

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KALSİNE DOLOMIT REDÜKSİYONUNDA GERİ DÖNÜŞÜM ÜRÜNÜ
ALÜMİNYUM KULLANIMININ ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Umut Ali SATILMIŞ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

EYLÜL 2018

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KALSİNE DOLOMİT REDÜKSİYONUNDA GERİ DÖNÜŞÜM ÜRÜNÜ
ALÜMİNYUM KULLANIMININ ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Umut Ali SATILMIŞ
(506161221)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

EYLÜL 2018

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506161221 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Umut Ali SATILMIŞ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “KALSİNE DOLOMIT REDÜKSİYONUNDA GERİ DÖNÜŞÜM ÜRÜNÜ ALÜMİNYUM KULLANIMININ ETKİSİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Nilgün Kuşkonmaz**

Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Şeref Sönmez

İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 3 Eylül 2018

Savunma Tarihi : 14 Eylül 2018





Anneme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca tez yönetimimi üstlenen, karşıma çıkan problemlerde her zaman bir çözüm sunan, değerli hocam Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin bu aşamaya gelmesinde her zaman bana destek olan, yol gösteren başta Dr. Met. Müh. Mehmet BUĞDAYCI olmak üzere, Yük. Met. Müh. Selçuk KAN'a, Yük. Met. Müh. Ömür Can ODABAŞ'a, ve Yük. Met. Müh. Kağan BENZEŞİK'e teşekkürlerimi sunarım.

Kimyasal analizleri büyük bir titizlik ve özveri ile gerçekleştiren Uzm. Z. İnci KOL'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatımı onsuz bu noktaya getiremeyeceğim, hayatında herşeyden çok beni düşünen, aldığım her kararda maddi ve manevi her türlü imkanlarıyla yanımda olan, beni her türlü zorluğa göğüs gererek tek başına hayata hazırlayan annem Satı ERŞAHİN'e en büyük teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, İstanbul Teknik Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi tarafından sağlanan destekle yapılmıştır.

Eylül 2018

Umut Ali Satılmış
Metalurji ve Malzeme Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı	3
2. MAGNEZYUM HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Tarihçe.....	5
2.2 Magnezyumun Özellikleri.....	8
2.3 Magnezyum Kullanım Alanları.....	9
2.4 Magnezyum Üretim Miktarları ve Fiyatları	11
3. MAGNEZYUM HAMMADDELERİ	15
3.1 Magnezyum Oluşumu, Hammadde ve Rezervleri	15
3.1.1 Manyezit.....	16
3.1.2 Dolomit	16
3.1.3 Bişofit.....	16
3.1.4 Karnallit	16
3.1.5 Serpantin	17
3.1.6 Deniz suyu.....	17
3.2 Türkiye’de Magnezyum Hammadde ve Rezervleri	18
4. MAGNEZYUM ÜRETİM PROSESLERİ	21
4.1 Elektrolitik Prosesler	21
4.1.1 Magnezyum elektrolizi hakkında genel bilgiler.....	21
4.1.2 I.G Farben hücresi	22
4.1.3 Dow hücresi	23
4.1.4 Diyaframsız hücreler	24
4.2 Günümüzde Uygulanan Prosesler	26
4.2.1 Dead Sea Magnesium (DSM)	26
4.2.2 Dow prosesi.....	27
4.2.3 Magnola prosesi	27
4.3 Termik Prosesler	28
4.3.1 Karbotermik redüksiyon	28
4.3.2 Alüminotermik yöntem	29
4.3.3 Silikotermik yöntemler	30
5. ALÜMİNYUM CÜRUFU VE İKİNCİL ALÜMİNYUMA GENEL BAKIŞ . 35	

5.1 İkincil Alüminyum Üretimi ve Metalurjisi.....	35
5.2 Alüminyum Cürufundan Alüminyum Geri Kazanımı.....	36
6. TEORİK İNCELEMELER.....	39
6.1 Magnezyum Redüksiyon Şartlarının Termodinamik İncelemesi.....	39
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
7.1 Kullanılan Hammaddeler.....	43
7.2 Kullanılan Alet, Cihaz ve Teçhizatlar	44
7.3 Deneylerin Yapılışı.....	46
8. DENEY SONUÇLARI.....	49
8.1 Magnezyum Metal Kazanım Verimine Redüksiyon Şartlarının Etkisi	49
8.2 Sürenin Redüksiyona Etkisi	49
8.3 Stokiyometrisi Artırılmış Redükta Kullanımın Redüksiyona Etkisi	54
8.4 CaF ₂ İlavesinin Etkisi	56
GENEL SONUÇLAR	59
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	63



KISALTMALAR

K.D.	: Kalsine Dolomit
mbar	: Milibar
dak	: Dakika
XRD	: X-ışınları difraktogramı





SEMBOLLER

P	: Basınç
T	: Sıcaklık
ΔG	: Oluşum Serbest Enerjisi
ΔG°	: Oluşum Standart Enerjisi
kg	: Kilogram
g	: Gram
Mg	: Magnezyum
Al	: Alüminyum
Si	: Silisyum
FeSi	: Ferrosilisyum
\$: Dolar



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Magnezyum üretim tarihçesi.....	7
Çizelge 2.2 : Magnezyumun genel özellikleri.....	8
Çizelge 2.3 : 2016 ve 2017 yıllarındaki dünyada üretilen magnezyum miktarları...	12
Çizelge 3.1 : Magnezyumun belli başlı cevherleri.....	15
Çizelge 3.2 : Türkiye’de maden rezervleri.....	18
Çizelge 6.1 : Farklı redükthanlar için MgO ve kalsine dolomitin 1 bar ve 1 mbar’da minimum indirgeme sıcaklıkları.....	39
Çizelge 7.1 : Deneyleerde kullanılan dolomitin kimyasal bileşimi.....	43
Çizelge 7.2 : Curuf zenginleştirilmesi ile elde edilen ikincil alüminyumun kimyasal bileşimi.....	43
Çizelge 8.1 : 1200°C’de redüksiyon süresine bağlı olarak redüksiyon artında Mg içeriğinin ve Mg redüksiyon veriminin değişimi (1 mbar).....	50
Çizelge 8.2 : 1300°C’de redüksiyon süresine bağlı olarak redüksiyon artında Mg içeriğinin ve Mg redüksiyon veriminin değişimi (1 mbar).....	53
Çizelge 8.3 : Redükleyici olarak kullanılan Al stokiometrisinin etkisi (1300°C, 360 dk, 1 mbar).....	54
Çizelge 8.4 : 1300°C’de 240 dakika süre ile %100 stokiometrik Al ilave ile yapılan deney şartlarında CaF ₂ ilavesinin etkisi (1 mbar).....	56
Çizelge 8.5 : %150 stokiometrik Al ilaveli 1300°C’de 240 dakika süre ile yapılan deneyleerde CaF ₂ ilavesinin etkisi.....	57



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Dünya'da 2010-2017 arası birincil magnezyum üretimi (ton).	1
Şekil 2.1 : Magnezyumun kullanım alanları.....	9
Şekil 4.1 : IG Farben hücresinde, elektrot konfigürasyonu ve elektrolit dolaşımı... ..	23
Şekil 4.2 : Dow hücresi.....	24
Şekil 4.3 : Norsk-Hydro hücresi.	25
Şekil 4.4 : Üç bölümlü bir kloratörün şematik açıklaması.	26
Şekil 4.5 : Karbotermik proses	29
Şekil 4.6 : Pidgeon Prosesinde kullanılan retort 1. Radyasyon kalkanı, 2. Fırın duvarı, 3. Su soğutmalı kondenser, 4. Taç şekilli kristal magnezyum tanecikleri, 5. Vakum pompası bağlantısı.....	31
Şekil 4.7 : Pidgeon prosesinin şematik görünümü.	32
Şekil 4.8 : Magnatherm Prosesi.	33
Şekil 5.1 : Metalin cüruftan ayrılması a) Cüruf oluşumu, b) Oksit yüzeyinde (Al_2O_3) çatlaklar oluşumu , c) Alüminyum ergiyiğine batan ve yüzeyinde yüzen Al_2O_3 parçacıkları, d) Al_2O_3 parçacıklarının kümelenmesi, e) Arayüzeyle alüminyum ergiyiğinin girmesi, f) Arayüzeye giren ergiyiğin oksitlenmesi, g) Ergiyik yüzeyinden cürufun sıyrılması, h) Metalik alüminyumun cüruftan ayrılması.....	37
Şekil 6.1 : MgO'in Si-CaC ₂ ve Al arasındaki tepkimeler için 1 mbar'lık ve 1 bar'lık reaksiyon basıncında Gibbs-Serbest enerjilerinin değişimi.....	40
Şekil 6.2 : Al için artan proses sıcaklığı ile reaksiyon ürünlerinin değişimi (% 100 stok., 1 mbar).	41
Şekil 7.1 : Kullanılan kalsine dolomitin Xışınları analiz grafiği	44
Şekil 7.2 : Deney sistemi şematik gösterimi 1) Fırın, 2) Paslanmaz Çelik Retort, 3) Kayıkçık içindeki peletlenmiş karışım, 4) Mg Yoğunlaşma Ünitesi, 5) Soğutma Suyu, 6) Vakum Bağlantısı, 7) Vakum Pompası, 8) Vakum Ölçme Ünitesi, 9) Direnç.	45
Şekil 7.3 : Deney düzeneği	45
Şekil 7.4 : A) Retort kapak tasarımı, B) Retort su soğutma sistemi tasarımı.	46
Şekil 8.1 : 1200°C'de redüksiyon artığındaki magnezyum içeriğinin redüksiyon süresine göre değişimi	50
Şekil 8.2 : 1200°C'de değişen redüksiyon süresinin magnezyum redüksiyon verimine etkisi.....	51
Şekil 8.3 : 1200° C'de yapılan deneylerin X ışını grafikleri (1 mbar).....	51
Şekil 8.4 : 1300° C'de redüksiyon artığındaki magnezyum içeriğinin redüksiyon süresine bağlı olarak değişimi (1 mbar).....	52
Şekil 8.5 : 1300°C'de değişen redüksiyon süresinin magnezyum redüksiyon verimine etkisi.....	52
Şekil 8.6 : 1300°C'de yapılan %100 stokiometrik Al ilaveli deneylerin X ışınları sonuçları (1 mbar).....	53
Şekil 8.7 : Farklı stokiometrik redükta n lar da kalıntıdaki % Mg değişimi	54

Şekil 8.8 : Farklı stokiyometrik redükta n larda % Mg verim de ğ iř imi	55
Şekil 8.9 : 1300°C’de 240 dakikada farklı stokiyometrilere yapılan deneylerin X ışınları grafikleri (1 mbar).....	55
Şekil 8.10 : 1300°C’de 240 dakika süreli %100 stokiyometrik redükleyiciye farklı CaF ₂ ilaveleriyle yapılan deneylerin X ışınları grafikleri	56
Şekil 8.11 : Redüksiyon artı ğ ında Mg içeri ğ inin de ğ iř imine CaF ₂ ilavesinin etkisi (%150 stokiyometrik Al ilaveli, 1300°C, 240 dk, 1 mbar)	57
Şekil 8.12 : Şarja ilave edilen CaF ₂ miktarının Mg redüksiyon verimine etkisi (%150 stokiyometrik Al ilaveli, 1300°C, 240 dk, 1 mbar).....	58
Şekil 8.13 : 1300°C’de 240 dakika süreli farklı stokiyometrik redükleyiciye CaF ₂ ilaveli deneylerin X ışını grafikleri	58



KALSİNE DOLOMİT REDÜKSİYONUNDA GERİ DÖNÜŞÜM ÜRÜNÜ ALÜMİNYUM KULLANIMININ ETKİSİ

ÖZET

Magnezyum metal üretimi için bugüne kadar birçok yöntem geliştirilmekle birlikte günümüzün hakim teknolojisi, vakumda metalotermik yöntem ile üretimdir. Redükleyici olarak ferrosilisyumun kullanıldığı bu yöntem halen tekno-ekonomik olarak geliştirilmeye açıktır. Bu çalışmada redükleyici maddeye alternatif olarak alüminyum seçilmiştir. Alüminyum tüketiminin de hızla artması, üretim artıklarının da (cüruf) çoğalmasına yol açmaktadır. Alüminyum cüruflarının değerlendirilmesi konusu da günümüzün enerji verimliliği ve çevrenin korunması açısından çok önem kazanmıştır. Alüminyum cüruflarının zenginleştirilmesi ile elde edilen metalik alüminyumca zengin (%53,50 Al) bu malzemeler redükleyici olarak kullanılarak kalsine dolomitten (%38,97 MgO) magnezyum üretimine etki eden parametreler araştırılmıştır.

Termodinamik incelemeler ve stokiometrik hesaplamalar sonrası belirlenmiş karışımlar 1200 - 1300°C'da 1-6 saat aralığındaki redüksiyon sürelerinde redüklenmiş, redüksiyon ürünü kalıntıda magnezyum içeriği ölçülmüş ve bu değerler kullanılarak magnezyum redüksiyon verimleri hesaplanmıştır.

Cüruftan üretilmiş metalik alüminyum değeri %53,50 olan zenginleştirilmiş ürün, kalsine dolomit redüksiyon stokiometrisine uygun olarak redükleyici madde olarak kullanılmış, sıcaklık ve süre gibi parametreler optimize edilmiştir. %100 stokiometri Al ilavesi 1300°C, 6 saat süreyle 1 mbar vakum ortamında gerçekleştirilen redüksiyon işlemiyle redüksiyon sonrası kalıntıda magnezyum içeriği %9,93'e kadar azalmıştır. Bu şartlarda magnezyum redüksiyon verimi %63,22 olarak gerçekleşmiştir.

Stokiometrik alüminyum ilave miktarının %150 olarak kullanıldığı 1300°C'de 6 saat süreyle yapılan deneyde kalıntıda Mg içeriği %5,31'e azalmış redüksiyon verimi ise %80,81 olarak hesaplanmıştır. Benzer şartlarda CaF₂ ilavesi ile 240 dakika süre ile yapılan deneyler sonucunda ise redüksiyon verimi %90,87 ye kadar artırılabilmiştir.

Bu durum alüminyum endüstri atığı cüruftan elde edile metalik alüminyumca zengin ürünün yüksek verimle magnezyum üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir.



THE EFFECT OF RECYCLING PRODUCT ALUMINUM USE ON CALCINED DOLOMITE REDUCTION

SUMMARY

Magnesium is the lightest of all light metal alloys and therefore is an excellent choice for engineering applications when weight is a critical design element. It is strong, has good heat dissipation, good damping and is readily available. Its properties make it easy to weld, forge, cast or machine. It can be alloyed with other metals, making them more beneficial. The use of pure magnesium is rare due to its volatility at high temperatures and it is extremely corrosive in wet environments. Therefore the use of magnesium alloys when designing aerospace and automotive parts is critical. Today's interest in magnesium alloys for automotive applications is based on the combination of high strength properties and low density. In automotive applications weight reduction will improve the performance of a vehicle by reducing the rolling resistance and energy is used in acceleration, thus reducing fuel consumption and, moreover, a reduction in the greenhouse gas CO₂ can be achieved. In the 1920s magnesium began to make an appearance in the automotive industry. The light weight metal began to be used in racing car adding to their competitive edge. Interest in using magnesium in automotive applications has increased over the past decade in response to the increasing environmental and legislative influences. Fuel efficiency, increased performance and sustainability are top-of-mind issues. The use of magnesium in vehicles can, and does, lower overall weight and improves each of these conditions. Many large automotive companies have already replaced steel and aluminum with magnesium in various parts of their products. Magnesium is currently being used in gearboxes, steering columns and driver's air bag housings as well as in steering wheels, seat frames and fuel tank covers. The use of magnesium in automotive applications can provide more than just weight savings. For many years, the desire to identify challenges, solutions, and opportunities regarding the use of magnesium in vehicles has been growing. Magnesium usage on the front end of a vehicle provides not just a lower overall mass for the car, but also allows for the shifting of the center of gravity towards the rear improving the car's handling and turning capabilities. In addition, frequencies that reduce vibration and overall noise can be achieved through the tuning of magnesium parts. Steel components in vehicles can be replaced by a single cast piece of magnesium adding to the strength of the material and allowing for housings to be cast into place. This castability also requires less tooling and fewer gauges, which lowers manufacturing costs.

Cars, vans and trucks are not the only vehicles that have incorporated magnesium in their designs. The aerospace industry has a long history of using the metal in many applications both civil and military. It is critical to lower the weight of air and space craft, as well as projectiles, if we are to achieve decreases in emissions and greater fuel efficiency. These changes will result in lower operational costs as well. Magnesium is

an ideal material for use in these applications, due to limited continuing improvements on aluminum weight reduction, the high cost of fiber metal laminates, and the poor impact and damage properties of low density plastics when subjected to extreme temperatures. Spacecraft and missiles also contain magnesium and its alloys. Lift-off weight reduction is of high importance in their design and a material is needed that can withstand the extreme conditions faced during their operation. Magnesium is capable of withstanding the extreme elevated temperatures, exposure to ozone and the impact of high energy particles and matter. It is also used in large quantity in intercontinental ballistic missiles.

In the 1st half of last century, magnesium was first introduced in the medical industry as an orthopedic biomaterial. There are many characteristics and properties that make magnesium a very attractive option for use in implants and similar applications. Other common implant materials have densities that range from 3.1-9.2g/cm³, whereas the density of natural bone is 1.8-2.1g/cm³. Magnesium alloys are much more comparable, at a density of 1.74-2.0g/cm³. Magnesium is also much more akin to natural bone than other materials in regards to fracture toughness, elastic modulus and compressive yield strength. Not only does magnesium provide the mechanical and physical properties desirable in these applications, it also exhibits some special characteristics. Magnesium is found naturally as an ion in the human body equating to about one mole in a 70kg person, half of which is stored within bone tissue. Magnesium within the body assists in metabolic reactions, has good biocompatibility, and is nontoxic. In addition, uncoated magnesium implants can be biodegradable in bodily fluids through corrosion, which eliminates the need for a further surgery to remove implants. Application of protective coatings can prevent corrosion issues in situations where a more permanent solution is needed. Research and testing of different alloys and formulas for protective finishes is currently in progress with the aim of increasing the array of ways in which magnesium can be used in medical applications.

In the current market, small and portable electronics are trending upward. The demand for compact devices that can be easily transported is booming and magnesium is often a key component in meeting this demand. Many magnesium alloys being used to replace plastics are just as light, but they are much stronger and more durable. Magnesium is also better in regards to heat transfer and dissipation as well as its ability to shield electromagnetic and radio frequency interference. Many electronics require parts or casings with complex shapes which are possible with magnesium. Cameras, cell phones, laptops and portable media device housings are all common applications in addition to the arms of hard drives. Similar to its applications in other industries, magnesium is prized for use in sports equipment due to its light weight and impact resistance. Magnesium also has the ability to be formed into intricate shapes, which is ideal for use in golf clubs, tennis rackets and the handles of archery bows. The damping effects of the alloys also make it a good candidate for bicycle frames and the chassis of in-line skates, since the magnesium can absorb shock and vibration. This absorption allows cyclists to exert less energy and enjoy a smoother, more comfortable ride. Magnesium vaulting poles have also come into production as they have minimal twisting due to their high torsional strain resistance.

Magnesium is utilized in optical and hand-held tool design. Wearers of spectacles often desire an aesthetically pleasing frame that is not felt during day-to-day wear but is sturdy enough to handle being removed and replaced throughout the day. Rifle scopes and binoculars must be stable in order to be effective and a light weight is also beneficial in their marketability. Magnesium allows for these design criteria to be met.

Hand-held work tools and devices such chain saws, hand shears, hand drills, pneumatic nail guns and weed whackers are all perfect candidates for magnesium applications. The low density, comparative strength and vibration damping capabilities are all desirable characteristics in creation of handheld tools such as these. Magnesium has also found its way into small household appliances such as vacuums. By utilizing this material for a vacuum head, it will be light enough to easily move around as well as being dent resistant in normal use when coming in contact with furniture and other obstacles. As the inherent benefits of magnesium applications are further realized, the ways in which it can and will be used become numerous. Demand for sustainable, lightweight and recyclable materials is ever increasing with the push towards environmentally-conscious products, which can only be beneficial for the magnesium industry.

Dolomite, one of the minerals in which magnesium is produced, is found in high quantities in our country and new trend is shown in its production.

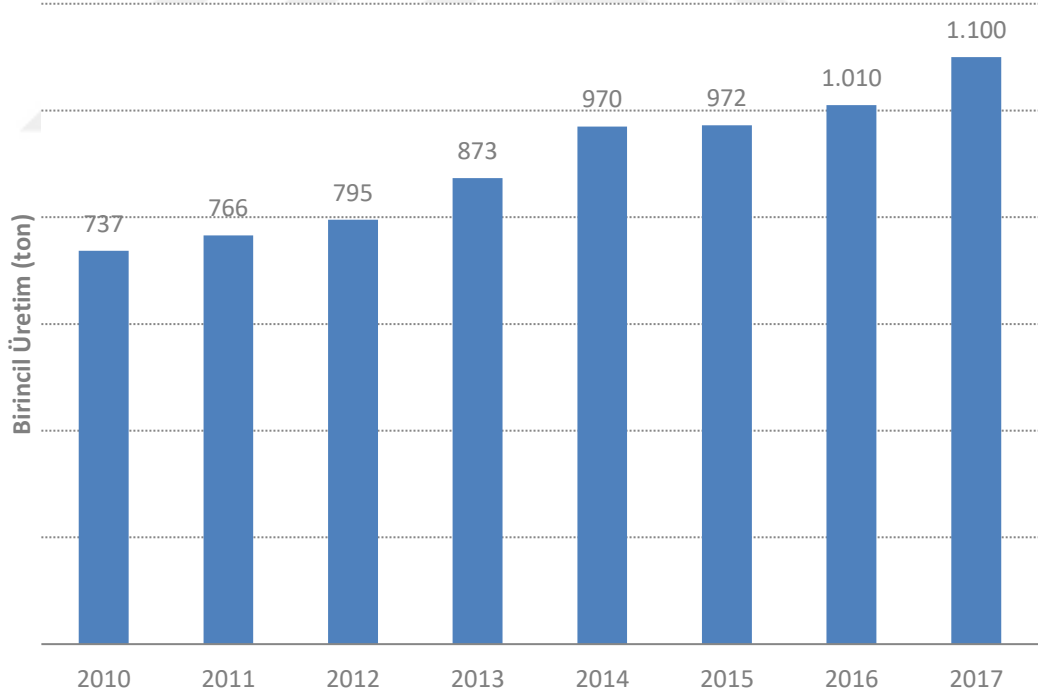
Many processes have been developed to produce magnesium. In this study, magnesium production was investigated by metalothermic method. However, the important point in the study is that pure aluminum is not used as a reducing agent. Instead, aluminum dross is used which is enriched in reductant, that is to say with increased aluminum content. Because aluminum dross is a side product in aluminum production and its evaluation is very important both in terms of energy and environmental impact. Secondary aluminum replaces primary aluminum with a 95% gain in energy. In addition, a considerably large environmental space is required for the storage of aluminum waste. For these reasons, calcined dolomite was reduced by this dross, which made it possible to use aluminum dross again in production, and magnesium production was investigated.

