub>2</sub> emisyonunu ve kalsinasyon için gerekli olan enerji tüketimini ortadan kaldırmaktır.
2. Deneysel çalışmalarla, vakum atmosferi altında metalotermik yöntem ile Mg redüksiyon curufunun, Al redükleyici kullanarak metalik kalsiyum üretim parametrelerinin optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.
3. Deneysel magnezyum redüksiyonu sonucu elde edilen ve içerisinde %58'e yakın kalsiyum içeren curuf, hammadde olarak kullanılmış olup %99,02 Al içeren redüktan kullanılarak redüksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu hammaddelerden elde edilen stokiyometrik oranlardaki karışım peletlenerek bir kayıkçık içinde paslanmaz çelik retorta yüklenmiş ve retort içi ortam basıncı 1 mbar'a düşürülmüştür.
4. Bütün deneylerin sonucunda kayıkçık içerisinde kalan redüksiyon kalıntısının ağırlığı tartılmış ve Ca, Mg, Al, Fe, Si, Na ve K içerikleri ölçülmüştür.
5. Vakum altında yapılan redüksiyon deneyleri öncesinde en uygun proses parametrelerinin belirlenmesi için FactSage 6.4 termodinamik veri tabanı kullanılarak, termokimyasal modelleme yapılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde, reaksiyon sonucu oluşması muhtemel ürünler belirlenmiş olup, Al redüktan haricindeki CaF<sub>2</sub> ve FeSi redüktan ilavelerinin proses parametrelerini hem ekonomik açıdan uygun olmayan sonuçlara götüreceği hem de verimi düşürebileceklerinin tespiti yapılmıştır. Buna ilaveten Ca'nın buharlaşma sıcaklıkları belirlenerek, deney sistemlerinin soğutma koşulları belirlenmiştir.
6. Metalik kalsiyum elde etmek için %100 Al, %125 Al ve %150 Al redüktan stokiyometrilere, 1200°C, 1250°C ve 1300°C redüksiyon sıcaklıkları ve 60 dk ile 480 dk arasında redüksiyon süreleri denenmiştir. En yüksek verimli deneyin

parametreleri %150 Al stokiyometrisi, 1300°C redüksiyon sıcaklığı ve 480 dk redüksiyon süresidir ve hesaplanan verim %72,2 dir. Bu şartlarda kalıntı kalsiyum içeriği %14 olarak ölçülmüştür.

7. Ca verimi için yapılan deneylerde sisteme yüklenen şarj miktarları belirlendikten sonra Al redüktan stokiyometrilerindeki artışın kalsiyum verimini de olumlu olarak etkilediği en yüksek verimlerin elde edilmiş olduğu 1300°C'de yapılan deneylerde anlaşılmaktadır. Deney sonuçları redüksiyon süresinin 60 dakikadan 480 dakikaya yükseldiğinde kalsiyum redüksiyonu veriminin arttığını göstermektedir.
8. Laboratuvar ölçekli redüksiyon koşullarının belirlenmesinin ardından, pilot ölçekli deneylere geçilmiş ve en yüksek verimin elde edildiği deney şartlarında çalışılmıştır. 1300°C redüksiyon sıcaklığı, 480 dk redüksiyon süresi ve 3 kg'lık toplam şarj ile yapılan deneyde Ca redüksiyon verimi %61,3 olarak elde edilmiştir.
9. Pilot ölçekli 1300°C'de 10 litrelik retortta yapılan deneyde retortun su soğutmalı bölümünde taç halinde metalik yapılan toplanmış ve bunlar elde edilen ürünün incelenmesinde kullanılmıştır. Kalıntı ise içeriğinin tanımlanması, hem de redüksiyon sonucu elde edilen verimlerin hesaplanması amacıyla kullanılmıştır.
10. Deney sonucu taç kalsiyum-magnezyum alaşımı elde edilmiş yapılan EDS analizinde yapının %1,33-2,03 arası magnezyum içerdiği tespit edilmiştir.
11. Metalik kalsiyum üretiminin ekonomik yönü düşünüldüğünde, vakum altındaki metalotermik yöntemin sıcaklık, süre ve Al redüktan parametrelerinden kaynaklı pahalı olmasından dolayı proses parametrelerindeki optimizasyon bu süreci daha ekonomik hale getirip büyük ölçekte çalışılabilirliğini uygun hale getirmiştir.
12. CaO içeren Mg redüksiyon curufunun hammadde olarak kullanılmasıyla CO<sub>2</sub> emisyonunun (1 ton CaCO<sub>3</sub> için 440 kg CO<sub>2</sub>) azaltılması ve CaCO<sub>3</sub>'ün CaO'e kalsinasyonu için gerekli olan enerji kaybının (178 kJ/mol) ortadan kaldırılması hedeflenmiştir.
13. Sonuç olarak, kalsiyum redüksiyonunun optimum parametreleri %150 stokiyometri Al redüktan, redüksiyon süresi 240 dakika ve 1300°C sıcaklıkta %68 olarak elde edilmiştir. Bu koşullar, kitlesel üretimdeki ekonomik kaygı açısından daha uygun hale getirmektedir.

14. Pilot çapta yapılan deneyin çıktıları, deney düzeneğinin daha yüksek sıcaklık ve redüksiyon sürelerinde yapılabilmesi imkanı oluşturulduğu durumda, Mg redüksiyon curufundaki Ca içeriğinin daha da düşürülebileceği ve su soğutmalı bölgede toplanan kalsiyum taç metal miktarında daha yüksek değerler elde edilebileceğini göstermiştir. Bu amaçla daha farklı retort dizaynı yapılması ve daha uzun redüksiyon sürelerinde denemelerin yapılması tarafımızdan önerilmektedir. Bu amaçla daha yüksek sıcaklıklarda çalışılabilecek retortların geliştirilmesi ile benzer şekilde su soğutmalı bölgede özellikle Ca'un toplanarak korunması gerektiği gözlemlenmiştir.
15. Redüksiyon sonrası oluşan kalıntı içerisindeki Ca miktarlarını azaltmak için redüksiyon sürelerinin uzatılması ve pilot çaptaki deney sonucu elde edilen taç kalsiyum içerisindeki magnezyum miktarının azaltılması için de retort içerisinde farklı soğuma bölgeleri oluşturulması yine önerilerimiz arasındadır.



## KAYNAKLAR

- [1] **Stephen E. Hluchan, Kenneth Pomerantz**, (2006). *Calcium and Calcium Alloys*, BCI, Cambridge, MA, 02138, United States, Cornell University Medical College, New York, NY, United States (Chap. 6)
- [2] **F. Cardarelli**, (2008). *Materials handbook: a concise desktop reference*, 2nd ed., pringer-Verlag, London, pp. 620-622
- [3] **C.L. Mantell**, (1973). *The alkaline earth metals: calcium, barium, and strontium*, in: *C.A. Hampel (ed.) Rare Metals Handbook*, 2nd ed., Reinhold, New York, pp. 15-25
- [4] **X. Jia, G. Cheng-Fu, J. Yong-Gang, W. Yong-He, J. Cent.** (2010). Effect of  $\text{CaCO}_3$  on Hydration Characteristics of C3A, *South Univ. Technol.* 17 918–923
- [5] **U.S. Geological Survey**, (2018). *Mineral commodity summaries 2018: U.S.* Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/70194932>.
- [6] **Miroslav Sokic et al**, (2014). The possibilities of obtaining metallic calcium from Serbian carbonate mineral raw materials, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 20 (3) 397–405
- [7] **Url-1** < <http://www.mmta.co.uk/metals/Ca> >, date retrieved 28.05.2017.
- [8] **C.L. Mantell, C. Hardy**, (1945). *Calcium Metallurgy and Technology*, Reinhold, New York, p. 358
- [9] **C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, A.Luque, A.B. Rodriguez-Navarro, M. Ortega-Huertas**, (2009). *Am. Mineralogists* 94 578-593
- [10] **A.W.D. Hills**, (1968). *Chem. Eng. Sci.* 23 297-320
- [11] **D. Beruto, A.W. Searcy, M.G. Kim**, (2004). *Thermochim, Acta* 424 99-109
- [12] **W. Hodge, R. I. Jaffe, B. W. Gonser** (1949). *Project RAND, Calcium and Calcium-Base Alloys*, Battelle Memorial Institue, Columbus, Ohio, January 1, R-123.
- [13] **G. Chauron**, (1939). *Calcium*, Reine Metalle, A.E. Van Arkel, Berlin.
- [14] **Bastien, P.**, (1935). *Metallurgie*, 32 (1), 129.
- [15] **Milikan**, (1916). *Zeit, Phys, Chem.*, 92-406.
- [16] **C. L. Mantell, and C. Hardy**, (1945). *Calcium, Metallurgy and Technology*, ACS Monograph No. 100.
- [17] **Lindell**, (2009). *Handbook of Nonferrous Metallurgy*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York.