In experimental studies, as magnesium raw material calcined dolomite (38,97% MgO) and as reducing agent enriched aluminum dross (58,50% Al) have been used. These materials were first ground and mixed to prepare mixtures at appropriate stoichiometric ratios. Each of the mixtures was used for separate experiments. The mixture was pelletized and placed in the alumina boat and it was loaded to a stainless steel retort with water cooling system at the end. The retort is placed so that it is centered in the furnace, closed to ensure vacuum conditions and connected to the vacuum motor. The mixture was kept in the retort during the required test period in the environment where the oven was brought to the proper temperature and the vacuum was about 1 mbar and the weight loss was determined by removing weight at the end of the experiment. Also the chemical analysis of the sample and the X-ray analysis were examined. From these determinations, magnesium production was investigated in the direction of magnesium reduction recovery and the % Mg content of the residue. The effects on the reduction of the different time, temperature, stoichiometry and addition of the scouring agent were investigated as a result of the experiments carried out. As a result of the experiments; In the experiment with 150% Al dross, 5% calcium fluoride, the highest Mg reduction recovery reached 90.87% and the lowest amount of Mg (2.61%) reached during this study. According to this result, in the reduction of calcined dolomite with Al dross; It has been observed that the use of high Al stoichiometry and the addition of scouring agent (CaF₂, minimum 5% of mixture) ensure the highest results.



1. GİRİŞ

Magnezyum bir toprak alkali metal olup, evrende kitlesel olarak dokuzuncu, yerkabuğunda sekizinci ve deniz suyunda ise çözünmüş olarak bulunan en bol üçüncü elementtir. Teknolojinin büyük bir hızla ilerlemesiyle hafif yapısal malzemeye duyulan talep artmış, magnezyum da bundan payını almıştır. Tarihsel süreçte magnezyum üretimi önemli ölçüde artmış, kendine geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Genel olarak birincil magnezyum, alüminyum bazlı alaşımların kullanıldığı otomotiv, uçak, roket, ambalajlama vb. alanlarda kullanılmaktadır. Yapısal olarak ise dökme ve dövme ürünlerde kullanılırken ayrıca demir ve çeliğin desülfürizasyonunda kullanılır.



Şekil 1.1 : Dünya'da 2010-2017 arası birincil magnezyum üretimi (ton) [1].

Şekil 1.1 de görüldüğü üzere, Dünya 2010 yılı 737000 ton olan magnezyum üretim miktarı, 2017 yılında 1100000 tona kadar yükselmiştir. Bu yükseliş, her yıl magnezyuma olan talebin arttığını göstermektedir.

Magnezyum üretimi iki şekilde yapılmaktadır. Bunlar elektrolitik ve metalotermik yöntemlerdir. Elektrolitik yöntemde hammadde olarak klorlanmış ve susuzlaştırılmış MgO bileşikleri kullanılır, Dow, Magnola, Dead Sea, AM, IG Farben üretim prosesleriyle de üretim yapılır. Ancak bu yöntemlerde yüksek enerji tüketimi ve reaksiyon sonunda ortaya çıkan klor gazı önemli dezavantajlardır. Metalotermik yöntemlerde Mg kaynağı olarak kalsine dolomit ve redüktant olarak ferrosilisyum kullanılmaktadır. Vakum altında gerçekleştirilen redüksiyon prosesinde, magnezyum gaz faza geçirilip, kondansatörde taş olarak elde edilmektedir. Sabit retortların kullanıldığı Pigdeon prosesi ve elektrik ark fırını takviyeli Magnatherm Prosesi olmak üzere metalotermik yöntemler iki sınıfa ayrılmaktadır.

Ülkemizde (görünür ve muhtemel olmak üzere) 19.817.124.196 ton dolomit, 110 milyon ton manyezit rezervi bulunmaktadır. Ancak ülkemizde 2015 yılına kadar Mg üretimi yapılmamıştır. Türkiye'nin yıllık magnezyum ithalatının son yıllarda 4000 ila 6000 ton arasında olduğu görülmektedir. Bu talebin karşılanabilmesi için ülkede magnezyum üretiminin yapılması önem arz etmektedir.

Metalotermik yöntemlerle magnezyum üretiminde kullanılan redükleyici madde olarak kullanılan metallere biri de alüminyumdur. Alüminyumun redükten olarak kullanıldığı proseslerde yüksek üretim verimlerine ulaşılmıştır. Bu çalışmanın özgün tarafı redükten olarak saf Al yerine ilk kez Al cürufundan üretilen metalik alüminyumca zengin ürünün kullanılmasıdır. Çünkü alüminyum cürufu alüminyum üretiminde bir yan üründür ve kesinlikle değerlendirilmesi gerekmektedir. İkincil alüminyum birincil alüminyum üretimine göre % 95'lik bir enerji geri kazanımı sağlar. Enerji geri kullanımının dışında çevresel etki olarak bakıldığında Al cürufu için önemli ölçüde büyük çevresel atık alanları gerekmektedir. Dolayısıyla çalışmanın asıl amacı ikincil alüminyumla bu sayılan etkileri göz önünde bulundurarak magnezyum üretimini araştırmaktır.

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı vakum altında metalotermik yöntemle, kalsine dolomitin geri dönüşüm ürünü alüminyum cürufundan elde edilen metalik alüminyum içeriği yüksek ürün ile redüklenerek magnezyum üretimine etki eden parametrelerin araştırılmasıdır.





2. MAGNEZYUM HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1 Tarihçe

Magnezyumun bir element olarak keşfinden önce de insanların günlük yaşamında kullanılmıştır. 1618'de, İngiltere, Epsom'da bir çiftçi olan Henry Wicker, ineğine bir kuyudan su vermeye çalışmış, suyun acı tadı nedeniyle inekler suyu içmeyi reddetmişlerdir. Ancak çiftçi daha sonra suyu medikal uygulamalarda kullanarak, suyun vücuttaki çizik ve döküntüleri iyileştirdiğini fark etmiştir. Bunun üzerine Epsom tuzlarının şöhreti yayılmıştır. Sonunda bu tuzun magnezyum sülfat ($MgSO_4$) olduğu anlaşılmıştır [2].

Bir İskoç fizikçi, kimyager ve hekim olan Joseph Black 1755 yılında magnezyumun yeni bir malzeme olduğunu belirlemiştir. Ancak 1808'de Sir Humphry Davy tarafından resmi olarak tanımlanmıştır. Davy, elektrolizde kendi yönetimini kullanarak magnezyum (magnezyum oksit, MgO) ve cıva oksit (HgO) karışımını elektrolize ederek magnezyum ayırımını gerçekleştirmiştir. Davy'in ilk isim önerisi magnium olmasına rağmen elementin şimdiki isim kullanımı magnezyum olarak belirlenmiştir [2].

Magnezyum ilk olarak 1828 yılında Fransız kimyacı H. Bussy tarafından saf olarak elde edilmiştir. Bussy, yüksek sıcaklıklarda nişasta ve magnezyum oksit karışımına klor ilave ederek susuz magnezyum klorür üretmek için bir yöntem geliştirmiştir. Nişastanın yerini aktif karbon veya karbon monoksit almış olmasına rağmen prensip, bugün kullanımda olanla aynıdır. Faraday, susuzlaştırılmış magnezyum klorürün ergimiş faz elektroliziyle 1833'te magnezyum üretmiştir [2].

Magnezyum üretim proseslerinin keşfedilmesi ve endüstriyel üretim parametrelerinin belirlenmesine kadar olan süreç, savaşlardan çok etkilenmiştir. İlk olarak elektrolitik yöntemler kullanılırken bunun yanısıra termik yöntemler için de denemeler olmuştur. Ancak İkinci Dünya Savaşı'na kadar önemli bir ilerleme kaydedilememiştir. Savaş yıllarında termik olarak Amati-Ravelli, Hansgirg prosesleri bulunmuştur. Ancak

önemli üretim miktarları Pigdeon Prosesi ile elde edilmiştir. Kanada'da, Kanada Araştırma Konseyi'nden Dr. Lloyd Montgomery Pidgeon, Pidgeon Prosesi olarak bilinen termal prosesi geliştirmiştir. Bu proseste, kalsine edilmiş dolomit ve % 75 FeSi içeren bir şarj kullanılmakta ve peletlenerek yüksek sıcaklıktaki (1200-1250 °C) retorta yüklenmektedir. Bu yöntem üzerine, Ontario'da yıllık 5000 tonluk bir tesis inşa edilmiştir. Bu tesis hâlâ günümüzde kullanılmaktadır [2].

Bol miktarda rezervleri ve metalin eşsiz özellikleri nedeniyle, magnezyum endüstrisi ilerleyen yıllarda genişlemiştir. Elektronik ve otomotiv endüstrilerinin ihtiyaçları ile gelişim gösteren dünya magnezyum üretimi son yıllarda artmaya devam etmiştir. 2008/09 krizinde, özellikle Kanada'da bulunan birçok tesis kapanmıştır, buna rağmen, ABD, Rusya ve İsrail'deki üretim, artan titanyum metal üretimiyle oluşan talebe bağlı olarak, genişlemiştir. Sekonder magnezyum üretimi de dünya çapında yaygınlaşmaktadır, ABD hala bir numaralı ikincil magnezyum üreticisidir. 2010 yılından bu yana Malezya ve Güney Kore'de yeni birincil magnezyum tesisleri açılmıştır. Çin, yüksek magnezyum rezervleri, üretim kapasitesi ve hacmi ile ihracatta başı çekmektedir. Çin'in hızlı gelişimi, küresel magnezyum endüstrisinin geleceğinde önemli rol oynamaktadır [2].

2012 yılında birincil magnezyum tüketiminde en büyük pay alışımlamaya aittir. Bir yandan, otomotiv endüstrisindeki magnezyum alışımlı talebi yavaşlarken, diğer taraftan sektörde istikrarlı bir büyüme sağlamıştır. Bunun sebebi tablet, PC'ler ve magnezyum alışımlı döküm ürünlerinin kullanıldığı akıllı telefonlar gibi elektronik ürünlerden gelen talep, hızlı bir şekilde büyümeye yol açmıştır. Sonuç olarak, dünyadaki en büyük birincil magnezyum ve magnezyum alışımları üreticisi olan Çin, önümüzdeki birkaç yıl içinde birincil magnezyum üretimindeki istikrarlı büyümeyi sürdüreceği ön görülmektedir. Magnezyum üretim tarihçesi Çizelge 2.1 de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Magnezyum üretim tarihçesi [3].

Tarih	İsim	Ülke	Önemli Gelişme
1618	Henry Wicker	İskoçya	Magnezyum sülfatın ($MgSO_4$) keşfi
1754	Joseph Black	İngiltere	Kalsiyum ve magnezyum karbonatların parçalanması ve manyezitin keşfi
1808	Humphrey Davy	İngiltere	Manyezitin magnezyumun oksitinde oluştuğunun tespit edilmesi
1828	Alexander Bussy	Fransa	Metalik potasyum ile susuz magnezyum klorürün füzyonuyla magnezyum metalinin eldesi
1833	Michael Faraday	İngiltere	Klorürün elektrolitik redüksiyonu ile Mg metalinin üretimi
1852	Robert Bunsen	Almanya	Susuz magnezyum klorürden magnezyum metalinin üretimi
1853	Clair Daville	Fransa	Susuz magnezyum klorürden magnezyum metalinin redüksiyon yöntemi ile üretilmesi
1860	Johnson Matthey	İngiltere	Daville prosesiyle ilk ticari magnezyum üretimi
1886	IG Farbenindustry	Almanya	Sıvı karnalitın elektrolizi ile ticari magnezyum üretimi (Bunsen Hücresi)
1896	Chemische Fabrik Griesheim	Almanya	Bunsen hücresi temel alınarak seri magnezyum üretimi
1930	Amati-Ravelli	Avusturya	Dolomitin ilk kez termik yöntemle redüksiyonu
1935	Hansgirg	Fransa	Termik yöntemle Mg üretiminde Si yerine FeSi kullanımının etkisi
1940	Pidgeon	Kanada	Dolomitin dıştan ısıtmalı fırınla redüksiyonu gerçekleştirilmesi
1956	Brooks&Perkins	Amerika	Yüksek üretim kapasitesiyle Pidgeon prosesi kullanılarak ilk ticari Mg üretimi
1963	Kuhlman	Almanya	Elektrik ark fırınında sıvı cüruf oluşturarak FeSi ile Mg redüksiyonu (Magnatherm)

2.2 Magnezyumun Özellikleri

Gümüş – beyaz renkli, Mg sembolü ile gösterilen magnezyum, en hafif metalik mühendislik malzemesi olarak bilinmektedir. Yeryüzünde en sık rastlanan sekizinci element olmakla beraber, özgül ağırlığı alüminyumun % 62’si , demirin % 22’sidir. Özgül ağırlığı 1.74 g/cm^3 , ergime sıcaklığı $651 \text{ }^\circ\text{C}$ ve buharlaşma sıcaklığı $1107 \text{ }^\circ\text{C}$ ’dir. Döküm magnezyumun çekme gerilmesi $9.652 \times 10^7 \text{ Pa}$ ’dır. Haddelenmiş metalin çekme gerilmesi $1.72 \times 10^8 \text{ Pa}$ ve yüzde uzaması % 4’dür. Dövülmüş magnezyumda mukavemet daha da artar. Magnezyumun sıkı paketlenmiş hegzagonal yapısı soğuk haddelenmesini zorlaştırır. Ayrıca dar plastik deformasyon aralığından dolayı dövme işlemi dikkatli yapılmalıdır. Genellikle sıcak işlem uygulanır ve $320 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de diğer metallere göre daha iyi derin çekme işlemi uygulanabilmektedir. Metaller arasında plastik şekil vermenin en kolay olduğu metaldir. Isı iletimi alüminyumun yarısı kadardır. Elektrolitik magnezyum % 99.8 safiyette elde edilirken ferrosilisyum ile üretiminde % 99.95 safiyete ulaşılabilir. Çizelge 2.2’de magnezyumun genel özellikleri verilmiştir [4].

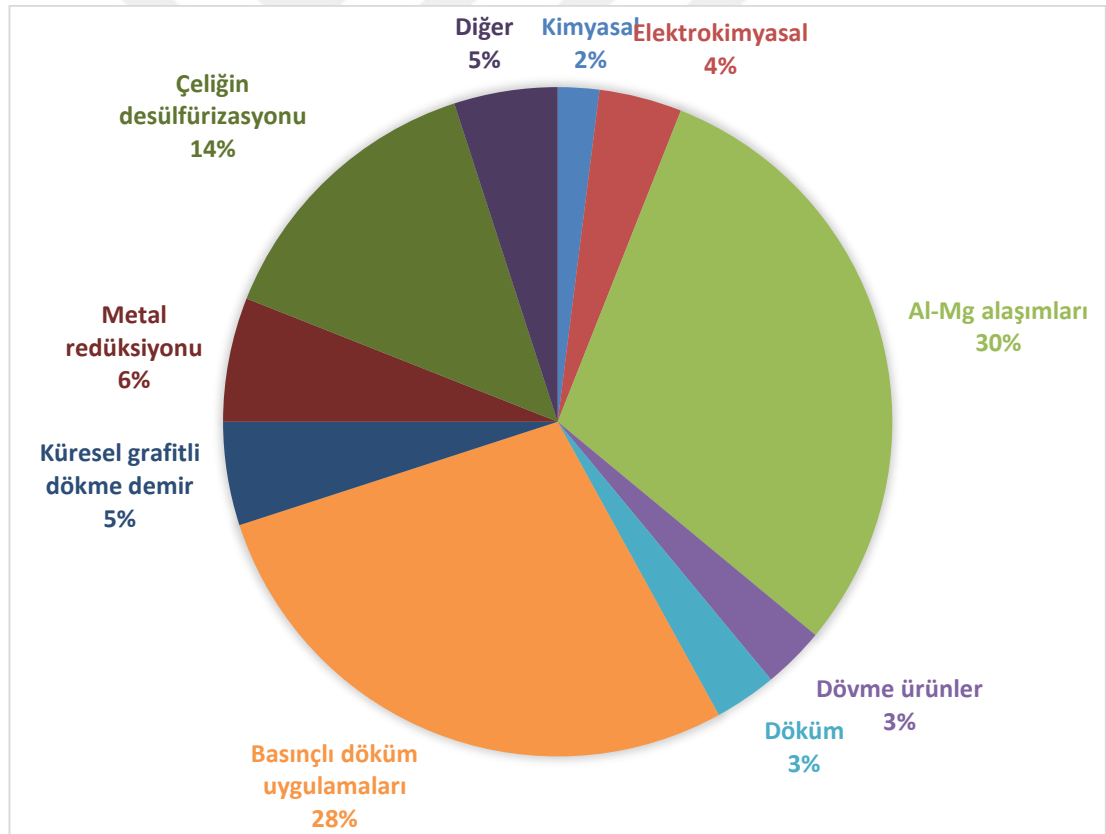
Çizelge 2.2 : Magnezyumun genel özellikleri [4].

Aranan Özellikler	Değerler
Kristal Yapısı	Sıkı Paket Hekzagonal
Yoğunluk	1,738 (katı), 1,590 (sıvı) g/cm^3
Young Modülü	45 GPa
Çekme Dayanımı	80-180 Mpa
Uzama Değeri	1-12 %
Ergime Sıcaklığı	650 +/- 0,5 $^\circ\text{C}$
Kaynama Sıcaklığı	1090 $^\circ\text{C}$
Spesifik Isı Kapasitesi	1,05 $\text{kJ}/(\text{kg K})$
Kaynama Isısı	195 $\text{kJ}/(\text{kg K})$
Isı İletkenliği	156 $\text{W}/(\text{mK})$
Lineer Uzama Sabiti	$26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Büzülme	4,2 %
Brinell Sertlik	30

Magnezyum, düşük ağırlığın gerekli olduğu uygulamalarda en iyi seçeneklerden birisidir. Ancak, düşük mekanik özelliklerinden dolayı, tek başına kullanılamamaktadır. Alüminyum ile hafif alaşımları yapılırken, lityum ile de süper hafif alaşımları bulunmaktadır. Oldukça düşük miktarlarda element ilavesi bile mekanik özelliklerini geliştirir. Magnezyuma yapılan, % 0,6'lık zirkonyum ilavesi, tane boyutu, uzama, mukavemet, haddeleme özelliklerini artırır ve döküm özelliğini geliştirir [5].

2.3 Magnezyum Kullanım Alanları

Magnezyum metalinin birincil kullanım alanı, yapıda alaşım elementi olarak bulunmasıdır. Magnezyumun tercih edilmesindeki üç ana etken vardır. Bunlar; diğer metallerle intermetalik bileşikler oluşturma özelliği, yüksek kimyasal reaktivite özelliği ve düşük yoğunluk özellikleridir.



Şekil 2.1: Magnezyumun kullanım alanları [6].

Şekil 2.1 den anlaşılacağı üzere magnezyumun, alüminyum endüstrisindeki kullanım payı oldukça büyüktür. Alüminyum alaşımlarının dörtte üçü belirli oranda

magnezyum içermektedir, çünkü ilave edilen magnezyum bileşeni, alüminyumun korozyon direncini artırmaktadır [6].

Magnezyumun kükürde olan ilgisinden dolayı sıvı ham demirin içine katıldığında demirdeki kükürt oranını belirgin şekilde düşürmektedir. Bu özelliği sektörde çok talep görmektedir. Çelik içindeki kükürt oranını düşürmek isteyen üreticiler, bunu magnezyum ile sağlamaktadır. Kükürt giderimi yapılmış olan bu çelikler, bina ve köprülerde kullanılmaktadır [7].

Magnezyum metali için bir diğer kullanım alanı da nodüler dökme demirlerdir. Eğer magnezyum ergimiş demir şarjına ilave edilirse, demirde bulunan karbonun küreselleşmesini sağlar. Magnezyum kimya sektöründe de geniş kullanım alanı bulmaktadır. Galvanik korozyona karşı anot olarak kullanımı bulunmaktadır. Bor, berilyum, hafniyum, titanyum, zirkonyum ve uranyumun üretiminde redükleyici madde olarak da magnezyum kullanılmaktadır [7].

Magnezyum inşaat sektöründe demir ve alüminyumdan sonra üçüncü en çok kullanılan metaldir. Dünya magnezyum üretiminin yaklaşık % 70'i, çok düşük bir yoğunluğa, nispeten yüksek mukavemete ve mükemmel işlenebilirliğe sahip olan alaşımları yapmak için kullanılmaktadır. Bu alaşımlar, alaşımın nasıl işleneceğine bağlı olarak, çeşitli miktarlarda alüminyum, çinko, manganez veya silisyum elementlerinden birini veya daha fazlasını içerir. Bu alaşımların yarısı, yaklaşık % 90 magnezyum ile basınçlı döküm yapılarak kullanılır. Direksiyon simidi, şanzıman kılıfları, gösterge paneli yapıları ve radyatör destekleri gibi araç bileşenleri, genellikle yüksek basınçlı magnezyum döküm alaşımlarından yapılır [7].

Alaşımları güçlendirmek için bazı alaşımlarda zirkonyum ve nadir toprak elementleri kullanılır. Bu alaşım grubu malzemeler, helikopter dişli kutuları ve jet motoru yardımcı dişli kutuları gibi kum döküm parçaları oluşturmaktadır. Bazı yüksek performanslı arabalar, kameralar için muhafazalar gibi ürünler magnezyum alaşımından yapılmaktadır [7].

Buna ek olarak magnezyum alaşımları, alüminyum endüstrisinde de kullanılmaktadır. Alaşımlar, özellikle içecek kutularında ve gıdaları korumak için ambalajlamada kullanılmaktadır [7].

Amerika Birleşik Devletleri'nde üretilen çoğu metal içecek kutusu, yaklaşık % 5 magnezyum ve az miktarda diğer elementlerle alaşımlı alüminyumdan yapılmıştır.

Avrupa ve Asya'da metal içecek kutuları, % 50 demir ve % 50 alüminyum alaşımı içerir ve kutuların üst kısmı tamamen alüminyum alaşımıdır [7].

Magnezyum alaşımları harcanabilir anotlar olarak da kullanılır. Daha az reaktif bir metale bağlandığında, magnezyum bir elektrik hücresinin anodu haline gelir ve diğer metalin tercihli olarak korozyona uğrar. Bu halde, çelik gemilerin gövdelerini ve petrol platformlarının ve boru hatlarının su altı yapısını korozyondan korumak için kullanılır [7].

Magnezyumun bir diğer önemli kullanımı da titanyumun üretimindedir. Kroll prosesinde redükleyici olarak kullanılan magnezyumun dünyadaki üretiminin yaklaşık % 10'u bu şekilde kullanılmaktadır [7].

Magnezyumun en bilinen, ama en düşük kullanım alanlarından biri de işaret fişekleri, havai fişekler ve diğer yanıcı cihazlardır. Bu uygulamalarda, kolayca ateşlenebilecek düşük tane boyutlu magnezyum tozları kullanılır [7].

2.4 Magnezyum Üretim Miktarları ve Fiyatları

Otomobil üreticilerindeki magnezyum kullanımı, otomobil üreticilerinin yakıt verimliliği standartlarına uymak için araç ağırlığını azaltmaya çalıştıkça artmaya devam etmektedir. Bazı otomobillerde magnezyum, alüminyum, demir ve çeliğin yerini almıştır. Otomobil sacındaki çeliğin alüminyum ile yer değiştirmesi ve alüminyum alaşımlı levhalarda magnezyum tüketimini artırması beklenmektedir. Her ne kadar bazı magnezyum levha uygulamaları otomobiller için geliştirilse de, bunlar genellikle pahalı spor otomobiller ve lüks araçlarda, yüksek magnezyum fiyatının caydırıcı olmadığı durumlarla sınırlıdır.

Çin'deki üreticiler, magnezyum üretimini kontrol etmektedir. Ancak başka yerlerde de birincil magnezyum metal kapasitesini arttırmak için çeşitli projeler geliştirilmektedir. Nevada'da da bulunana bir işletme, dolomit yatağından magnezyum kazanımı için laboratuvar testlerini gerçekleştirmiş ve bir tesis kurulumu için fizibilite çalışmaları yapmıştır. 2017 Mayıs ayında Kanada, Quebec'deki bir şirket, pilot tesisindeki asbest atıklarında bulunan serpantinden magnezyum üretimine başlamış ve yılda 50.000 tonluk bir tesis inşa etmeyi planlamaktadır. Başka bir şirket, Quebec'in aynı bölgesindeki serpantin taşıyan asbest atıklarından magnezyum üretme sürecini test

etmektedir. Avustralya'daki bir şirket, kömür uçucu küllerinden magnezyum elde etmek için yılda 5000 tonluk bir tesis için fizibilite çalışması yürütmektedir [1]

2017 yılında, Utah'daki bir şirket, Büyük Tuz Gölü sularından elektrolitik proses ile birincil magnezyum üretimi gerçekleştirmiştir. USGS verilerine göre 2017 yılında birincil magnezyum üretiminin 2016 yılına göre azaldığı tahmin edilmektedir. Bildirilen tüketimin % 34'ünü oluşturan birincil magnezyum metalinin önde gelen kullanımı, ambalaj, nakliye ve diğer uygulamalar için kullanılan alüminyum bazlı alaşımlardandır. Dökümler birincil magnezyum metal tüketiminin % 30'unu, demir ve çeliğin kükürtten arındırılması, % 22'sini; işlenmiş ürünler, % 6'sını; ve diğer kullanımlar, % 8'ini kapsamaktadır. 2016 yılı sonunda Utah'da titanyum üreticisinin kapanması nedeniyle, metal üretimi için bir indirgeyici madde olarak magnezyumun kullanımı önemli ölçüde azalmıştır. Çin'de, Qinghai Eyaleti'nde göl tuzlu sularından magnezyum üretecek yeni 100.000 tonluk bir tesis 2017'de tamamlanmıştır ve 2018'in başlarında tam kapasiteyle çalışmaktadır. Enerji maliyetinde oluşan artışlar nedeniyle ve Çin Hükümeti tarafından belirlenen çevresel düzenlemelere uygun olarak Pidgeon prosesini kullanarak magnezyum üreten bazı tesislerin kapatılması beklenmektedir. Çizelge 2.3'de 2016 ve 2017 yıllarına ait dünyadaki magnezyum üretim miktarları verilmiştir [1].

Çizelge 2.3 : 2016 ve 2017 yıllarındaki dünyada üretilen magnezyum miktarları [1].

Ülkeler	2016 (ton)	2017 (ton)
ABD	91.000	-
Brezilya	16.000	16.000
Çin	871.000	930.000
İran	2.000	5.000
İsrail	23.000	24.000
Kazakistan	10.000	10.000
Kore Cumhuriyeti	10.000	10.000
Rusya	58.000	60.000
Türkiye	5.000	15.000
Ukrayna	5.000	8.000

Magnezyumun güncel satış fiyatı kilo başına 2.25 \$'dır. Magnezyum fiyatları incelendiğinde 2012 yılında 3.2 \$/kg seviyesine çıktığı, bundan sonra 2015 temmuz

ayında 1.8 \$/kg seviyesine kadar düştüğü belirlenmiştir. Bunun sebebi alüminyumda gerçekteşen fiyat düşüşüyle magnezyum yerine bu metalin tercih edilmesidir. Bu tarihten itibaren, magnezyum arzının artmasıyla birlikte fiyatlar yükselişe geçmiş ve 1.8 \$/kg seviyesinden 2.25 \$/kg seviyesine kadar yükselmiştir.[8]





3. MAGNEZYUM HAMMADDELERİ

3.1 Magnezyum Oluşumu, Hammadde ve Rezervleri

Magnezyum, yer kabuğunda en bol bulunan sekizinci elementtir (ortalama magnezyum içeriği % 2,1). Magnezyum doğada elementel formda değil, deniz suyu, mineraller, tuzlu sular ve kayalarda bulunan bileşikler şeklinde bulunur. Element ultra bazik kayalarla zenginleşmiştir. Magnezyum üretimi için başlıca hammadde kaynakları dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), manyezit (MgCO_3) ve brüsit [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]; karnallit ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), bişofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kainit ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ve langbeinit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$) gibi magnezyum açısından zengin tuzlar; ayrıca magnezyum açısından zengin tuzlu sular ve deniz suyudur. Yüksek kaliteli manyezitler; ağırlıkça % 45-47 MgO, SiO_2 % 0.1-0.15, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 % 0.1-0.6, Mn 20-500 ppm, Ni 2-300 ppm, B 10-60 ppm içermektedir. Magnezyum açısından zengin tuzlu sular, potasyum üretiminden veya yüzey aktif veya yeraltı tuzlu su yataklarından elde edilen yan ürünler olarak elde edilir [10]. Çizelge 3.1’de magnezyumun en bilinen cevherlerinin bileşimi ve magnezyum içeriği verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Magnezyumun belli başlı cevherleri [13].

Cevher	Bileşim	Mg İçeriği (%)
Dolomit	$\text{Mg}(\text{CO})_3 \cdot \text{Ca}(\text{CO})_3$	13
Manyezit	$\text{Mg}(\text{CO})_3$	29
Brüsit	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	42
Gevserit	$\text{Mg}(\text{SO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17
Karnallit	$\text{Mg}(\text{Cl})_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9
Serpantin	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	30
Deniz suyu	$\text{Mg}(\text{SO})_4 + \text{Mg}(\text{Cl})_2$	0,13

3.1.1 Manyezit

Doğada, bu malzeme esas olarak karbonatlı magnezyumdan oluşur ve düşük miktarda kalsiyum, demir ve manganez kirlilikleri içerir. Magnezyum açısından zengin kayalar, karbonat bakımından zengin çözeltilerle temas eder ve böylece birinci derece metamorfoz oluştururlar. Rengi beyazdır. Manyezit Brezilya, Avusturya, Kore, Çin ve Amerika Birleşik Devletleri'nin Batı kıyılarında yaygındır. Magnezyum konsantrasyonu ağırlıkça % 28,8'dir [14].

3.1.2 Dolomit

Esas olarak magnezyum ve kalsiyum karbonatın çift tuzlarından oluşur ve kirlilik olarak düşük demir ve mangan konsantrasyonları içerir. Dolomit genellikle renksizdir ve küçük elmas şeklindeki kristallere benzemektedir. Dolomit, magnezyum iyonlarının varlığında kalsit dönüşümleri sonucu oluşur. Dolomit, magnezyum üretiminde önemli kaynaktır ve bunun yanı sıra inşaat ve dekorasyon taşı olarak da kullanılır. Birleşik Krallık, Almanya, Brezilya, Norveç ve Meksika'da da birleşik yataklar bulunmaktadır. Dolomit içindeki magnezyum konsantrasyonu ağırlıkça % 28,8'dir [14].

3.1.3 Bişofit

Jips veya kristal şeklindeki renksiz bir mineraldir. Bişofit, hem madencilik hem de deniz yoluyla üretilen potas üretim sürecinin bir ürünü olarak elde edilmektedir. Tuzlu su çözeltilerinden, örneğin, deniz suyu ve Great Salt Lake'in sularından elde edilir. Bişofitin elde edilmesi için, su, solar buharlaştırma yoluyla çözeltilerden kısmen uzaklaştırılır ve daha sonra diğer tuzlar ile kristalize edilir. Bişofitteki magnezyum ağırlık yüzdesi % 11,96'dır [14].

3.1.4 Karnallit

Karnallit esas olarak potasyum oksit üretimi ve magnezyum için cevher olarak hammadde olarak kullanılır. Deniz suyunun yoğunlaştığı ve sürekli buharlaşmaya maruz kaldığı buharlaşma havuzlarının çökeltisinden üretilir. Karnallitin oluşum süreci, sürekli ve yoğun doğal buharlaşmaya imkan verecek özel iklim koşulları gerektirir. Bu türün tipik koşulları, karnallitin büyük kütleler halinde görüldüğü ve kristal şeklinde olmadığı Ölü Deniz'de (İsrail) bulunur. Karnallit özellikle 1,6 g/cm²'lik özgül ağırlığından dolayı oldukça hafiftir. Karnallit üretimi ile bağlantılı endüstriyel

eylemler çevre dostudur. Ölü Deniz’de karnallit üretiminde, çoğunlukla güneş enerjisi, çökeltme işleminde kullanılır. Havuzlardaki tuzlanma, yılda yaklaşık 10 milyon ton yakıt tasarrufu sağlar. Ham mineral olarak karnallit Meksika, ABD, Almanya, Rusya, Çin, İran ve İsrail bölgelerinde yaygındır. Karnallit içindeki magnezyum ağırlık yüzdesi % 8,75'tir [14].

3.1.5 Serpantin

Bu cevher, magnezyum açısından zengin minerallerden ve esas olarak yeşilimsi magnezyum hidroksit silikatlardan oluşmaktadır. Serpantin grubundaki en iyi bilinen mineraller krisotil olarak adlandırılır ve ana formülü $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$ 'tür. Serpantin grubundaki minerallerin çoğu asbest liflerinden oluşur ve bu nedenle evlerin ve binaların yalıtımında kullanılan asbestin ana kaynağını oluştururlar. Serpantin yapısı, tabakalar arasında $Mg(OH)_2$ katmanları olan tetrahedral silikat tabakalarını içerir. Serpantin, metamorfik kayaların bir bileşenidir. Serpantin İtalya, Rusya, Kanada bölgelerinde yaygındır. Asbest üretim süreçlerinde serpantin ana yan ürün olarak elde edilir. Serpantin'deki magnezyum ağırlık yüzdesi % 26,33'tür [14].

3.1.6 Deniz suyu

Magnezyum iyonu deniz suyundaki en yaygın üçüncü bileşendir. Konsantrasyonu farklı denizler arasında değişir. Magnezyum iyonları, denizde meydana gelen erozyonun ürünüdür. Oluşan magnezyum hidroksitler ve karbonatlar deniz suyunda düşük çözünürlüğe sahiptir ve bu nedenle diplere yerleşmeleri sonucunda mercan resifleri için yapı taşları haline gelirler. Ayrıca, Mg iyonları yüksek konsantrasyonlarda CO_2 biriktirdikleri için önemli bir ekolojik işleve sahiptirler. Deniz suyundaki tuzların düşük çözünürlüğü, $Ca(OH)_2$ gibi bir çöktürücü madde ilave edilerek, deniz suyundan magnezyum üretmekte etkilidir [14]. Deniz suyundaki Mg miktarı yaklaşık 1272 ppm'dir.

3.2 Türkiye’de Magnezyum Hammadde ve Rezervleri

Ülkemizde bol miktarda, magnezyum içerikleri yüksek, birincil magnezyum üretimi için yeterli miktarda magnezyum içeren dolomit ve manyezit cevherleri bulunmaktadır [10].

Türkiye, bünyesinde yüksek kalitede, çok ince kristalli, yerine göre amorf ve yok denecek kadar az miktarda demir içeren amorf manyezit cevherlerine sahiptir. Manyezit başta Konya ve Eskişehir olmak üzere Orta Anadolu’nun birçok bölgesinde, Erzurum, Mersin ve Bursa’da görülmektedir. Eskişehir ve Konya’ da bulunan manyezit cevherleri ortalama % 45 MgO içermektedir. Kaliteli amorf manyezitler Türkiye’den başka Yunanistan, Yugoslavya ve Brezilya’da bulunmaktadır [10-13]

Dolomit ise Türkiye’de neredeyse her yörede bulunabilmekte, mevcut dolomit yatakları Türkiye’nin uzun yıllar Mg ihtiyacını karşılayabilecek yeterliliktedir. Ülkemizde muhtemel ve görünür olmak üzere yaklaşık 19 milyar tonluk dolomit rezervi bulunmaktadır. Manyezit cevherlerinde olduğu gibi dolomit cevherlerinin de demir içerikleri oldukça düşüktür. Türkiye maden rezervleri çizelge 3.2’te verilmiştir. Ülkemizdeki dolomit cevherleri ortalama % 20 MgO içermektedir. Bu verilere göre ülkemizde en çok bulunan rezerv 19.817.124.196 tonluk değerle dolomite aittir [14].

Çizelge 3.2 : Türkiye’de maden rezervleri [14].

Maden Cinsi	Rezerv (Ton)	Açıklamalar
Alçıtaşı	46.297.000	1. ve 2. sınıf kalite
Altın	700	% 7,54 K ₂ O
Antimuan	3.974.860	Sb içeriği
Asfaltit	99.306	AID.2896-5536 Kcal/kg
Asbest	82.000.000	Lif miktarı %4’ün üzeri
Bakır	29.646.379	Metal Cu
Barit	34.222.792	% 71-99 BaSO ₄ içeriği
Bitümlü şist	1.641.381.000	AID.541-1390Kcal/kg
Bentonit	241.519.504	Sondaj+Döküm+Ağırtma
Boksit	68.910.000	% 55 Al ₂ O ₃
Bor	3.066.300.000	% 24,4-35B ₂ O ₃ içeriği
Civa	3.820	Metal Hg
Çinko	1.962.235	Metal Zn
Demir	124.686.080	% 55 Fe
Diatomit	44.001.040	İyi Kalite
Disten	3.840.000	% 21-52 Al ₂ O ₃
Dolomit	19.817.124.196	% 15 MgO (min.)
Feldspat	428.981.991	Albit ve Ortoklaz

Fosfat	70.500.000	% 19 P ₂ O ₅
Fluorit	2.530.694	% 40-80 CaF ₂
Grafit	86.736	% 2-17 Sabit Karbon
Gümüş	5.740	Metal Ag
Kaya Tuzu	5.157.036.177	% 88,5 üzeri NaCl
Kil	420.647.806	Seramik+Refrakter
Kireçtaşı	1.006.275.743	% 90-95 CaCO ₃
Krom	26.637.873	% 20 üzeri Cr ₂ O ₃
Kurşun	995.079	Pb içeriği
Kuvars Kumuru	1.884.208.585	% 90 üzerinde SiO ₂
Kuvarsit	7.673.726.934	% 90 üzerinde SiO ₂
Kükürt	625.700	% 32 S içeriği
Linyit	13.300.000.000	AID.868-5000 Kcal/kg
Lüle Taşı	1.483.670	İyi ve orta kalite
Manganez	3.200.000	% 34,54 Mn
Manyezit	106.673.833	% 41-48 MgO içeriği
Mermer	5.137.342.751	Toplam Potansiyel Rezerv
Nikel-kobalt	39.500.000	% 1,34 Ni, % 4.2 Co
NTE	30.360.000	% 39,23 CaF ₂ , % 28,9 BaSO ₄
Olivin	190.000.000	İyi Kalite
Perlit	5.688.021.716	Değişik genişleme oranlarında
Pomza	1.397.786.725	İyi Kalite
Profilit	6.644.000	Seramik+Refrakter+Çimento
Selestit	347.101	% 72 üzeri SrSO ₄
Sepiolit	13.535.374	% 50 üzeri Sepiolit
Sodyum Sülfat	11.050.467	% 81 NaSO ₄
Stronsiyum	347.101	% 72 üzeri SrSO ₄
Talk	427.574	İyi Kalite
Taşkömürü	1.126.548.000	İyi Kalite
Titan	161.348.413	% 0,87-0,98 TiO ₂
Toryum	380.000	% 0,24 ThO ₂
Trona	836.283.891	Min % 56 Trona
Tungsten	36.719	Metal W
Uranyum	9.129	% 0,05-0,1 U ₃ O ₈
Wolfram	36.719	Kliopitilolit-Höylandit
Zeolit	344.217.073	İyi Kalite



4. MAGNEZYUM ÜRETİM PROSESLERİ

Magnezyum üretim teknolojilerini elektrolitik yöntemler ve termal indirgeme yöntemleri olarak iki ana türe ayırmak mümkündür . Bu yöntemler arasındaki fark, magnezyum iyonunun metalik magnezuma indirgenmesi işleminden kaynaklanmaktadır. Elektrolitik yöntemler için redüksiyon, elektrolit hücrelerine beslenen elektrik akımı ile gerçekleştirilmektedir. Termal yöntemler söz konusu olduğunda, indirgeme vakum altında, yüksek sıcaklıklarda çeşitli indirgeyici malzemeler vasıtasıyla gerçekleştirilir. Elektrolitik yöntemde magnezyum klorür bu işlem için besleme malzemesidir. Magnezyum klorür, magnezyum oksit kaynaklarından (magnezya ya da manyezitin klorlanması ile) ya da klorürler kaynaklarından (tuzlu suların ya da sulu karnallitlerin dehidrasyonu ile) elde edilir [15]. Termal yöntemlerde ise dolomit hammadde olarak kullanılır.

4.1 Elektrolitik Prosesler

Magnezyum üretiminde elektrolitik proseslerde işlem adımlarında ortak kısım elektrolizdir. Bu proseslerin iyi anlaşılması için magnezyum elektrolizinin iyi bilinmesi gereklidir.

4.1.1 Magnezyum elektrolizi hakkında genel bilgiler

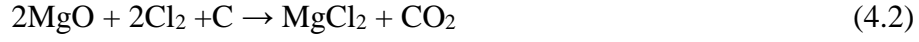
Magnezyumun ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile elektrolitik olarak kazanımı sağlanabilmektedir. Düşük sıcaklıkta çalışmak ve çalışma sıcaklıklarında yeterli elektrolit iletkenliğini elde etmek için klorlu tuzlardan ($MgCl_2$ - $CaCl_2$ - KCl - $NaCl$) oluşan bir elektrolit kullanılır. İşlem sırasında sıcaklık $750^{\circ}C$ civarındadır. Karbon anot ve çelik katod kullanılır. Elektroliz kabı çelikten imal edilmiştir. Çünkü magnezyum demir ile alaşım yapmaz. $MgCl_2$ 'ün elektroliz reaksiyonu,



şeklinindedir. Teorik parçalanma voltajı 2,46 V'tur. Ancak aşırı voltaj ve üretim hızı faktörleri sebebiyle bu değer 7 V'a kadar çıkabilmektedir. Akım randımanı yaklaşık %

75-90° dır. Enerji tüketimi 12-20 kWh / kg'dır. Enerji randımanı % 30-35 gibi düşük bir değere sahiptir [15].

Eğer elektroliz banyosuna beslenen elektrolit MgO içeriyorsa,

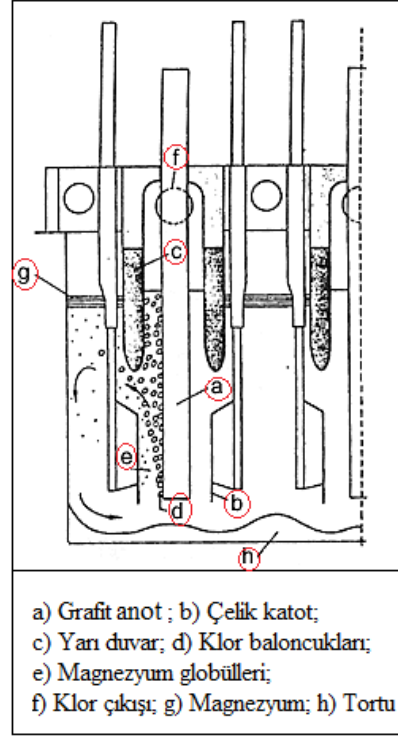


reaksiyonu gereğince bir miktar anot tüketimi ortaya çıkmaktadır. Eğer sıvı magnezyum elektrolit ayrışması iyi olursa elektrolizin iyi sonuç vermesi beklenir. Bu ayrımı sağlamak için elektrolitin yoğunluğunu artırıcı şekilde CaCl_2 ve BaCl_2 ilaveleri yapılır. Özellikle BaCl_2 elektrolit yoğunluğunu daha fazla artırır ve iyi bir faz ayrışması yaratır. Üretilen sıvı magnezyum elektroliz banyosundan daha az yoğun olduğu için elektroliz banyosunun üzerinde birikir [15].