- [18] **A.H. Everts, and G.D. Begley**, (1948). Physical and Electrical Properties of Calcium, *Electrochem. Soc.*, Presented at April, meeting in Columbus, Ohio.
- [19] **P. Bastien**, (1935). Properties of Sublimed Calcium, *Rev. Metalle*, 32 part 1, p.132.
- [20] **Senthoorselvan, S.; Gleis, S.; Hartmut, S.; Yrjas, P.; Hupa**, (2009). M. Cyclic Carbonation Calcination Studies of Limestone and Dolomite for CO<sub>2</sub> Separation from Combustion Flue Gases. *J. Eng. Gas Turbines Power*.
- [21] **Turan, A.; Izquierdo, M. T., Barbour, S.; Garcia, S.; Maroto-Valer, M.M.** (2018). Volatilisation of Pidgeon Process Reduction Slag for In-Situ CO<sub>2</sub> Capture, *19th International Metallurgy and Materials Congress*, p. 330.
- [22] **Turan, A.; Izquierdo, M. T., Barbour, S.; Garcia, S.; Maroto-Valer, M.M.** (2018). In-Situ CO<sub>2</sub> Capture in Magnesium Production Industrial Processes, *14th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*.
- [23] **V. Materic and S. I. Smedley**, (2011). High temperature carbonation of Ca(OH)<sub>2</sub>, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 5927-5932.
- [24] **Kulifeev, V. K.; Kropachev, A. N.; Tarasov, V. P.** (2016). Thermodynamic Investigations and Substantiation of the Aluminothermic Fabrication Method of Calcium, *Russian Journal of Non Ferrous Metals*, Vol. 57, No. 1, pp. 7–13
- [25] **Pidgeon, L.M.; MacCatty, S.A.** (1949). Production of Calcium. U.S. Patent Office Patent Number 2,464,767, 15 October.
- [26] **Habashi F.** (2007). *Handbook of Extractive Metallurgy "Magnesium"*, Wiley doi/10.1002
- [27] **Buğdaycı M.** (2017). *Mg-Sr Alaşımları Üretimi Amacıyla MgO, SrO Sisteminin Redüksiyon Koşullarının İncelenmesi* (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi
- [28] **Carlos A. S. Oliveira, Adriana G. Gumieri, Abdias M. Gomes and Wander L. Vasconcelos**, (2004). Characterization of Magnesium Slag Aiming the Utilization as a Mineral Admixture in Mortar, *International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Buildings and Structures* 8 - 11 November, Barcelona, Spain
- [29] **M. Ilic, S. Miletic, R. Munitlak**, (1999) Environmental protection by utilization of the slag from magnesium production in building materials, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 69:1-2, 217-224, DOI: 10.1080/02772249909358703
- [30] **X. Zhang & Wei Huang**, (2011). Waste Slag Catalyst Applied to Transesterification of Chinese Tallow Kernel Oil, *Energy Sources*, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 33:20, 1877-1882, DOI: 10.1080/15567036.2011.572120