Anotta oluşan klor gazı ile katotta oluşan magnezyumun bileşik yapıp tekrar MgCl_2 'e dönüşmesini önlemek amacıyla iki tür uygulama geliştirilmiştir. Bunlardan birincisinde anot ve katot bölümünü ayıran seramik diyaframlar kullanılmaktadır. İkincisinde ise magnezyumdan daha az yoğunlukta bir elektrolit kullanılarak magnezyum, hücrenin dibinden toplanmaktadır. İkinci yöntemde elektrolit sıvı magnezyumun üstünde yer aldığı için koruyucu bir tabaka görevi görmektedir. Bu tarz düşük yoğunluklu elektrolitleri elde etmek için kullanılan klorlu katkı maddesi LiCl 'dür. İkinci yöntemde düşük yoğunluklu elektrolitle çalışıldığı için sıcaklığı çok yükseltmeden yüksek akım yoğunlukları ile çalışmak mümkündür, fakat LiCl 'ün pahalı olması bu yöntemin uygulanmasını kısıtlamaktadır. Magnezyum elektrolizinde özgül enerji tüketimini düşürmek için elektrodlar arası mesafeyi kısa tutmak, elektrolit içindeki MgCl_2 'ün aktivitesini arttırmak gereklidir. Bunların dışında özgül enerji tüketimini düşürmek için hücrelerin enerji dengesini iyileştirmek fayda sağlamaktadır. Magnezyum üretimi için kullanılan bütün elektroliz hücreleri üç ana hücre tipinden türetilmiştir. Bunlar, I.G. Farben Hücresi, Dow Hücresi ve Diyaframsız hücrelerdir.

4.1.2 I.G Farben hücresi

İlk olarak 1930'larda Almanya'da IG Farben Industrie tarafından geliştirilen hücre kavramı, şu anda Rusya Federasyonu, Çin Halk Cumhuriyeti ve Amerika Birleşik Devletleri'nde faaliyet gösteren tesislerde kullanılmaktadır. Şekil 4.1, elektrot konfigürasyonunu ve elektrolitin dolaşımını göstermektedir.



Şekil 4.1 : IG Farben hücresinde, elektrot konfigürasyonu ve elektrolit dolaşımı [16].

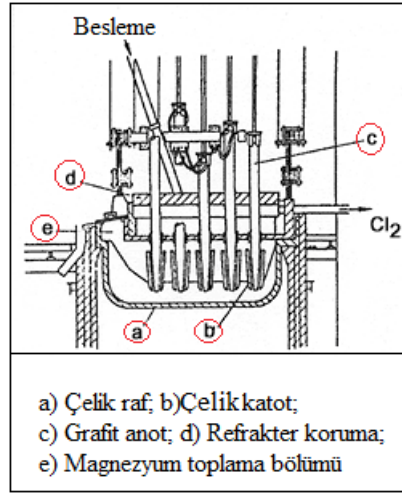
Tuğla kaplı hücre, yarı duvarlı (c) refrakter bölme duvarları ile dört ila altı bölüme ayrılmıştır. Hücreye üç ila beş su veya hava soğutmalı grafit anot plakası (a) yerleştirilir ve hücrenin refrakter kapağı sıkıca kapatılır. Anotların her bir yanındaki yarı duvarlar magnezyum metali ve klor gazını ayırır. Çelik katotlar (b) katot bölmelerine yukarıdan veya yan duvarlardan monte edilir. 750-780°C'de çalıştırılan hücreler, yarı duvarların bozulmasına bağlı olarak yaklaşık bir yıl ömüre sahiptir.

Hücrenin verimliliği yaklaşık olarak % 80-85'tir ve akım 60-120 kA aralığındadır. Klor konsantrasyonu ağırlıkça % 90-95'e ulaşabilir ve yarı duvarlardan hava sızıntısı ile sınırlanabilir. Anot tüketimi ton magnezyum başına 15-20 kilogramdır. Enerji tüketimi 15-18 kWh/kg Mg'dir [17].

4.1.3 Dow hücresi

Dow hücresinde sulu hücre beslemesinin ($MgCl_2 \cdot 1.5H_2O$) elektrolizi, tüketilen grafiti telafi etmek için hücrelere indirgenebilen grafit anotlar gerektirir. Yoğun olarak paketlenmiş silindirik anotlar (c), refrakter hücre kapağındaki (d) açıklıklardan geçirilir ve hava sızıntılarını azaltmak için kapatılır, yalıtımlı seramik ara parçaları ile merkezlenirler.

Konik katotlar (b), elektroliti tutan çelik gövdeye (a) kaynak yapılır. Magnezyum metali, elektrolit akışıyla, hücrenin önündeki bir toplama odasına (e) iletilir. Hücre beslemesindeki su ve kısmen klor (HCl oluşturmak için) grafitteki oksijen ile (CO ve CO₂ oluşturmak için) reaksiyona girer. Grafit tüketimi ton başına ton başına 60-70 kg'dır. Dow hücresi, 700°C'de çalıştırılır tahmini akım yükü 180 kA ve mevcut akım verimi yaklaşık olarak % 80'dir [17].



Şekil 4.2 : Dow hücresi [16].

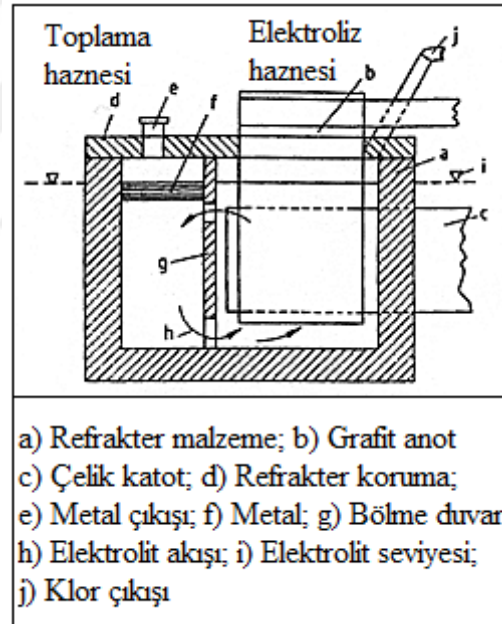
Susuz hücre beslemesi ile karşılaştırıldığında, sulu hücre beslemesi, elektrik enerjisi tüketiminin yanı sıra çamur ve seyreltik anot gazlarının oluşumunu artırır. Hücredeki hidrojen, klor ve karbonun varlığı, yüksek sıcaklıkta, kapalı gazlarda klorlu hidrokarbonların oluşumunu teşvik eder. Dow, hücrenin performansını artırabilecek katkılı ve sinterlenmiş Ti⁺⁴ ve Ti⁺³ bileşiklerinin seramik kaplamasıyla korunan bir inert anodu patentlemiştir.

4.1.4 Diyaframsız hücreler

Diyaframsız hücrelerin çalışma prensibi hücrede bulunan sıvıların sirkülasyonu şeklindedir. Ürünlerin yani magnezyum ve klor gazının ayrışması prensibine dayanır. Bu tarz hücreler gaz ayırma odası (elektroliz bölgesi) ve metal ayırma bölgesine sahiptir. Ana bölümde yani elektroliz bölgesinde anotta oluşan klor gazı dışarı tahliye edilir. Diyaframsız hücreler arasında en bilinenler Alcan ve Norsk Hydro hücreleridir [13].

Alcan hücresi susuz magnezyum klorürün elektrolizi için Kanada, Alcan tarafından geliştirilen magnezyum hücreleri, Japonya ve Amerika Birleşik Devletleri'nde 1961'den beri faaliyet göstermektedir. Titanyum (IV) klorürün (Kroll işlemi) indirgenmesinde magnezyumun kullanıldığı titanyum tesislerinde kullanılırlar. Hücreler, bir perde duvarı ile metalin daha ağır klorür banyosunda biriktiği bir ön bölme ve klor (ağırlıkça % 97) toplanan bir elektroliz bölmesine ayrılır [5].

Norsk-Hydro hücresi 1978'den beri çalışmaktadır ve sırasıyla elektroliz ve metal toplanması için iki ayrı bölüme ayrılan mühürlü, tuğla kaplı bir aparattan oluşmaktadır. Yoğun bir şekilde paketlenmiş, soğutulmuş grafit anot plakaları (b) çatıya ve çift cidarlı çelik levha katotlara (c) arka duvardan monte edilir. Klor (ağırlıkça% 98), anot bölgesindeki merkezi bir borudan toplanır. Elektrolit (h) sirkülasyonu, elektrotlara paralel olarak magnezyum metalinin vakumla çıkarıldığı ve dökümhaneye taşındığı yerden toplama odasına doğrudur [17].



Şekil 4.3 : Norsk-Hydro hücresi [16].

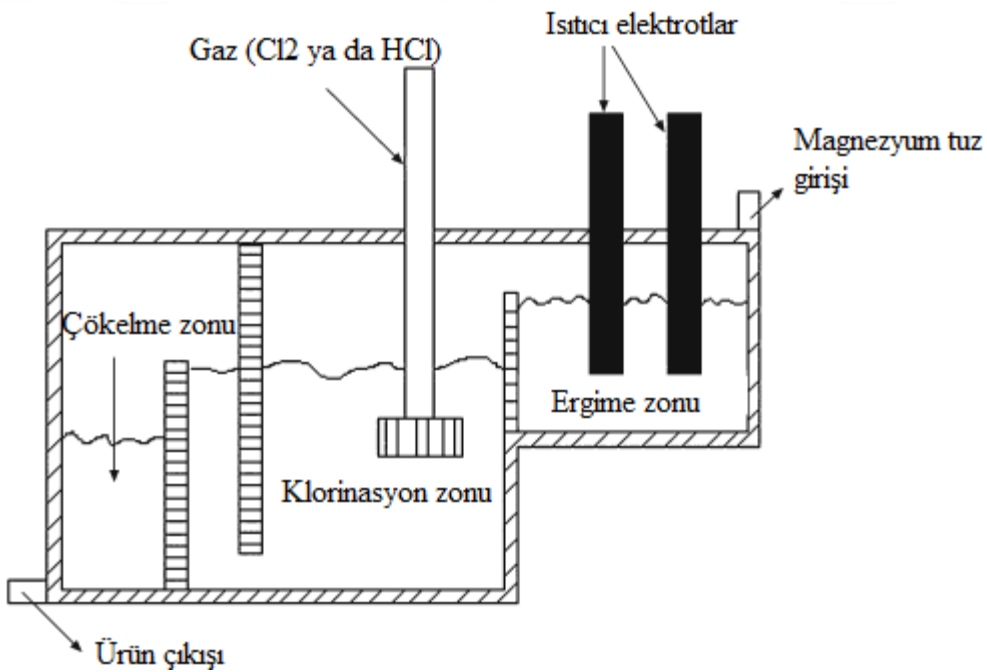
Bu hücre, 350-400 kA'lık bir akım yüküyle sürekli olarak veya 700-720°C'de hücrelere aralıklarla taşınan katı veya sıvı hücre beslemesi üzerinde çalışır. Enerji tüketimi kilogram magnezyum başına 12-14 kWh olup hücre ömrü beş yılı aşmaktadır.

4.2 Günümüzde Uygulanan Prosesler

4.2.1 Dead Sea Magnesium (DSM)

DSM işlemine göre dehidrasyon işlemi iki kısma ayrılır. İlk olarak kristal başına altı su molekülü içeren karnalitin oluşturulması ve sonrasında da bu suyun akışkan yataklı kurutucularda giderilmesi sürecine dayanır.

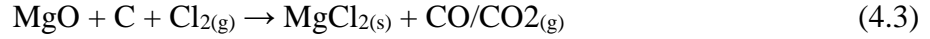
Akışkan yataklı kurutuculardaki malzeme, sıcaklığın 130 ila 200°C arasına yükseldiği bir dizi ısıtma aşamasına maruz kalır. İşlem sırasında suyun % 95'i, hidroliz ve az miktarda asit emisyonu ile birlikte karnalitten ayrılır. Bu aşamanın ürünü % 3-6 su ve % 1-2 magnezyum oksit içeren kuru karnalittir.



Şekil 4.4 : Üç bölümlü bir kloratörün şematik açıklaması [18].

Daha sonra bir dizi katkı ile kuru karnalit klorlayıcıya aktarılır. Klorinatörün işlevi, karbonhidratı eritmek, sudan arındırmak ve içerdiği magnezyum oksit miktarını önemli ölçüde azaltmaktır. Şekil 4.4'te görülebileceği gibi klorlayıcı üç odadan oluşur.

Karnalitin eritilmesi ilk odada gerçekleşir; ikinci odadaki klor reaksiyona sokulur ve aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir:

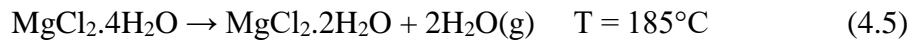
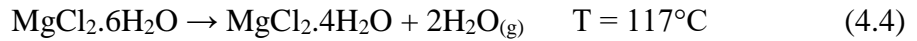


Bu aşamada elektroliz hücrelerinde üretilen klorun sadece üçte biri kullanılırken, kalan üçte ikisi sıvı hale getirilir ve klor tüketicilerine satılır.

Malzeme, üçüncü zonda bir süre daha kalır ve bu bölüm çökeltme odası olarak da bilinir. Bu zonda, magnezyum oksit ve diğer çözünmez bileşenlerin kalıntıları, tortu olarak dibe çöken, erimiş ve temiz karbonatlar, elektroliz aşamasına aktarılır. Bu noktada magnezyum oksit konsantrasyonu % 0,2 - 0,6'ya düşürülür. Çalışma sıcaklığı yaklaşık 700–750°C'dir [18].

4.2.2 Dow prosesi

Dow prosesi elektroliz hücrelerine beslenen bileşiğin hala önemli miktarda su içermesinden dolayı benzersizdir (yaklaşık % 27) . Magnezyum klorür çözeltisi doğrudan püskürtmeli kurutucuya sokulur ve ağırlıklı olarak doğalgaz ile yanan gazlarla doğrudan temas ettirilir. Bu işlem sırasında (4.4) ve (4.5) reaksiyonları gerçekleşir.



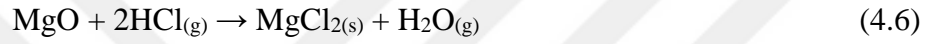
Bu aşamanın ürünleri, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun granülleridir. İlave dehidratasyon, aslında elektroliz hücresinde oluşturulan klorin ve hızla kullanılan grafit anotlar ile gerçekleştirilir [18].

4.2.3 Magnola prosesi

Magnola prosesinde, sprey kurutucuya magnezyum klorür bakımından zengin çözelti (% 27) beslenir. Bu proste, sıcak gazların yardımıyla doğalgazın yakılmasıyla magnezyum klorür (eşitlik 2.8 ve 2.9), hidro magnezyum kurutma işleminde olduğu gibi $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'a dönüştürülür. Magnola işleminde temel fark kurutma işleminin bir aşamada gerçekleştirilmesidir. Buradaki karşılık nispeten yüksek hidroliz yüzdesi olup, % 2'ye kadar olan bir magnezyum oksit konsantrasyonuna neden olur. İkinci aşamada malzeme “süper klorlayıcı” olarak adlandırılan bir klorinatöre aktarılır. Ergitme işlemi şu şekilde gerçekleştirilir: magnezyum klorürce düşük elektrolit, elektroliz

hücrelerinden magnezyum klorür hidratın eritildiği klorinatöre pompalanır; bu elektrolit, magnezyum klorürce daha zengin olan elektroliz hücresine geri döner. Elektrolit içinde erimenin nedeni, saf magnezyum klorürün nispeten yüksek ergime sıcaklığıdır; elektrolit içinde ergime, ergime sıcaklığının 200–300°C azalmasını sağlar. Elektrolit sıcaklığı yaklaşık 650 °C'dir ve bu aynı zamanda grafit elektrotları tarafından ısıtmanın yardımı ile malzemenin elektroliz hücresine geri döndüğü sıcaklıktır.

Klorinatör, elektroliz hücrelerinde üretilen tüm klordan üretilen kuru, gaz halindeki HCl ile beslenir. Besleme, klorlayıcı tavanından gelen bir dizi grafit karıştırıcının yardımıyla gerçekleştirilir. Bu karıştırıcılar HCl'nin dağılmasına yardımcı olur ve aşağıdaki reaksiyonun verimliliğini artırır [18]:



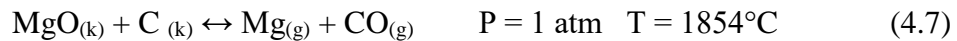
Eriyikteki yüksek HCl konsantrasyonu, magnezyum klorürün su ile reaksiyonunu önler. Elektroliz hücresine dönen elektrolit içindeki magnezyum oksidin konsantrasyonu yaklaşık % 0,05'tir.

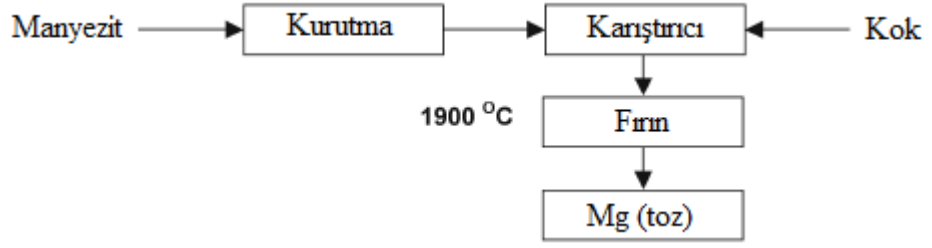
İki kurutma aşamasından boşaltılan HCl, sulu çözeltilerden alınır ve ekstrasyon işlemine geri aktarılır, böylece klor içermeyen hammaddeden magnezyum üretimi için işlem çemberi kapatılır [18].

4.3 Termik Prosesler

4.3.1 Karbotermik redüksiyon

Karbotermik redüksiyonda magnezyum oksidin doğrudan kok ile reaksiyona girmesiyle magnezyum üretimi gerçekleşir. Ancak, pratikte bu yöntem ekonomik değildir. Problem esas olarak reaksiyon için gerekli olan yüksek aktivasyon enerjisinden kaynaklanmaktadır. (4.7)





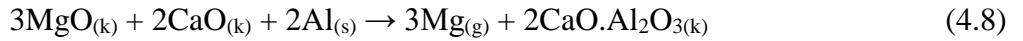
Şekil 4.5 : Karbotermik proses.

Bu yüksek aktivasyon enerjisi nedeniyle denge reaksiyonu sadece 1854°C'lik bir sıcaklıkta gerçekleşir. Yüksek aktivasyon enerjisine ek olarak, magnezyum üretilirken yavaş soğutma denendiğinde ürünlerin ters tepkimesi gerçekleşir ve bu nedenle gazların çok hızlı bir şekilde soğutulması gerekmektedir. Böyle bir soğutma sonucu çok ince magnezyum tozu oluşur ancak üretim süreci de zorlaşır. Bu üretim zorluklarına rağmen, ABD Kaliforniya'da II. Dünya Savaşı sırasında ticari olarak magnezyum üretilmiştir. İşlemin akış şeması Şekil 4.5'te gösterilmiştir [18].

Redüksiyon için karpit de (CaC_2) kullanılabilir. Bu yöntemde indirgeme nispeten basittir ve düşük bir vakum altında Pidgeon prosesine benzer bir retort içinde 1120-1140°C sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. İngiltere'de başarılı bir şekilde magnezyum üreten iki tesis, II. Dünya Savaşı sırasında bu prosesle çalışmıştır. Bu prosesle ilgili temel problem, yüksek kalsiyum karbür maliyetidir. Üretim oranı bir ton magnezyum için üç ton kalsiyum karbürdür [18].

4.3.2 Alüminotermik yöntem

Bu işlemde, alüminyum magnezyum üretimi için indirgeyici olarak kullanılır. Ana reaksiyonda, dolomitin indirgenmesi eşitlik (4.8)'de gösterildiği gibidir:



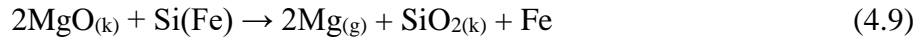
$$P = 1 \text{ atm} ; T = 1300^\circ\text{C} \text{ ya da } P = 10 \text{ mm Hg} ; T = 900^\circ\text{C}$$

Bu prosesin en önemli avantajı reaksiyonun nispeten düşük bir sıcaklıkta gerçekleşmesidir, ki bu sıcaklık, tüm termal magnezyum üretim prosesleri arasında en düşük değerdir. Prosesin ana dezavantajı alüminyumun yüksek maliyetidir ve bu nedenle alüminyumun kısmi bir indirgeme ajanı olarak kullanıldığı tek yöntem magnetherm prosesidir. Bu yüzden genellikle çok büyük alüminyum fabrikalarına

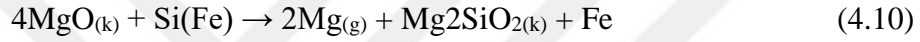
sahip şirketler tarafından işletilmektedir. Bu şirketler genellikle alüminyum açısından zengin atık üretmektedir [18].

4.3.3 Silikotermik yöntemler

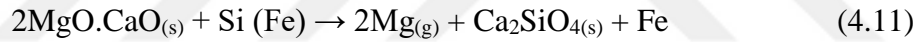
Silikotermik yöntemler magnezyumun ticari olarak üretildiği başlıca termal proseslerdir. Genel olarak bu proses temel olarak ısınma tarzında farklı olan üç ana süreç içermektedir. Bu süreçlerin farklı sıcaklık ve basınçlardaki ana reaksiyonları şunlardır:



$$P = 1 \text{ atm} ; T = 2300^\circ\text{C} \text{ ya da } P = 1 \text{ mm Hg} ; T = 1500^\circ\text{C}$$



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

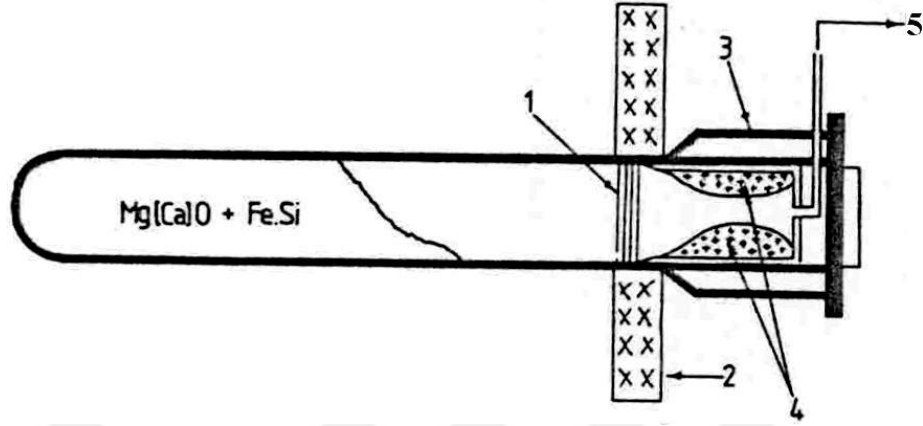


$$P = 1 \text{ atm} ; T = 1700^\circ\text{C} \text{ ya da } P = 1 \text{ mm Hg} ; T = 1150\text{--}1200^\circ\text{C}$$

4.3.3.1 Pidgeon prosesi

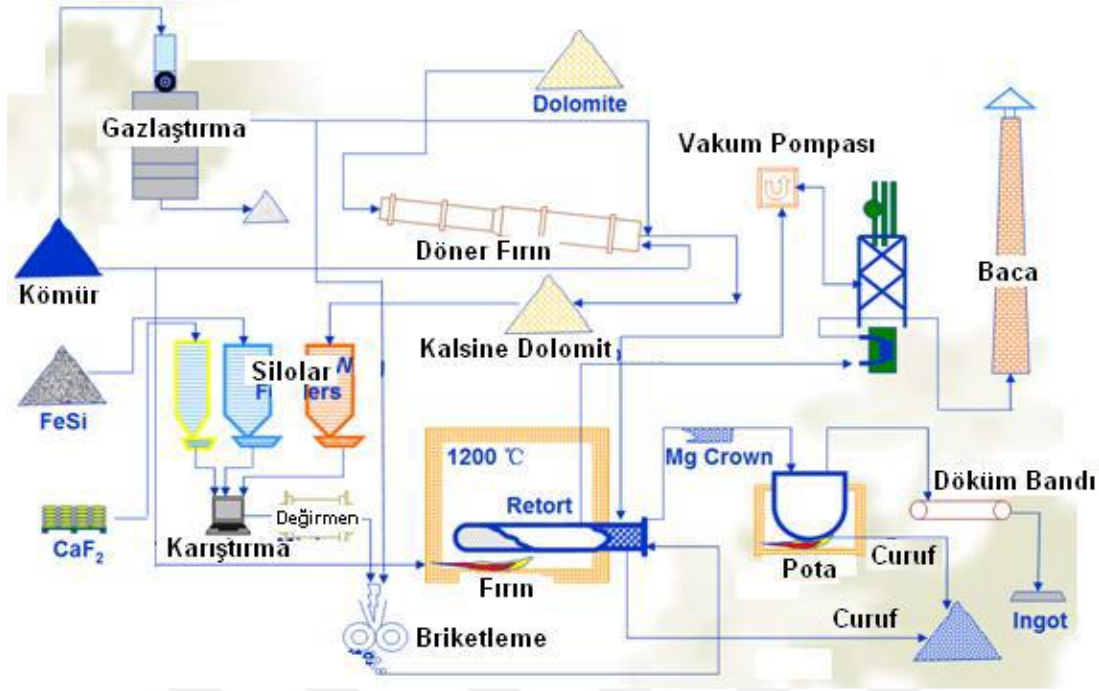
Pidgeon prosesi Ontario, Kanada'da 1940'larda Prof. Lloyd Montgomery Pidgeon ve Timminco firması tarafından geliştirilmiştir. Bu proses büyük bir ilgi görmüştür ve çok sayıda Çinli üretici tarafından magnezyum üretiminde ana proses olarak kullanılmıştır [18].

Oluşan reaksiyon eşitlik (4.11) 'deki gibidir. Bu işlemde kullanılan retortun şematik gösterimi şekil 4.6'da gösterilmiştir. Retortun uzunluğu 2,7-3,3 m, çapı da 28-35 cm'dir. Kapasitesi yaklaşık 120 kg'dır.



Şekil 4.6 : Pidgeon Prosesinde kullanılan retort 1. Radyasyon kalkanı, 2. Fırın duvarı, 3. Su soğutmalı kondenser, 4. Taç şekilli kristal magnezyum tanecikleri, 5. Vakum pompası bağlantısı [21].

Çin'de yürütülen işlemde enerji kaynağı normalde kömürdür, kalsinasyon süreci ve ısıtma fırınları ise bir ton magnezyum üretimi için 14–20 ton kömür gerektirir. İşlemin tamamlanması üzerine, 12–20 kg ağırlığındaki taç magnezyum elde edilir, daha sonra retortun üst kısmından çıkarılır. Genellikle yüksek sıcaklık nedeniyle, bu durumda magnezyum yüksek konsantrasyonlarda alüminyum, manganez, demir ve diğer safsızlıklar içerecektir. Yukarıdaki işlem, dolomite alternatif olarak manyezit ile de gerçekleştirilebilir; Çalışma koşulları hemen hemen aynıdır ve bu durumda tepkime eşitlik 4.10'daki gibi olur. Yukarıdaki işlemin bir başka versiyonu eşitlik 4.9'daki gibidir. Redüksiyon, eşitlikte gösterilen sıcaklığa göre daha yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bu reaksiyonun avantajı her bir retorttan (yaklaşık % 80'e kadar) daha yüksek çıktı olmasıdır, ancak aynı zamanda dezavantajları da vardır.



Şekil 4.7 : Pidgeon prosesinin şematik görünümü [19].

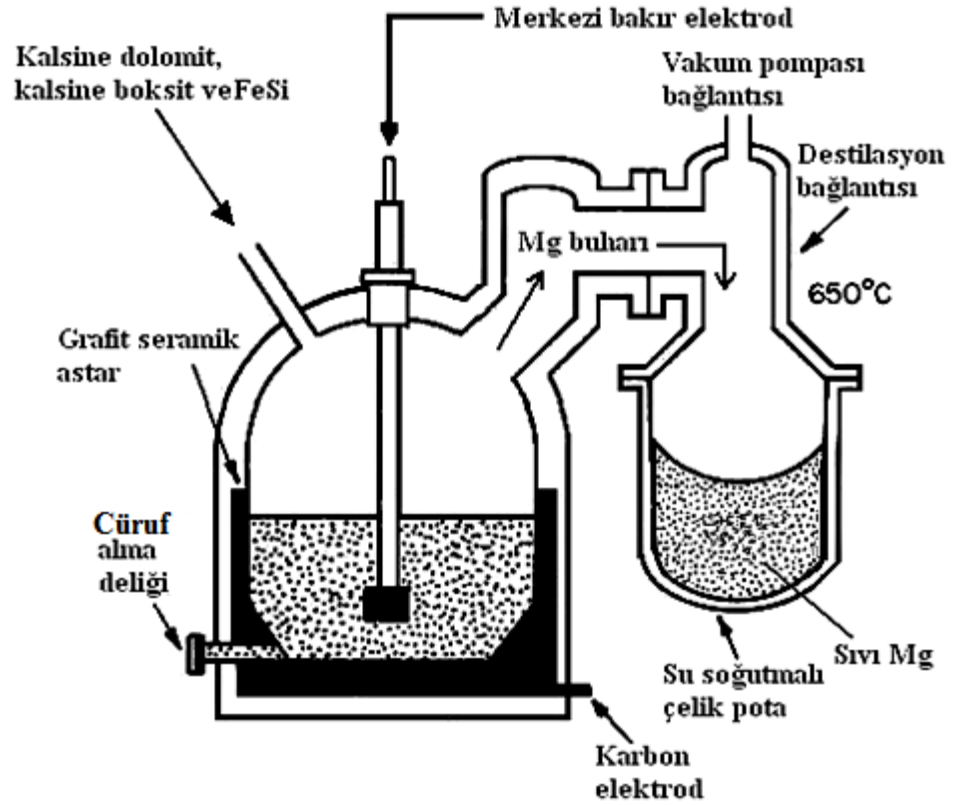
Ana proses için gereken sıcaklık 1500°C iken bu işlem için gereken sıcaklık normal işlemden yaklaşık 300 ° C daha yüksektir. Daha yüksek sıcaklık genellikle kirliliklerin buharlaşmasına ve daha düşük bir malzeme kalitesine neden olur. Daha yüksek enerji maliyetine ve manyezite erişim ihtiyacına ek olarak araçların hızlandırılmış amortismanı vardır [18].

4.3.3.2 Magnatherm prosesi

Bu prosesin temel özelliği, ısıtmanın alternatif akım kullanılarak elektrotlarla gerçekleştiği elektrik ark fırınıdır. Bu tür bir ısıtma, elektrik ileten sıvı cüruf gerektirir ve bu nedenle kalsinasyona uğramış olan dolomite ek olarak indirgeme silisinin yanında alümina da ilave edilir. Şekil 4.8’de fırın ve bileşenler şematik olarak gösterilmiştir [18].

Magnetherm işlemindeki fırın, 1300–1700 ° C sıcaklık aralığında çalışır. Bu yüksek sıcaklık aralığı, işlemdeki bir dizi nedenden ve varyasyondan kaynaklanmaktadır. Bu sebeplerden biri, fırında düşük basınçların büyük bir hacimde tutulması zorluğudur ve bu nedenle eşitlik 4.11’den görülebileceği gibi daha yüksek sıcaklıklarda çalışmak

gerekir. Belirli zamanlarda bir miktar manyezit, reaksiyon sıcaklığını arttırmak için de kalsinasyona uğramaktadır [18].



Şekil 4.8 : Magnatherm Prosesi [16].

Magnetherm prosesi ile fırın içinde üretim yığın formundadır ve tam bir çevrim normal olarak 16-24 saat sürer. Gaz fazda elde edilen magnezyum, sıvı veya katı halde soğutulurak kondansatörde biriktirilir. Fırın genellikle büyüklüğüne göre günde 3 ila 8 ton magnezyum üretir. 1 ton magnezyum üretmek için 7 ton hammadde gereklidir [18].

4.3.3.3 Bolzano prosesi

Bu üretim süreci İtalya'nın Bolzano kentindeki bir magnezyum fabrikasında geliştirilmiş ve bugün Brezilya'daki Brasmag şirketi tarafından da kullanılmaktadır. Bolzano prosesinde, ısıtma işlemi diğer silikotermik proseslerden farklıdır. Bu işlemde kalsinasyona uğramış dolomit, ferrosilisyum indirgeyicisi ile elektrikli ısıtma iletkenlerine bağlı büyük bloklara sıkıştırılır. Bu durumda ısı doğrudan tüm fırın yerine

sadece bloklara geçer. Proses 1200°C gibi nispeten düşük bir sıcaklıkta ve 3 mm Hg'lik bir basınçla çalışır. Isıtma işleminin enerji tüketimi bugün magnezyum üretmek için kullanılan diğer termal işlemlere kıyasla düşüktür. Fırındaki enerji tüketimi sadece 7-7,3 kWh / kg magnezyumdur. Diğer üretim parametreleri Magnetherm prosesine çok benzerdir [18].



5. ALÜMİNYUM CÜRUFU VE İKİNCİL ALÜMİNYUMA GENEL BAKIŞ

Dünya’da hızla artan nüfus ve gelişen teknoloji sayesinde hemen hemen her alanda tüketim çok büyük oranda artmaktadır. Birçok endüstride kendine yer bulan alüminyum metali de bu tüketim artışından payını almıştır. Azalan hammadde kaynakları da insanları yeni arayışlara yöneltmiş ve alüminyum üretiminde de ikincil alüminyumun ve cürufun değeri artmıştır. Tezin yapılma amacı bilinen bir metalotermik prosesle kalsine dolomit cevherinin ikincil alüminyumla redüksiyon koşullarının belirlenmesidir. Burada önemli nokta ikincil alüminyumdur. İkincil alüminyum olarak kullanılan malzeme, alüminyum ergitme cüruflarının zenginleştirilmesinden elde edilmiştir.

5.1 İkincil Alüminyum Üretimi ve Metalurjisi

Alüminyumun ikincil metalurjisi diğer birçok geri dönüşüm prosesi gibi bir hammadde ve enerji ekonomisine olanak tanır. Bir ton alüminyumun boksitten üretilmesi yaklaşık 17.000 kWh elektrik gerektirirken, aynı miktarda alüminyumun geri dönüştürülmesi yaklaşık 750 kWh elektrik tüketir. Bu nedenle geri dönüştürülmüş alüminyum üretimi % 95 oranında enerji kullanımından tasarruf sağlar [23].

Alüminyum geri dönüşümünün bir başka olumlu yönü de çevresel etkidir. Bir ton birincil alüminyum üretiminde yaklaşık dört ton boksit kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu üretimden yaklaşık iki ton kırmızı çamur açığa çıkmaktadır. Kırmızı çamurun üretilmesinin yanı sıra birincil alüminyum üretimi de florür salınımı da bulunmaktadır. Boksit madenciliği aynı zamanda çevresel sorunlara neden olan bir faaliyettir, çünkü bu faaliyet ormanları tahrip eder ve atıkları bertaraf etmek için alan gerektirir.

Buna göre uygun enerji dengesi, alüminyumun -birincil alüminyum üretiminin ana maliyeti elektrik olduğundan- geri dönüşümle ekonomik bir ürün olmasını sağlar.

Alüminyum ikincil metalurjisi parçaların ergitilmesi ve beyaz cürufların işlenmesi olarak iki ana gruba ayrılabilir.

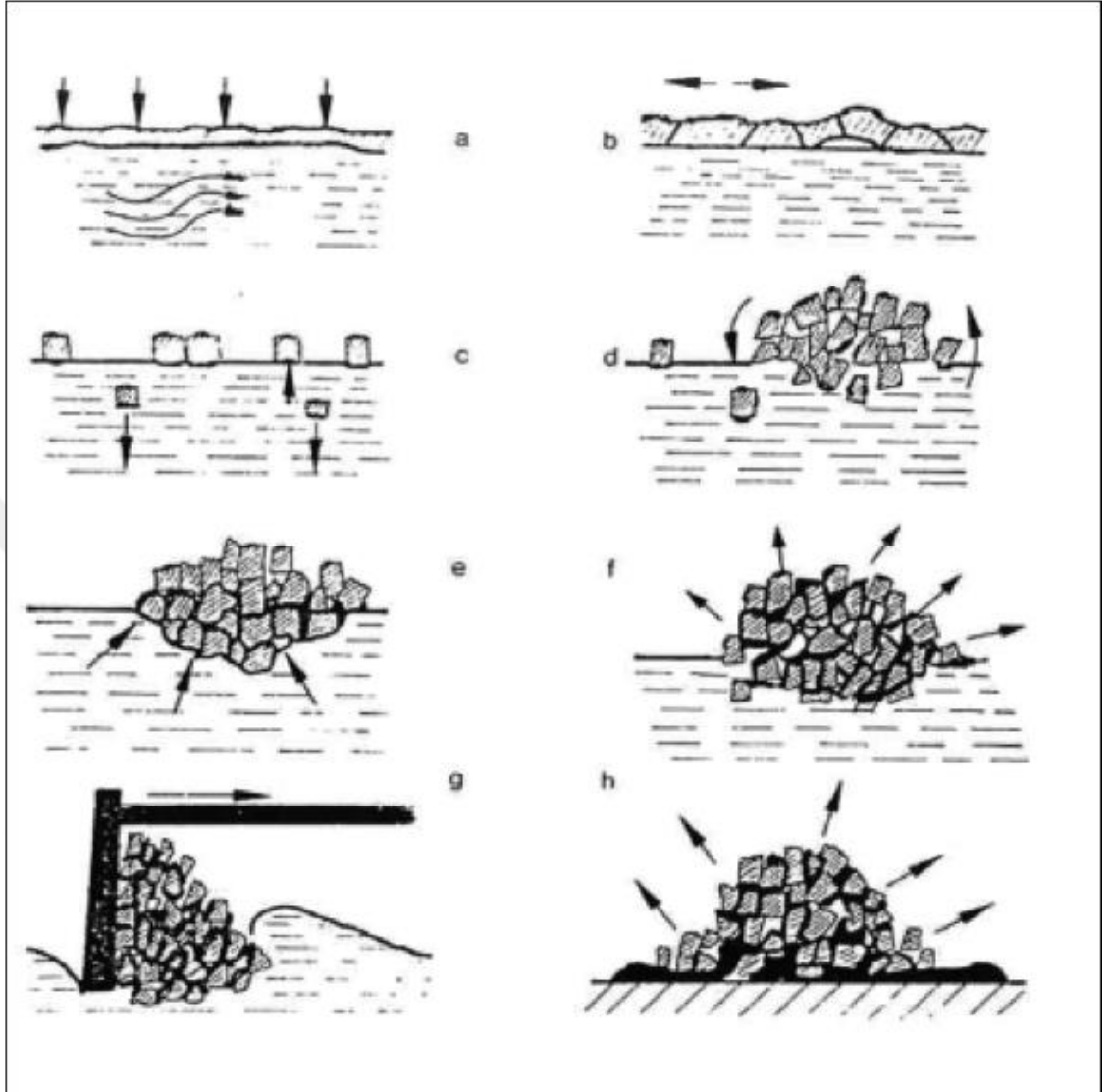
Alüminyum ergitme işlemleri sırasında çeşitli kademelerde cüruflar oluşur. Oksijen ile yüksek alüminyum reaktivitesi nedeniyle yüzeysel bir oksit tabakası oluşur. Bu tabaka eriyik alüminyum ile oksidan atmosfer arasında fiziksel bir bariyer haline gelir ve bu nedenle banyoyu oksidasyona karşı korur. Sıvı metalin işlenmesiyle oluşan türbülans, alüminyumun oksijen ile yeni bir maruziyetini sağlar ve bu da oksit tabakasında bir artışa neden olur. Ergitme işleminin sonunda bu oksit tabakası ayrılarak uzaklaştırılır. Oksit tabakasının ayrılması sırasında bir miktar alüminyum oksit de birlikte sürüklenir. Bu işlemde üretilen atık malzeme temel olarak oksitler, metalik alüminyum ve banyo yüzeyinde bulunan kirliliklerden oluşur [23].

5.2 Alüminyum Cürufundan Alüminyum Geri Kazanımı

Ergiyik alüminyum içeren tüm işlemlerin önemli bir yan ürünü olan cüruf, erimiş metalin yüzeyinde fırın atmosferi ile reaksiyona girdiğinde oluşur. Genellikle işleme bağlı olarak ergiyiğin ağırlıkça % 1 ila % 5'ini temsil eder ve tipik olarak bir oksit tabakasında dağılmış yaklaşık % 50 serbest alüminyum içerir. Alüminyum üretimi yüksek enerji gerektirdiğinden geri dönüşüm hem enerji hem de ekonomik açıdan oldukça caziptir. Cüruf, alüminyumun elektroliziyle ve ayrıca alüminyum hurda ve kullanılmış içecek kutularının geri dönüştürüldüğü tesislerde işlenir. Alüminyum cürufları genel olarak üçe ayrılır:

- Beyaz cüruf; birincil alüminyum metalurjisindedir, ekstrüzyon tesisleri, laminasyon tesisleri ve dökümhanelerden gelmektedir. Bu cüruf sınıfını diğerlerinden ayıran temel özellikler, tuz flakslarının olmaması ve bu cürufun genellikle beyazımsı veya grimsi olmasıdır (açık bir renk). Beyaz cüruf, % 15 ila % 70 oranında metalik alüminyum içerebilir [23].
- Siyah Cüruf; alüminyum ikincil metalurjisinde açığa çıkmaktadır. Bu süreçte tuz flaksları kullanılır ve üretilen cüruf koyu renktedir. Metal içeriği % 15-35 arasındadır [23].
- Saltcake; beyaz ve siyah cüruflardan geri kazanılan alüminyumun bir sonucudur. Yüksek tuz konsantrasyonu içerir ve koyu renklidir. Bu cüruf sınıfı

% 1 ila % 7 oranında metalik alüminyum içerir. Siyah curuf ve saltcake arasında benzerlik bulunmaktadır [23].



Şekil 5.1 : Metalin cüruftan ayrılması a) Cüruf oluşumu, b) Oksit yüzeyinde (Al_2O_3) çatlaklar oluşumu, c) Alüminyum ergiyiğine batan ve yüzeyinde yüzen Al_2O_3 parçacıkları, d) Al_2O_3 parçacıklarının kümelenmesi, e) Arayüzlere alüminyum ergiyiğinin girmesi, f) Arayüze giren ergiyiğin oksitlenmesi, g) Ergiyik yüzeyinden cürufun sıyırılması, h) Metalik alüminyumun cüruftan ayrılması [24].

Üretilen cüruflar bir yan üründür ve değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu değerlendirme işlemi hem metal kazanımı hem de çevreyi korumak adına çok önemlidir. Geri kazanım için curuf döner fırınlarda ana bileşenleri NaCl ve KCl olan tuzlar altında ergitilir. Tuzlar burada aşırı oksidasyonu engeller ve metalin cüruftan ayrılmasını sağlar. Ancak kullanılan teknolojiye bağımsız olarak metalin cüruftan tam olarak ayrılması mümkün değildir. % 8 - % 15 arasında cüruf metal

içinde kalmaktadır. Şekil 5.1' te metalin cüruftan ayrılması şematik olarak gösterilmiştir [24].