- [31] **Yao Jun Zhang, Le Kang, Hai Xiao Si, Ji Fang Zhang**, (2014). A Novel Alkaliactivated Magnesium Slag-based Nanocomposite for Photocatalytic Production of Hydrogen, *Integrated Ferroelectrics*, 154:1, 120-127, DOI: 10.1080/10584587.2014.904189
- [32] **Fenglan Han, Qixing Yang, Laner Wu, Shengwei Guo**, (2012). Treatments of Magnesium slag to Recycle Waste from Pidgeon Process, *Integrated Ferroelectrics, Advanced Materials Research Vols. 418-420* pp 1657-1667, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.418-420.1657
- [33] **Metals Handbook**, (1978). 9th ed., vol. 1. *American Society for Metals*, Metals Park, Ohio.
- [34] **Qiu, H.D.; Han, M.; Zhao, B.; Xu, G.; Xiong, W.** (2013). Determination of Calcium Metal in Calcium Cored Wire, *Asian Journal of Chemistry*; Vol. 25, No. 17, 9439-9441
- [35] **J. W. Robison**, (1983). Ladle and Mold Treatments with Steel-Clad Metallic Calcium Wire, *Scaninject III, MEFOS*, Lulea, Sweden, pp. 35.1-35.23.
- [36] **D. C. Brown**, (1982). High Quality Strand Cast Steel, 33 *Metal Producing* (Sept.) 62 – 66.
- [37] **R. D. Prengaman**, (1980). Advanced Lead Alloys for Maintenance-Free Batteries, *Lead Development Assoc.*, London, England.
- [38] **S. E. Hluchan**, (1983). Calcium Alloys for Battery Grid Production, *Lead Development Assoc.*, London England.
- [39] **T. Ototani, N. Grant**, (1986). Calcium Clean Steel, *Springer-Verlag*, Berlin, Heidelberg.
- [40] **Bale C.W., Chartran P., Degterov S.A., Eriksson G., Hack K., Ben Mahfoud, J. Melançon R., Pelton A.D., Petersen S.** (2002). FactSage “Thermochemical Software and Databases” *Calphad*, Vol. 26, No. 2, pp. 189-228.
- [41] **Fact Sage 6.4 database**
- [42] **W. Wulandari, G. A. Brooks1, M. A. Rhamdhani and B. J. Monaghan**, (2014). Kinetic analysis of silicothermic process under flowing argon atmosphere, *Canadian Metallurgical Quarterly* VOL 53 NO 1 17 Photocatalytic Production of Hydrogen, *Integrated Ferroelectrics*, 154:1, 120-127, DOI: 10.1080/10584587.2014.904189.



## **EKLER**

**EK A :** Farklı Al redüktan stokiyometri ilaveleriyle yapılan deneyler sonucu elde edilen kalıntıların kimyasal analiz sonuçları.



**EK A**

**Çizelge A.1 : Farklı Al redüktan stokiyometri ilaveleriyle yapılan deneyler sonucu elde edilen kalıntıların kimyasal analiz sonuçları.**