Alüminyum ergitme tesislerinde oluşan curufların basit kırma, eleme, ayırma işlemleri ile metalik ve oksitli kısımlarca zengin ürünler elde edilmesi mümkündür. Bu tez çalışmasında da, endüstriyel üretim tesislerinden elde edilen ve kırma ve eleme sonrası ayrılan metalik alüminyumca zengin kısım redükleyici madde olarak kullanılmıştır.



6. TEORİK İNCELEMELER

6.1 Magnezyum Redüksiyon Şartlarının Termodinamik İncelemesi

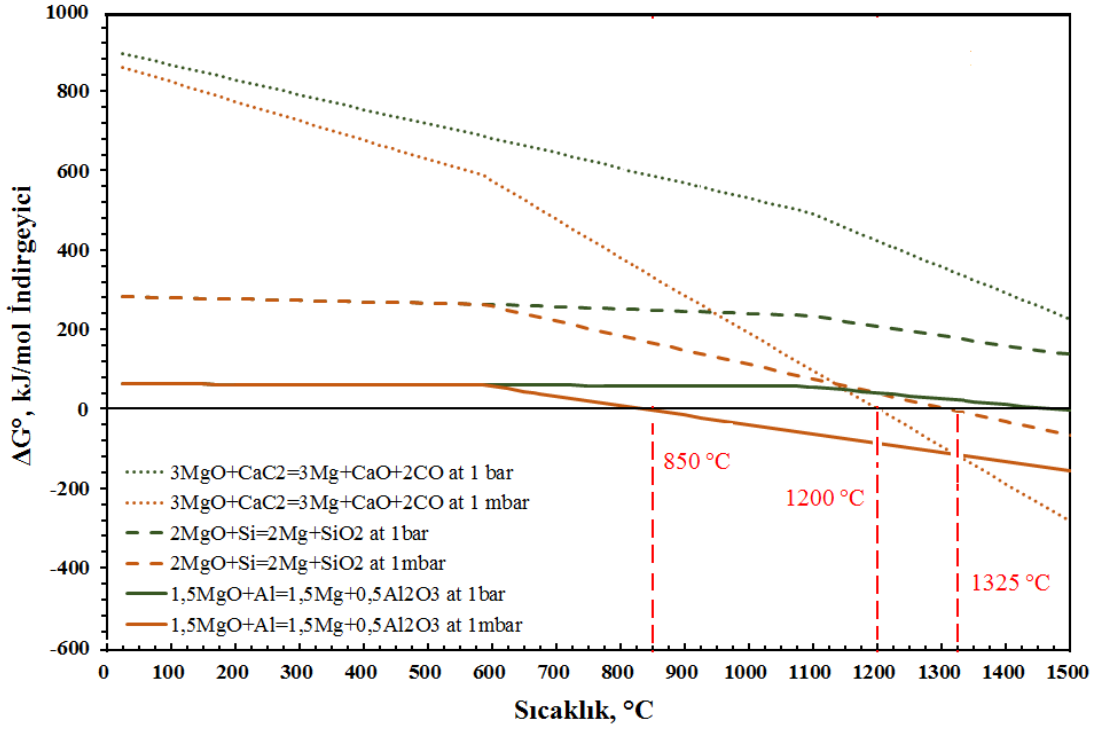
Vakumda metalotermik yöntem ile magnezyum redüksiyon şartlarının daha iyi anlaşılabilmesi ve deneylere yol gösterici olması amacıyla termodinamik inceleme ve hesaplamalar yapılmıştır.

Termodinamik araştırmalar FactSage 6.4 yazılımı aracılığıyla yapılmıştır. Şekil 5.1, sırasıyla 1 bar ve 1 mbar basınç altında Mg'un silisyum, alüminyum ve kalsiyum karbür ile indirgeme koşullarının değişimini göstermektedir. Termodinamik incelemelere göre redüksiyon oluşum sıcaklıkları 1 bar ve 1 mbar atmosfer için Şekil 6.1 ve Çizelge 6.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.1 : Farklı redüktanlar için MgO ve kalsine dolomitin 1 bar ve 1 mbar'da minimum indirgeme sıcaklıkları [20].

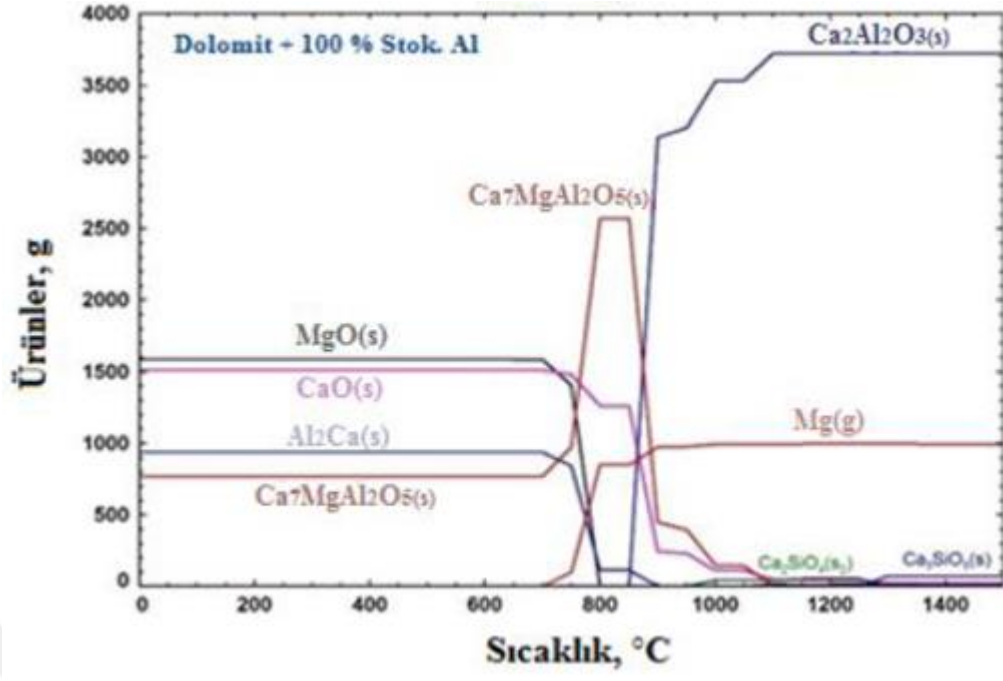
Redüktan	Minimum Redüksiyon Sıcaklığı, °C			
	MgO		Kalsine Dolomit	
	1 bar	1 mbar	1 bar	1 mbar
Si	2143	1325	2489	1318
Al	1475	850	1427	842
FeSi	1789	1155	1870	1098
CaC ₂	1847	1200	1828	1191

Çizelge 6.1 incelendiğinde MgO'nun minimum indirgeme sıcaklığının, kalsine edilmiş dolomitten biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Kalsine dolomitin yapısındaki CaO bileşeni redüksiyon esnasında curuflaştırıcı bir etki göstererek redüksiyonun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine katkı sağlamaktadır.



Şekil 6.1 : MgO'nin Si-CaC₂ ve Al arasındaki tepkimeler için 1 mbar'lık ve 1 bar'lık reaksiyon basıncında Gibbs-Serbest enerjilerinin değişimi [19].

Reaksiyon ürünlerinin sıcaklık artışı ile değişimi indirgeyici olarak FeSi, CaC₂ ve Al kullanılarak kalsine dolomitten Mg indirgeme şartları Şekil 6.2 'de verilmiştir. Diyagramlar indirgeyicilerin % 100 stoikiyometrisi için 1 mbar altında çizilmiştir. Aluminyumu bir indirgeyici olarak kullanıldığı reaksiyon ürünlerinde Ca₃Al₂O₆ ve Mg fazları bulunmaktadır. (Şekil 7.2) Pidgeon prosesinde kullanılan retortun soğutma haznesinde oluşan Mg taç şeklindedir.



Şekil 6.2 : Al için artan proses sıcaklığı ile reaksiyon ürünlerinin değişimi (% 100 stok., 1 mbar) [20].



7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Kullanılan Hammaddeler

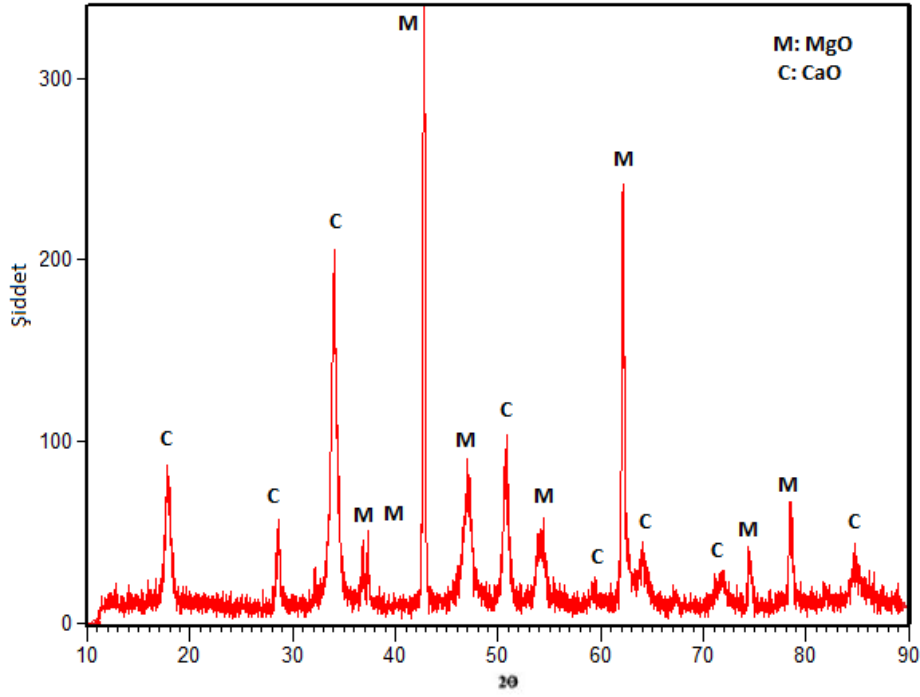
Deneysel çalışmalarda vakumda metalotermik yöntemle magnezyum redüksiyonuna alüminyum üretim curuflarından elde edilen metalik alüminyum içeren geri dönüşüm malzemesinin kullanımının etkisi incelenmiştir. Magnezyum içeren hammadde olarak yerli kaynaklardan temin edilen ve kimyasal bileşimi Çizelge 7.1’de verilen kalsine dolomit (K.D.) kullanılmıştır. Geleneksel olarak kullanılmakta olan ferrosilisyum (%72 Si) yerine %53,50 metalik alüminyum içeren 1 mm altı boyutunda alüminyum curuf zenginleştirilmesi ile elde edilen ürün redükleyici ve curuflaştırıcı olarak kullanılmıştır (Çizelge 7.2). Kalsine dolomitin XRD analizi Şekil 7.1’de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi kalsine dolomit esas yapısı CaO, MgO yapısındadır.

Çizelge 7.1 : Deneylerde kullanılan dolomitin kimyasal bileşimi.

MgO	CaO	Al₂O₃	SiO₂	FeO	Na₂O	K₂O	K.K
% 38,97	% 55,99	% 0,073	% 0,12	% 0,046	% 0,05	% 0,01	% 3,94

Çizelge 7.2 : Curuf zenginleştirilmesi ile elde edilen ikincil alüminyumun kimyasal bileşimi.

Al	Al°	Fe	K	Na	Mg	Si	Ca
% 63,11	%53,50	% 0,70	% 0,71	% 0,49	% 0,86	% 1,20	% 0,48



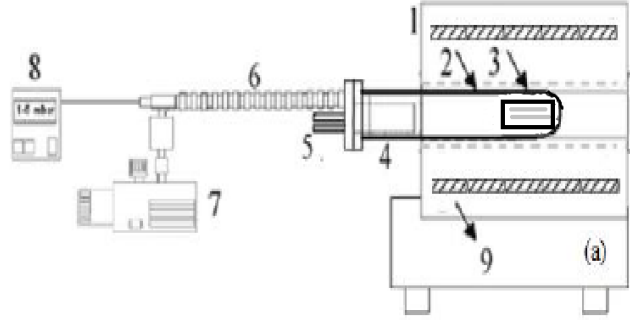
Şekil 7.1 : Kullanılan kalsine dolomitin Xışınları analiz grafiği.

7.2 Kullanılan Alet, Cihaz ve Teğizatlar

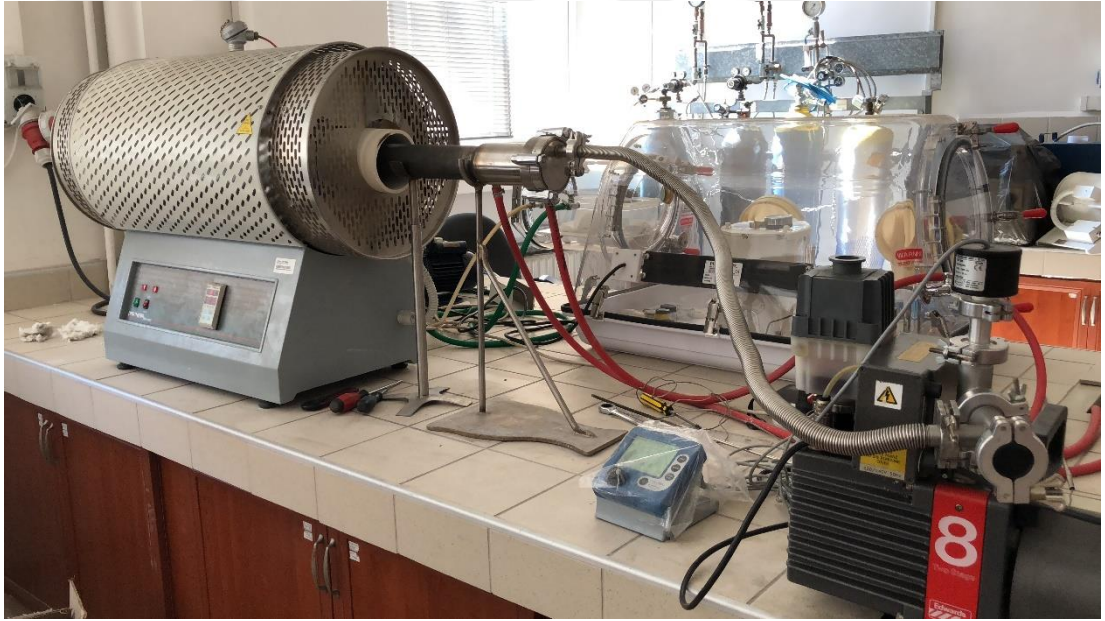
DeneySEL alışmalar sırasında kalsine dolomit laboratuvar lekli Siebtechnic halkalı đđtcde đđtlmřtr ve kurutulmuş kalsine dolomit ve metalik alüminyumca zengin curuf stokiometrik oranlarda hazırlanan karışım WAB marka turbula karıştırıcıda 30 dakika karıştırılmıştır. Karışım pres makinasında peletlenmiş, H 304 kalite 1 litrelik paslanmaz elik retorta kayıkçık yardımıyla şarj edilmiştir. Bu koşullara uygun olarak kullanılan retortun tasarımı ve teknik çizimleri şekil 7.2 te verilmiştir.

Deneylerde Protherm 14/105/450 model 1400°C'ye çıkabilen DC1010 sıcaklık kontrol niteli fırın kullanılmıştır. Vakum atmosferi elde etmek için maksimum 2×10^{-4} mbar basınç kapasiteli, iki kademeli entegre döner kanatlı pompa ILMVAC-PK8D kullanılmıştır. Vakum değerlerini ölçmek için ILMVAC PIA 100 piezoelektrik sensörü sisteme entegre olarak kullanılmıştır. Ayrıca fırın dirençlerini korumak için

seramik bir boru kullanılmıştır. Oluşturulan deney düzeneği şekil 7.2 ve 7.3'te gösterilmiştir.

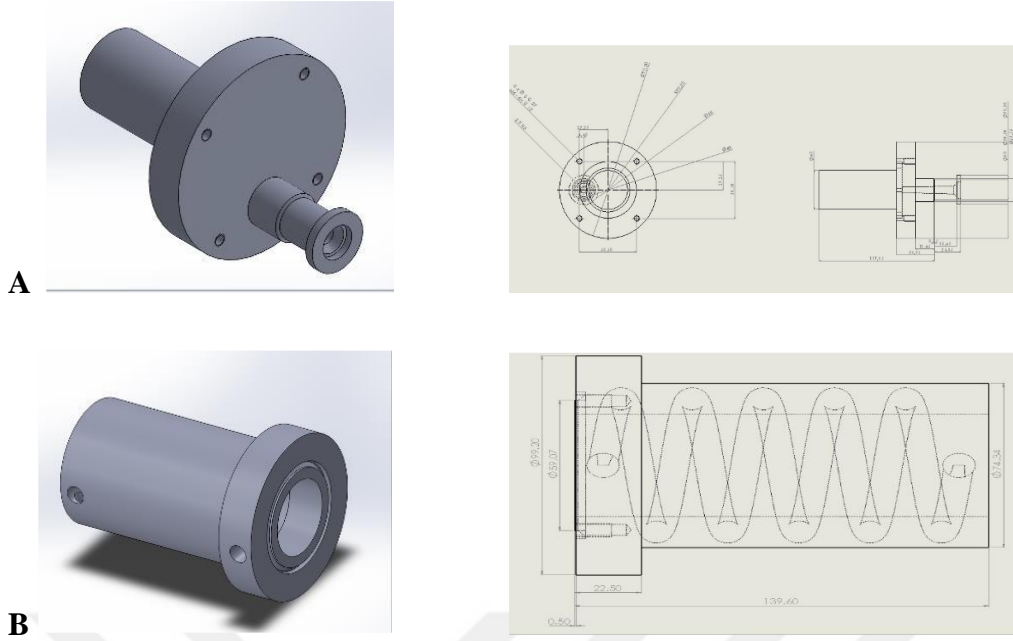


Şekil 7.2 : Deney sistemi şematik gösterimi 1) Fırın, 2) Paslanmaz Çelik Retort, 3) Kayıkçık içindeki peletlenmiş karışım, 4) Mg Yoğunlaşma Ünitesi, 5) Soğutma Suyu, 6) Vakum Bağlantısı, 7) Vakum Pompası, 8) Vakum Ölçme Ünitesi, 9) Direnç [19].



Şekil 7.3 : Deney düzeneği.

Redüksiyonun yapıldığı retortun bir ucu kapalı (fırın içerisinde), diğer ucu ise su soğutmalıdır ve fırın dışında bırakılarak vakum pompasına bağlıdır. Özel olarak tasarlanmış ve üretilmiş su soğutmalı kapağın detayları Şekil 7.4'te verilmiştir.



Şekil 7.4 : A) Retort kapak tasarımı, B) Retort su soğutma sistemi tasarımı [19].

Numunelerin ve kalıntının XRD analizi PANalytical PW3040/60 XRD model cihaz kullanılarak elde edilmiştir. Kimyasal analizi ise Perkin Elmer Analyst 800 model atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

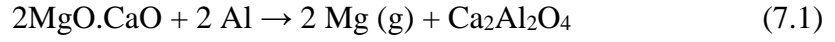
7.3 DeneYlerin Yapılışı

Deneysel çalışmalarda sıcaklık, süre ve şarj karışımındaki oranlar değişken olarak seçilmiş ve bu değişkenlerin magnezyum redüksiyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Redüksiyon sıcaklığı olarak sırasıyla 1200 ve 1300°C, süre olarak da 1-6 saat arası zaman dilimleri seçilmiştir.

Kalsine dolomitin alüminyum ile redüksiyon reaksiyonu 5.1 no'lu eşitlik ile tarif edilmektedir. Redükleyici olarak 1mm altı ve %53.50 metalik alüminyum içeren alüminyum curufu geri dönüşüm malzemesi kullanılmıştır. 5.1 no'lu eşitlik stokiometrisi gereği hesaplanmış alüminyum miktarı geri dönüşüm ürününün metalik

alüminyum miktarından karşılanmış ve bu değer %100 stokiometri ile değer olarak tanımlanmıştır.



Karışımlar turbula mikserden alındıktan sonra etüvde kurutulmuş ve preslenerek peletlenmiştir. Her bir peletin ağırlığı deney öncesi tartılmış ve kayda geçirilmiştir. Bu peletler bir seramik kayıkçık içinde retortun sabit sıcaklık zonuna yerleştirilmiş ve retortun kapağı vakum şartlarını sağlayacak şekilde kapatılmıştır. Fırın sistemi çalıştırılmış ve uygun sıcaklığa ayarlanmıştır. Bu sırada vakum cihazı ve su sistemi açılarak deney sistemi hazır hale getirilmiştir. Fırının istenen sıcaklığa çıktığı an (yaklaşık 1 saat) deney sürelerinin başlangıcı kabul edilmiştir. Vakum 1 mbar'da tutulmuştur. Gereken deney sürelerine ulaşıldığında fırın kapatılmış ve retort oda sıcaklığında vakum ve su soğutma eşliğinde soğumaya bırakılmıştır. Retort soğuduktan sonra kayıkçık dikkatlice retortun içinden tahliye edilerek, kalıntının ağırlığı tartılıp kayda geçirilmiştir. Kalıntı öğütülerek XRD ve kimyasal analizine tabi tutulmuştur.



8. DENEY SONUÇLARI

Kalsine dolomitin ikincil alüminyumla redüklenerek magnezyum elde edilmesi amacıyla yapılan deney sonuçları sıcaklık, süre, farklı stokiometri ve CaF₂ ilavesinin etkisi bakımından değerlendirilmiş ve magnezyum redüksiyon verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

8.1 Magnezyum Metal Kazanım Verimine Redüksiyon Şartlarının Etkisi

Magnezyum redüksiyonu verimine sıcaklık, süre ve karışım stokiometrisinin etkilerini araştırmak amacıyla reaksiyona giren malzemeler ve çıkan ürünlerin kütle dengesi kurulmuştur. Ölçülen ağırlık ve kimyasal bileşim yüzdeleri 8.1 no'lu eşitlikte kullanılarak magnezyum redüksiyon verim değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{Mg Redüksiyon Verimi \%} = \left\{ \frac{[(\text{Mg}_0\% \times W_0) - (\text{Mg}_1\% \times W_1)]}{(\text{Mg}_0\% \times W_0)} \right\} \times 100 \quad (8.1)$$

Bu formülizasyonda, W₀ reaksiyondan önceki pelet ağırlığını, Mg₀ % dolomitteki magnezyumun ağırlık yüzdesini, W₁ son pelet yani kalıntı ağırlığını, Mg₁ % kalıntıdağı magnezyumun ağırlık yüzdesini ifade etmektedir.