Al Stok (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
100	1200	60	48,60	0,39	19,53	4,82	22,31	0,48	0,06
		120	44,65	0,37	23,43	4,71	23,25	0,42	0,34
		180	45,13	0,37	23,00	4,87	22,08	0,30	0,37
		240	39,92	0,36	27,43	4,77	24,32	0,22	0,06
125	1200	60	43,42	0,78	25,73	4,39	21,89	0,32	0,02
		120	41,46	0,65	27,42	4,53	21,56	0,40	0,03
		180	39,03	0,58	31,46	4,42	21,49	0,34	0,10
		240	37,96	0,60	30,39	4,61	22,64	0,28	0,03
150	1200	60	41,82	0,79	33,39	4,25	16,80	0,31	0,02
		120	40,08	0,34	34,15	4,33	19,10	0,22	0,02
		180	39,00	0,32	34,51	4,30	19,27	0,24	0,02
		240	35,97	0,30	34,46	4,30	21,97	0,23	0,02
100	1250	60	44,80	0,44	28,11	4,65	19,12	0,46	0,08
		120	44,38	0,41	28,03	4,72	19,56	0,29	0,40
		180	43,96	0,38	29,44	4,79	20,12	0,40	0,36
		240	41,20	0,28	31,53	4,92	21,05	0,18	0,09
125	1250	60	42,98	0,41	30,03	4,40	19,60	0,30	0,04
		120	41,45	0,42	32,16	4,50	18,86	0,39	0,06
		180	39,51	0,48	34,23	4,55	19,78	0,26	0,05
		240	38,07	0,38	35,26	4,57	19,04	0,33	0,11
150	1250	60	38,31	0,72	35,94	4,05	17,79	0,29	0,04
		120	38,81	0,63	35,78	4,21	17,62	0,21	0,05
		180	36,64	0,33	34,18	4,32	21,31	0,21	0,04
		240	35,32	0,31	34,85	4,36	23,89	0,23	0,03
100	1300	60	37,00	0,45	28,54	4,75	26,04	0,12	0,01
		120	31,75	0,47	34,43	4,95	25,90	0,15	0,02
		180	28,00	0,21	38,16	5,12	26,18	0,03	0,01
		240	22,50	0,21	40,82	5,38	27,10	0,03	0,03
		360	22,30	0,31	45,62	4,39	26,10	0,02	0,02
		480	22,20	0,21	42,32	5,78	29,10	0,03	0,01
125	1300	60	32,00	0,20	33,00	4,80	26,20	0,03	0,01
		120	30,81	0,33	36,02	5,20	26,55	0,03	0,01
		180	25,19	0,23	38,81	5,58	28,09	0,16	0,02
		240	22,00	0,23	42,57	5,61	27,75	0,03	0,03
		360	23,47	0,43	43,52	4,65	26,22	0,03	0,03
		480	24,67	0,33	45,17	4,61	24,15	0,02	0,04
150	1300	60	32,30	0,37	34,05	4,89	25,80	0,04	0,01
		120	28,80	0,30	38,52	5,05	25,20	0,03	0,02
		180	22,14	0,23	44,48	5,11	26,33	0,04	0,01
		240	20,10	0,20	41,74	5,97	30,27	0,11	0,01
		360	20,06	0,17	37,01	6,62	34,02	0,18	0,03
		480	19,60	0,14	36,20	6,75	34,20	0,25	0,01

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad-Soyad** : Kerem Can Taşyürek  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 12.10.1987, Bahçelievler/İstanbul  
**E-posta** : kctasyurek@gmail.com

## ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2012, Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2013, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

## MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2012-2013 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarları'nda Metalurji üzerine çalıştı.
- 2014-2016 yılları arasında Hattat Holding üretim bölümünde Üretim Mühendisi olarak çalıştı.
- 2016 yılından buyana POSCO Daewoo firması çelik bölümünde Satış Müdür Yardımcısı olarak çalışmaktadır.
- 2018 yılında IMMC 2018'de Young Researcher 1.'lik Ödülü'nü kazandı.
- 2018 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi'nde doktorasını tamamladı.

## DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **K. C. Tasyurek**, M. Bugdayci, O. Yucel, 2018. Investigation of the Parameters That Effect the Vacuum Metalothermic Method and the Calcium Reduction, *19. International Metallurgy and Materials Congress*, 25 - 27 October 2018
- **Kerem Can Tasyurek**, Mehmet Bugdayci, Onuralp Yucel, 2018. Reduction Conditions of Metallic Calcium from Magnesium Production Residues. *Metals* 2018, 8, 383. DOI: 10.3390/met8060383
- M. Bugdayci, **K. Tasyurek**, O. Yucel, 2018. Thermodynamic Modelling of Magnesium, Calcium and Strontium-Oxides Reduction Systems in Vacuum, *TMS Annual Meeting*, March 11-15, 2018, Phoenix, Arizona, USA

- M. Bugdayci, **K. Tasyurek**, O. Yucel, 2017. Thermodynamic Modelling of Metallothermic Strontium, Magnesium and Calcium Production Processes, Tbilisi, *SHS*, Georgia

#### **DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:**

- Murat Alkan, **Kerem Can Taşyürek**, Mehmet Buğdaycı, Ahmet Turan, Onuralp Yücel, 2017. DC Electric Arc Furnace Application for Production of Nickel-Boron Master Alloys, *JOM*, DOI: 10.1007/s11837-017-2439-y, 2017
- **K. Tasyurek**, M. Alkan, O. Yucel, 2013. Development of Nickel Boron Alloys for Brazing Materials, *TMS Annual Meeting*, March 3-7, 2013, San Antonio, Texas, USA. Ni-Co 2013, 365-368