Redüksiyon deneylerinde kullanılan kalsine dolomit miktarlarının su soğutmalı bölgede yeterli miktarda metal birikmesini sağlayamadığından redüksiyon verimi hesaplamaları redüksiyon sonrası kalan kalıntının kimyasal analiz sonuçlarına dayanılarak yapılmıştır.

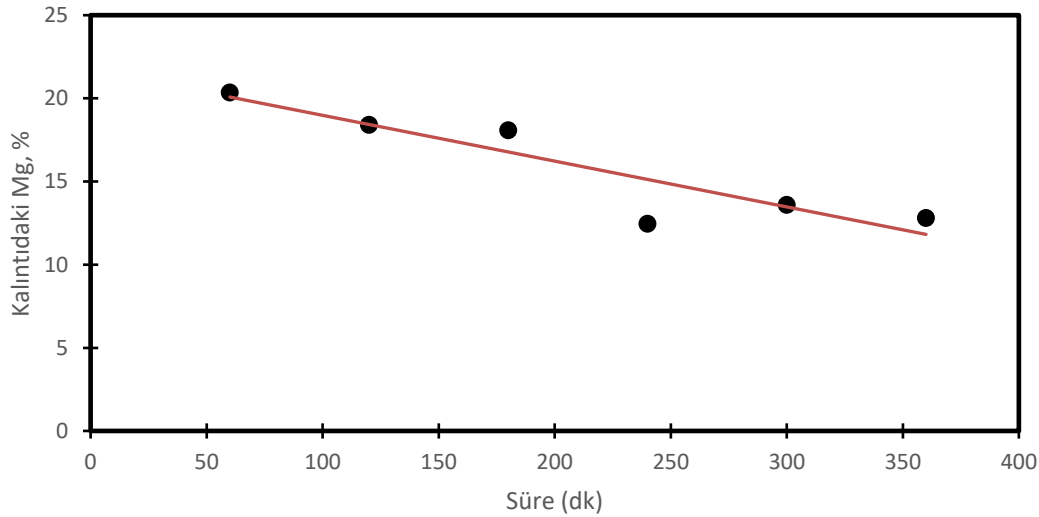
8.2 Sürenin Redüksiyona Etkisi

İlk grup deneyler 7.1 eşitliğinden hesaplanmış %100 stokiometrik Al miktarı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

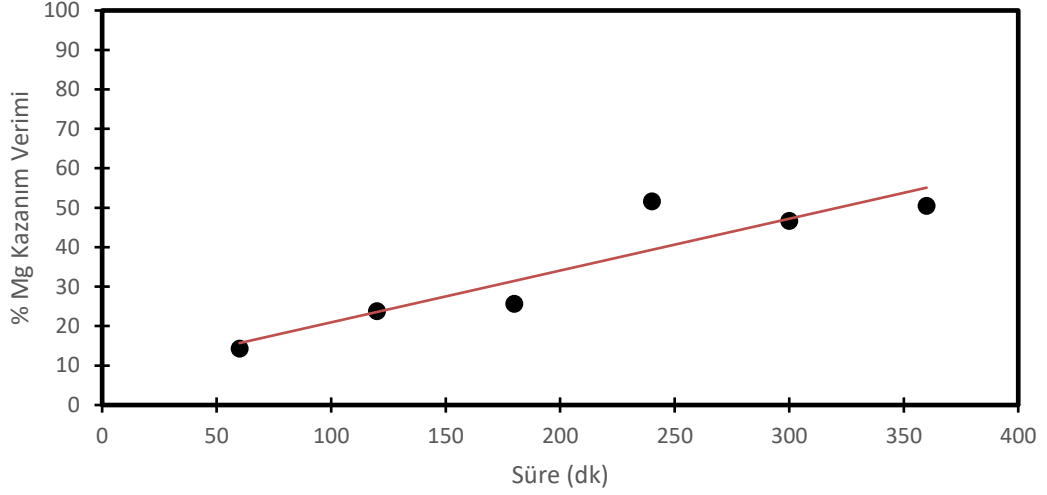
Çizelge 8.1 : 1200°C’de redüksiyon süresine bağlı olarak redüksiyon artında Mg içeriğinin ve Mg redüksiyon veriminin değişimi (1mbar).

Süre	Kalıntı Ağırlığı (g)	Kalıntıdaki % Mg	Kalıntıdaki % Ca	Kalıntıdaki % Na	Kalıntıdaki % K	Mg Redüksiyon Verimi, %
60	25,4	20,36	27,34	0,064	0,045	14,27
120	18,5	18,4	24,86	0,043	0,040	23,77
180	15,2	18,08	26,60	0,035	0,022	25,61
240	15,8	12,46	27,94	0,033	0,014	51,61
300	17,8	13,6	33,44	0,025	eser	46,63
360	17	12,8	24,5	0,010	eser	50,49

1200°C’de gerçekleştirilen redüksiyon deneylerinde redüksiyon süresinin 60 dakikadan 360 dakikaya artırılması ile redüksiyon sonrası kalan artıktaki magnezyum içeriği %20,36’dan %9,93’e kadar azalırken, magnezyum redüksiyon verimi %14,27’den %50,49’a kadar artmıştır. Deneylerde elde edilen kalıntı ağırlığı ve kimyasal analizler kullanılarak hesaplanmış ve magnezyum redüksiyon verimi değerlerinin süre ile değişim değerleri sırasıyla Çizelge 8.1, Şekil 8.1 ve 8.2’de gösterilmiştir.

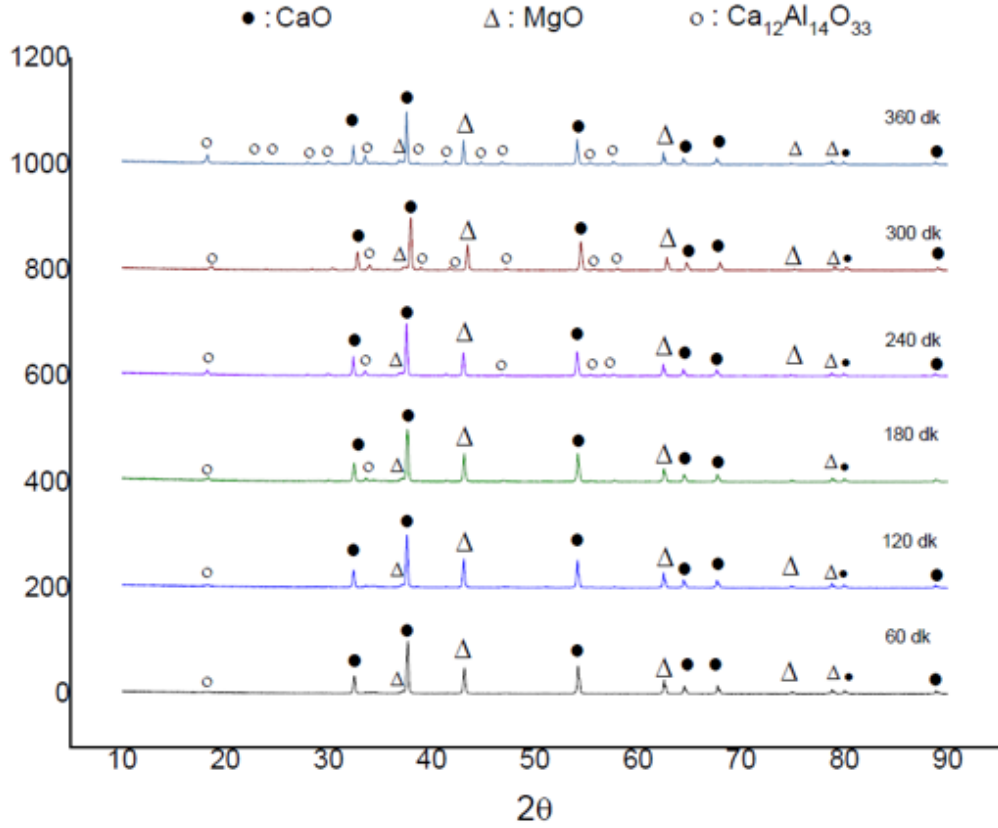


Şekil 8.1 : 1200°C’de redüksiyon artıktaki magnezyum içeriğinin redüksiyon süresine göre değişimi.



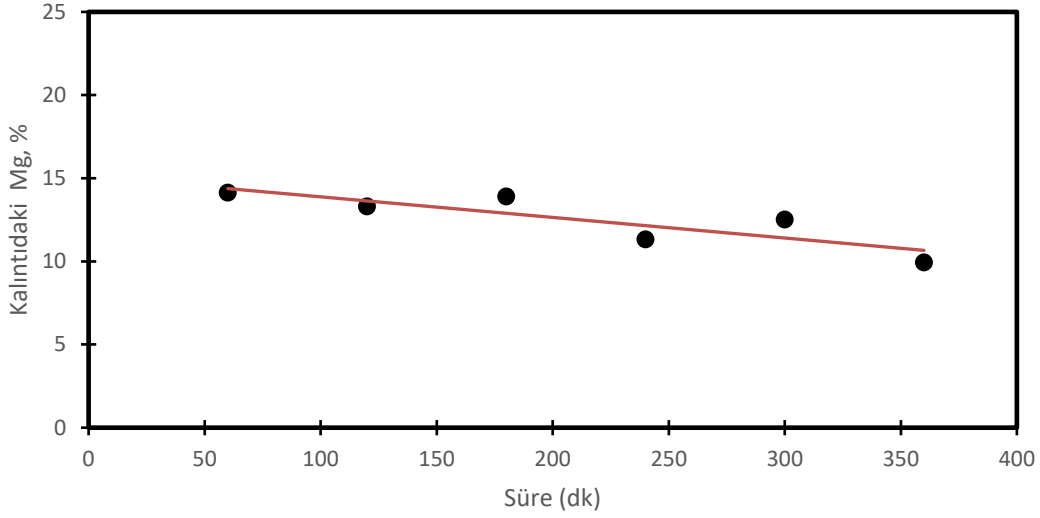
Şekil 8.2 : 1200°C'de değişen redüksiyon süresinin magnezyum redüksiyon verimine etkisi.

1200°C'de yapılan deneylerin XRD analizleri Şekil 8.3'te verilmiştir. Görüldüğü gibi redüksiyon artıkları CaO, MgO, CaO.Al₂O₃ bileşiklerini içermektedir.



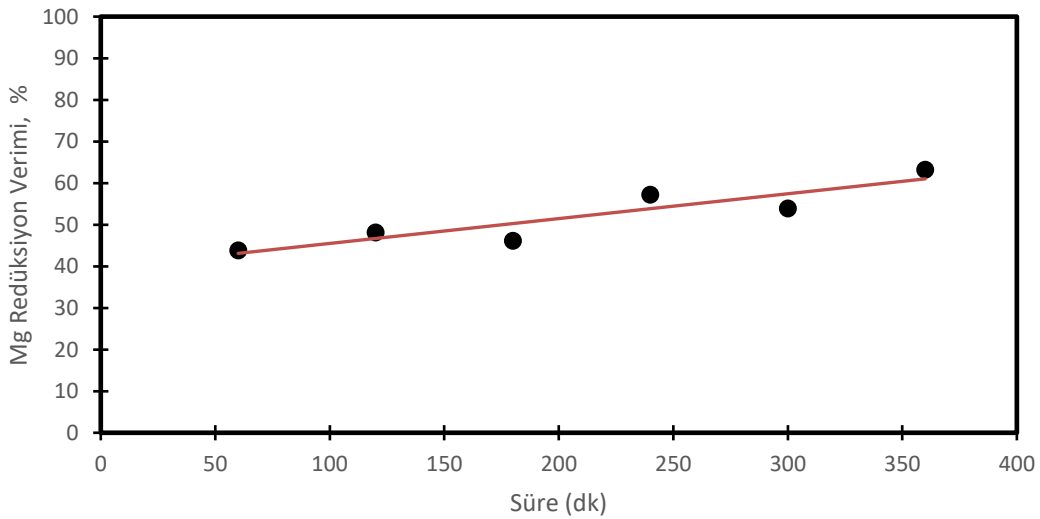
Şekil 8.3 : 1200°C'de yapılan deneylerin X ışını grafikleri (1 mbar).

Redüksiyon sonrası artıktaki kalan Mg içeriğini azaltmak amacıyla redüksiyon sıcaklığı 1300°C'ye artırılarak deneyler yapılmıştır.



Şekil 8.4 : 1300° C'de redüksiyon artığındaki magnezyum içeriğinin redüksiyon süresine bağlı olarak değişimi (1 mbar).

Redüksiyon süresinin 60 dakikadan 360 dakikaya artırılması ile redüksiyon artığındaki magnezyum içeriği %14,14'ten %9,93'e kadar azalırken, magnezyum redüksiyon verimi %63,22'ye kadar artmıştır.

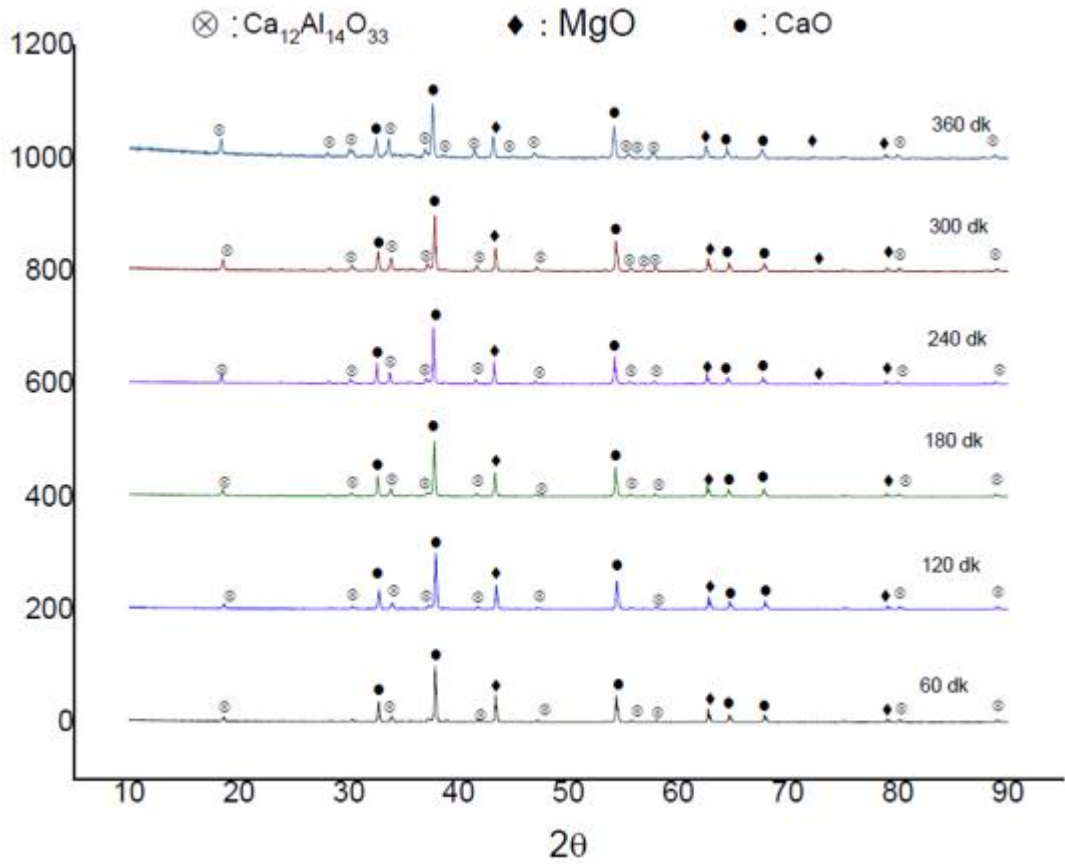


Şekil 8.5 : 1300°C'de değişen redüksiyon süresinin magnezyum redüksiyon verimine etkisi.

Deney sonuçları Çizelge 8.2, Şekil 8.4 ve 8.5'te verilmiştir.

Çizelge 8.2 : 1300°C'de redüksiyon süresine bağlı olarak redüksiyon artında Mg içeriğinin ve Mg redüksiyon veriminin değişimi (1 mbar).

Süre	Kalıntı Ağırlığı (g)	Kalıntıdaki % Mg	Kalıntıdaki % Ca	Kalıntıdaki % Na	Kalıntıdaki % K	Mg Redüksiyon Verimi, %
60	25,4	14,14	34,82	0,058	0,020	43,84
120	18,6	13,31	34,83	0,015	Eser	48,09
180	15,4	13,9	36,27	0,015	Eser	46,14
240	19,8	11,32	36,08	0,017	0,0082	57,20
300	18	12,52	35,78	0,026	0,0061	53,88
360	19,4	9,93	28,26	0,010	Eser	63,22



Şekil 8.6 : 1300°C'de yapılan %100 stokiometrik Al ilaveli deneylerin X ışınları sonuçları (1 mbar).

1300°C'de yapılan redüksiyon deneylerinin kalıntıları XRD analizi ile incelenmiş ve sonuçlar şekil 8.6'da gösterilmiştir. Buradan görüldüğü gibi 1300°C'de yapılan

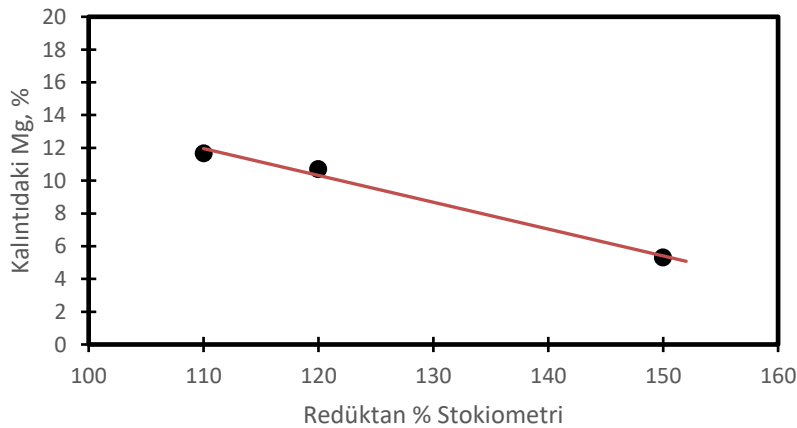
redüksiyon sonrası kalıntıda MgO'ya ait pik şiddetleri 1200°C'deki sonuçlara göre oldukça düşüktür.

8.3 Stokiyometrisi Artırılmış Redüktan Kullanımının Redüksiyona Etkisi

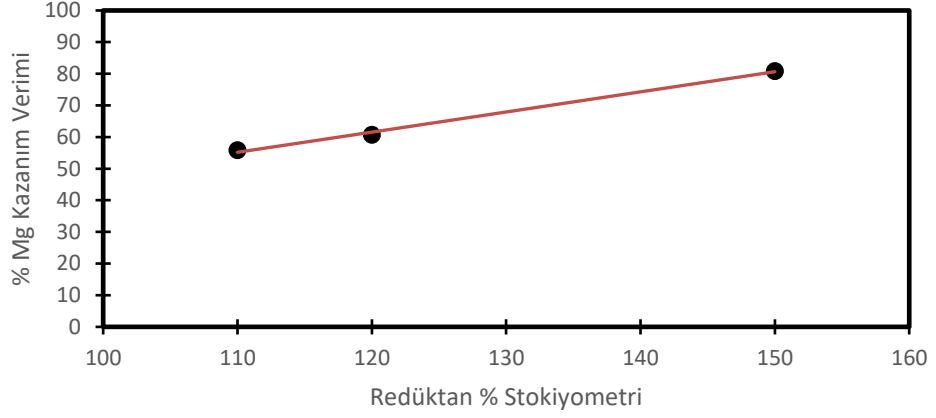
DeneySEL çalışmalarında %100 stokiyometrik oranlarla yapılan deney grubu dışında 1300°C'de 360 dakika %110, %120 ve %150 Al olan redüktan ile redüksiyon gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları artan Al stokiyometrisinin %Mg redüksiyon verimini artırdığı göstermiştir. %110 Al stokiyometrisi ile yapılan deneyde Mg redüksiyon verimi %55,79 olurken, kalıntıda Mg miktarı %11,67 olarak ölçülmüştür. %120 Al stokiyometrisi ile yapılan deneyde Mg kazanım verimi %60,74'e yükselirken, kalıntıda Mg miktarı %10,70 olarak ölçülmüştür. Al stokiyometrisinin %150'ye artırılması Mg redüksiyon verimini %80,85'e artırmış, kalıntıda Mg miktarını %5,31'e düşürmüştür. Redükleyici olarak kullanılan alüminyumun stokiyometrik oranının artırılmasının redüksiyon kalıntısındaki Mg içeriğine ve Mg redüksiyon verimine etkisi Çizelge 8.3, Şekil 8.7 ve 8.8'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi Al ilave miktarının artması, kalıntıda Mg miktarını azaltmış ve redüksiyon verimini artırmıştır.

Çizelge 8.3 : Redükleyici olarak kullanılan Al stokiyometrisinin etkisi (1300°C, 360 dk, 1 mbar).

% Stokiyometri	Kalıntı Ağırlığı (g)	Kalıntıda % Mg	Kalıntıda % Ca	Kalıntıda % Na	Kalıntıda % K	Mg Redüksiyon Verimi, %
110	18,6	11,67	36,18	0,047	0,011	55,79
120	15,7	10,7	36,40	0,020	Eser	60,74
150	31,2	5,31	35,14			80,85

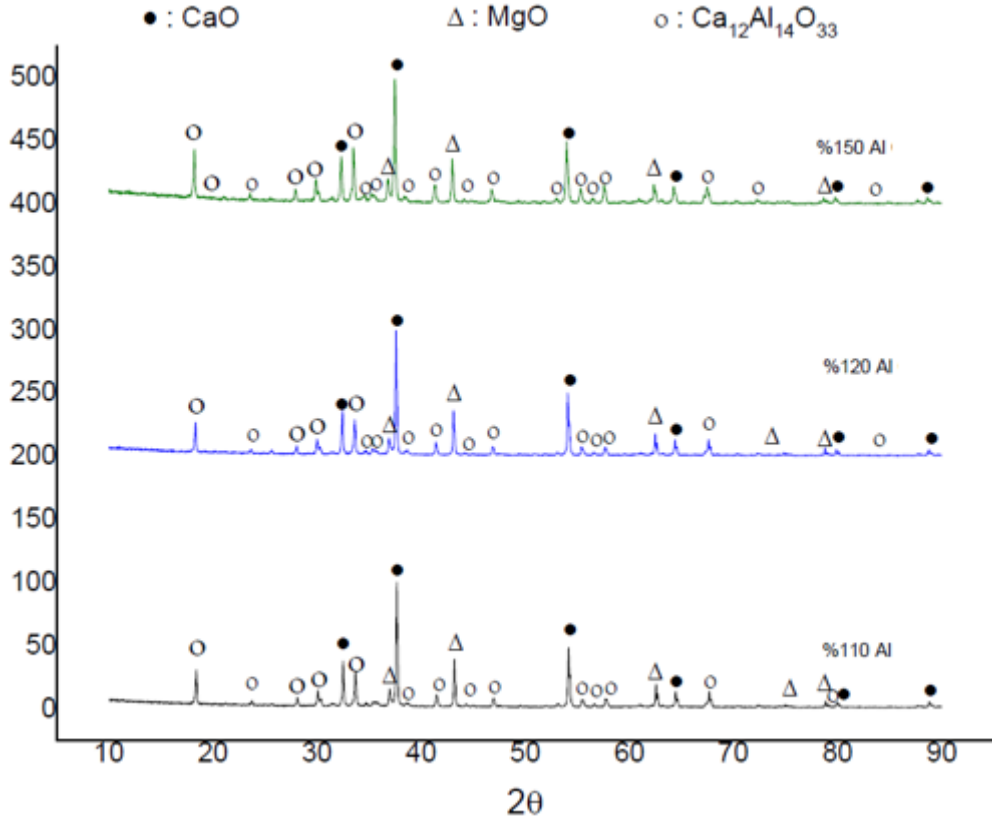


Şekil 8.7 : Farklı stokiyometrik redüktanlarda kalıntıda % Mg değişimi.



Şekil 8.8 : Farklı stokiyometrik redükthanlarda % Mg verim değişimi.

İlave Al stokiyometrisine bağlı olarak kalıntıların XRD sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 8.9’da verilmiştir. Burada redüksiyon sonucu oluşan bu artıkların kalsiyum oksit ve kalsiyum aluminat esaslı olduğu görülmektedir.



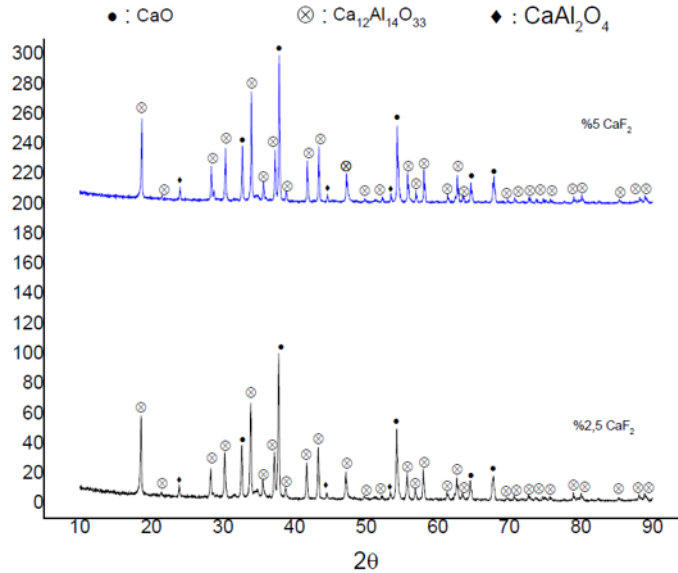
Şekil 8.9 : 1300°C’de 240 dakikada farklı stokiyometrilere yapılan deneylerin X ışınları grafikleri (1 mbar).

8.4 CaF₂ İlavesinin Etkisi

1300°C’de yapılan %100 stokiometrik alüminyum ilaveli deneylerin sonuçlarından hareketle aynı sıcaklıkta 240 dakikalık deney sürelerinde kalsiyum florür (CaF₂) ilaveli iki adet deney yapılmıştır. İlk deneyde %2,5 , ikinci deneyde %5’lik kalsiyum florür ilavesi yapılmıştır. Bu deneylere ait sonuçlar Çizelge 8.4’te verilmiştir. Görüldüğü gibi %100 stokiyometride yapılan deneyde %57,2’lik Mg redüksiyon verimi elde edilirken, yapılan bu iki deneyde sırasıyla %70,41 ve %71,64’lük redüksiyon verimlerine ulaşılmıştır. Buradan da anlaşıldığı üzere kalsiyum florür ilavesi verim üzerinde önemli bir artış sağlamıştır. Bu deneylere ait XRD sonuçları Şekil 8.10’da verilmiştir.

Çizelge 8.4 : 1300°C’de 240 dakika süre ile %100 stokiometrik Al ilave ile yapılan deney şartlarında CaF₂ ilavesinin etkisi (1 mbar).

% CaF ₂	Kalıntı Ağırlığı (g)	Kalıntıdaki % Mg	Kalıntıdaki % Ca	Kalıntıdaki % Fe	Kalıntıdaki % Al	Mg Redüksiyon Verimi, %
0	19,8	11,32	36,8			57,20
2,5	26,4	8,02	37,1	0,24	21,57	70,41
5	28,1	7,81	38,4	0,30	19,27	71,64

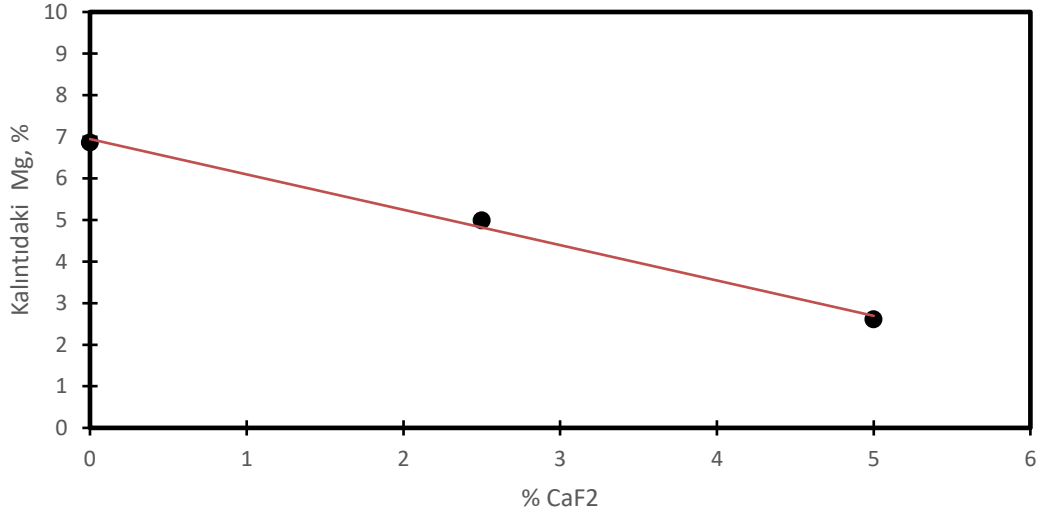


Şekil 8.10 : 1300°C’de 240 dakika süreli %100 stokiometrik redükleyiciye farklı CaF₂ ilaveleriyle yapılan deneylerin X ışınları grafikleri.

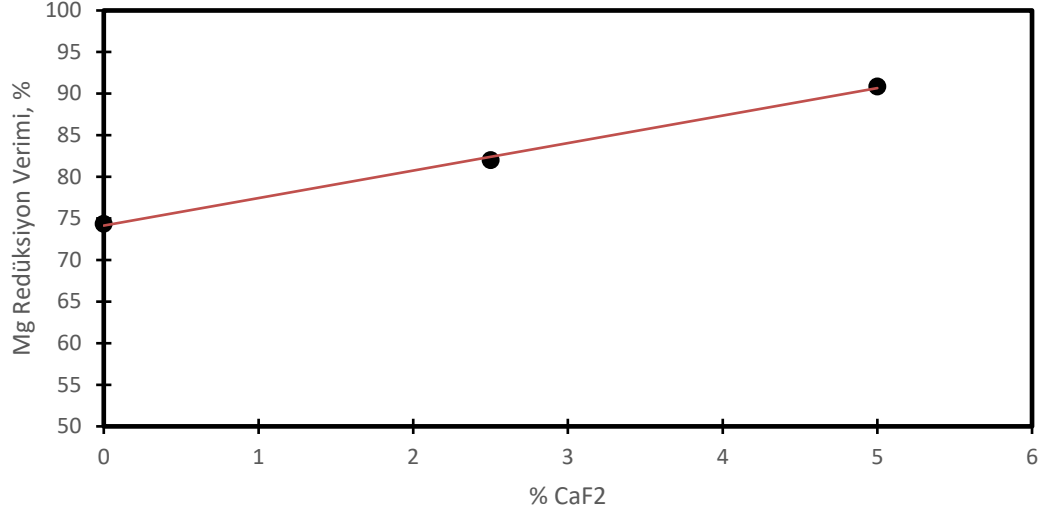
Görüldüğü gibi kalıntı yapısı kalsiyum oksit ve kalsiyum alüminatlardan oluşmaktadır. Kalsiyum florür ilavesinin %100 stokiometrik Al ilaveli deneylerde Mg redüksiyon verimini yükseltmesi göz önüne alınarak, stokiometrik alüminyum ilave miktarının artırılmasının etkisi de yeni deneyler ile araştırılmıştır. %150 Al redükleyici stokiometrisinde %2,5, %5 kalsiyum florür katkılı deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 8.5'te, redüksiyon artığında Mg miktarı için Şekil 8.11'de, Mg redüksiyon verimi için Şekil 8.12'de, kalıntının XRD sonuçları Şekil 8.13'de verilmiştir. Elde edilen verimlerde bu çalışma süresince ulaşılan en yüksek verim olan %90.87'lik verime ulaşılmıştır. Bu verim miktarına %150 stokiometride, 1300°C'de, 240 dakikada, %5 kalsiyum florür ilavesiyle ulaşılmıştır.

Çizelge 8.5 : %150 stokiometrik Al ilaveli 1300°C'de 240 dakika süre ile yapılan deneylerde CaF₂ ilavesinin etkisi.

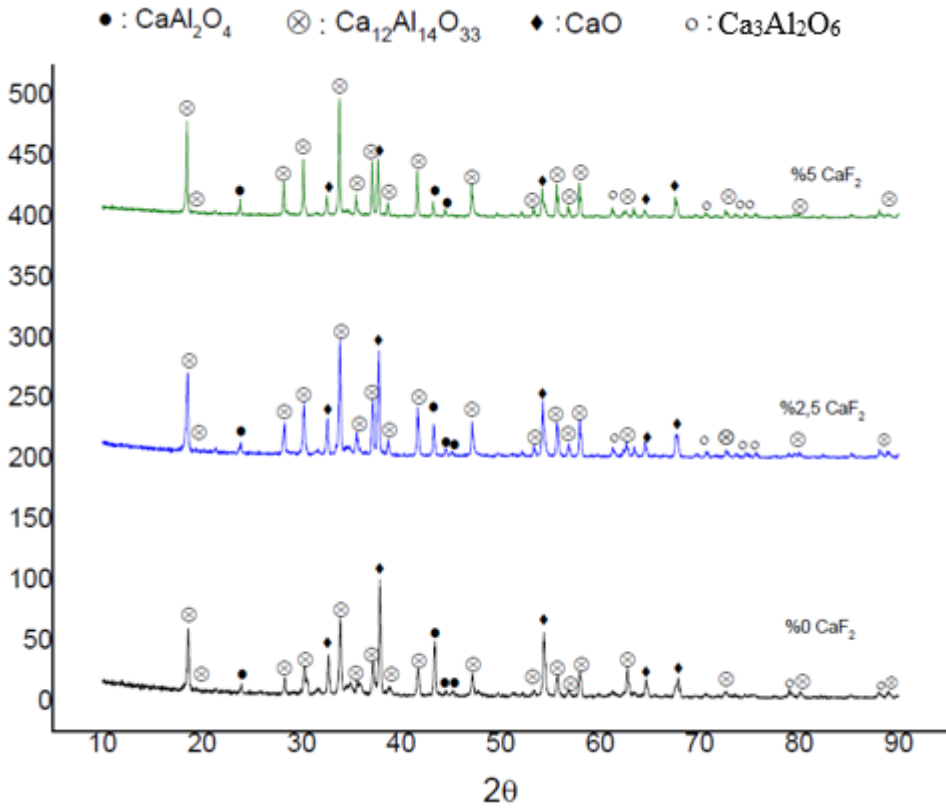
% CaF ₂	Kalıntı Ağırlığı	Kalıntıdaki % Mg	Kalıntıdaki % Ca	Kalıntıdaki % Al	Kalıntıdaki % Fe	Mg Redüksiyon Verimi, %
0	18,8	6,86	15,77	28,89	0,32	74,34
2,5	29,6	4,99	44,87	14,83	0,79	82
5	28,3	2,61	40,65	19,75	1,2	90,87



Şekil 8.11 : Redüksiyon artığında Mg içeriğinin değişimine CaF₂ ilavesinin etkisi (%150 stokiometrik Al ilaveli, 1300°C, 240 dk, 1 mbar).



Şekil 8.12 : Şarja ilave edilen CaF₂ miktarının Mg redüksiyon verimine etkisi (%150 stokiometrik Al ilaveli, 1300°C, 240 dk, 1 mbar).



Şekil 8.13 : 1300°C’de 240 dakika süreli farklı stokiometrik redükleyiciye CaF₂ ilaveli deneylerin X ışını grafikleri.

GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada, kalsine dolomitten, geri dönüşüm ürünü alüminyum cürufundan elde edilen metalik alüminyum içeriği yüksek ürün ile vakumda metalotermik prosesle magnezyum üretimi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda süre, sıcaklık, stokiometri değişimlerinin ve ilave maddelerin etkileri incelenmiştir.
2. Deneyleerde dolomitin ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) kalsinasyonundan elde edilen kalsine dolomit ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$) (% 38,97 MgO, % 55,99 CaO) hammadde olarak kullanılmış olup, alüminyum curuflarının zenginleştirme işlemine tabi tutularak elde edilen alüminyumca zengin ürün (% 53,50 Al) redükleyici olarak kullanılmıştır. Bu hammadelerden oluşturulan karışım peletlenerek bir kayıkçık içinde paslanmaz çelik retorta yüklenmiş ve retort içi ortam basıncı 1 mbar'a düşürülmüştür.
3. Her bir deney sonrasında kayıkçık içinde kalan redüksiyon artığının ağırlığı tartılmış ve Mg, Ca, Na, K içerikleri ölçülmüştür.
4. %100 Stokiyometrik alüminyum ilavesi ile yapılan deneyleerde 1200°C ve 1300°C sıcaklıklarda 60, 120, 180, 240, 300, 360 dakika olmak üzere altışar deney yapılmıştır. Deneyleer sonucunda en yüksek Mg redüksiyon verimi olan % 63,22'lik değeri 1300 °C'de 360 dakika süreyle gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilmiştir.
5. Stokiometrik Al miktarının artırıldığı deneyleerde %110, %120, %150'lik ilave miktarlarında çalışılmıştır. %150 stokiyometrik Al ilavesi ile %80,85 Mg kazanım verimine ulaşılmıştır. Bu şartlarda redüksiyon artığı kalıntının magnezyum içeriği %5,31 olarak ölçülmüştür.
6. Mg redüksiyon verimi üzerine kalsiyum florür ilavesinin etkisinin incelenmesi amacıyla %100 Al stokiyometride ve artırılmış stokiyometrik oranda CaF_2 ilaveli, 1300°C'de 240 dakika süreli deneyleer yapılmıştır. %100 Al stokiyometrik deneyleerde ulaşılan %70,41 ve %71,64'lük Mg redüksiyon verimleri ile kalsiyum florür ilavesinin Mg redüksiyon verimi üzerinde artırıcı etkisi anlaşılmıştır. Elde edilen bu kazanım üzerine artırılmış Al stokiyometrisinde (%150) artan kalsiyum florür miktarlarıyla

1300°C’de 240 dakika süreli deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda; %150 Al stokiometrisinde %5 kalsiyum florür ilaveli deneyde bu çalışma boyunca ulaşılan en yüksek verim miktarı olan %90,87 Mg redüksiyon verimine ve kalıntıdaki en düşük Mg içeriğine (%2,61) ulaşılmıştır. Ulaşılan bu sonuca göre kalsine dolomitin zengin Al içerikli geri dönüşüm ürünü ile redüksiyonunda ; yüksek Al stokiometrisinin ve hazırlanan şarja minimum şarjın %5’i kadar cürufleştirici madde (CaF₂) ilavesinin en yüksek sonuçları sağladığı görülmüştür.

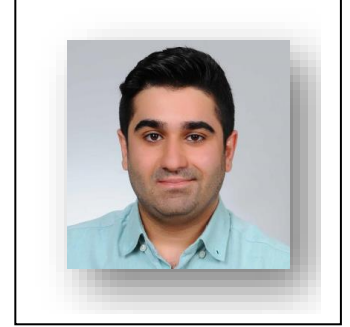
7. Magnezyum redüksiyonunda ferrosilisyum (FeSi) yerine daha ekonomik redükleyici maddelerin kullanımının amaçlandığı bu çalışmada elde edilen sonuçlar alüminyum curuflarından elde edilen metalik alüminyumca zengin kısmın kullanımının tekno-ekonomik olarak mümkün olduğu bu çalışma ile ortaya konulmuştur. Bu çalışma, benzer ilaveler kullanılarak redüksiyon süresini, sıcaklığını düşürmek ve redüksiyon verimini artırmak amacıyla sürdürülebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **U.S. Geological Survey** (2018), Mineral Commodity Summaries,”Magnesium” January 2018
- [2] **Url-1** < <http://www.magnesium.com/w3/data-bank/index.php?mgw=196>> Erişim tarihi 10.04.2018
- [3] **Özer G.**, (2008), Termal Yöntemlerle Magnezyum Teknolojilerinin Geliştirilmesi, Doktora Tez, Yıldız Teknik Üniversitesi, ISBN: 978-605-137-323-2
- [4] **Chemical Elements**, “Magnesium”, Pediapress, Url < <https://books.google.com.tr/books?id=s1fWm6vpCMkC&printsec=fro ncover&hl=tr#v=onepage&q&f=false>> Erişim tarihi 25.04.2018
- [5] **Magnesium Technology**, “Proceedings of London Conference, Institute of Metals”, November 1986, sf. 7-17.
- [6] **Url-2** < <http://metalpedia.asianmetal.com/metal/magnesium/application.shtml>> Erişim tarihi 10.04.2018
- 2004, “History of Magnesium Production by Silicothermic Process”
- [7] **Url-3** <<http://www.essentialchemicalindustry.org/metals/magnesium.html>> Erişim tarihi 10.04.2018
- [8] **Url-4** < <http://www.metal-pages.com/metalprices/magnesium/>> Erişim tarihi 10.04.2018
- [9] **U.S. Geological Survey** (2017), Mineral Commodity Summaries,”Magnesium” January 2017
- [10] **Gürcan, H.**, (2001). “Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, <http://www.mta.gov.tr>
- [11] **Kramer, D. A.**, 2003. “Magnesium its alloys and compounds”, US Geological Survey Openfile Report 01-341, 2001.
- [12] **Friedrich, Horst E., Mordike, Barry Leslie.**, (2006), “Magnesium Technology”, sf. 31-32
- [13] **Çetin, A.** (2005), “Vakumda Metalotermik Redüksiyonla Magnezyum Üretimine Redükleyici Madde Cinsinin Etkisi” (Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] **Sarıkavak K.T.** (2015), İTÜ Vakfı Dergisi, 1 (69) 22–27.
- [15] **Demiray, Y.** (2008), “Yerli Kaynaklardan Rafine Magnezyum Metal İngot Üretimi” (Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [16] **Habashi F.** (2007), Handbook of Extractive Metallurgy “Magnesium”, Wiley doi/10.1002
- [17] **H.I. Kaplan, J.N. Hryn, B.B. Clow,** (2000), “Magnesium Technology”
- [18] **Friedrich, Horst E., Mordike, Barry Leslie,** (2006), “Magnesium Technology”, sf. 44-58
- [19] **Buğdaycı M.,** (2017), “Mg-Sr Alaşımları Üretimi Amacıyla MgO, SrO Sisteminin Redüksiyon Koşullarının İncelenmesi” (Doktora Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [20] **Fact Sage 6.4 database**
- [21] **Yiğit S.,** (2004), Kalsine Dolomitin Silikotermik Redüksiyonuyla Magnezyum Metal Üretimi, Yüksek Lisans Tez, İstanbul Teknik Üniversitesi
- [22] **Chao Z., Huaqiang C., Mingyan G., Shu Z.,** (2018), “Experimental and numerical investigation of silicothermic reduction process with detailed chemical kinetics and thermal radiation”
- [23] **Totten G., MacKenzie S.,** (2003), Handbook of Aluminum Volume 2, sf. 120-125
- [24] **Yücel O., Car E.,** (2015), “Alüminyum Cüruflarının Değerlendirilmesi ve Kalsiyum Alüminat Sentetik Cüruf Yapıcı Üretimi”, Teknik Yazı, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Ve Malzeme Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi, Sayı 175

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Umut Ali SATILMIŞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 07.09.1992, İstanbul
E-posta : umutalisatilmis@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği