

TERMAL REDÜKSİYON (ISIL İNDİRGENME) YÖNTEMİ İLE BİRİNCİL MAGNEZYUM ÜRETİMİ

Erman CAR

Metalurji Mühendisi

GİRİŞ

Son yıllarda özellikle taşımacılık, havacılık, iletişim ve bilişim sektörlerindeki hızlı teknolojik gelişme, geleneksel malzemelerin dışında, daha hafif ve buna karşın daha yüksek dayanım ve korozyon özelliklerine sahip yeni malzemelerin üretilmesine ve geliştirilmesine itici güç olmuştur. Magnezyum metali ve alaşımları bu yeni malzemeler içinde önemli bir konuma sahiptir.

Magnezyum metali 1.74 gr/cm³ özgül ağırlığı ile yapısal metallerin en hafifidir. Özgül ağırlığı 7.9 gr/cm³ olan çeliğe göre 18.9 kat daha yüksek dayanıma sahiptir.

Magnezyum metali, başlangıçta ağırlıklı olarak patlayıcı ve piroteknik endüstrilerinde kullanılırken, bugün uygun kimyasal özellikleri nedeni ile alüminyumun alaşımlandırılmasında ana alaşım elementlerinden birisidir. Oldukça yaygın kullanıma sahip olan alüminyum içecek kutuları yaklaşık olarak % 2,5 oranında magnezyum içerirler. Diğer yaygın kullanım alanları ise küresel (sfero) dökme demir üretimi, özellikle taşımacılık endüstrisi için magnezyum alaşımlarından döküm, ekstrüzyon, hadde ve dövme ürünleri üretimi, sıvı çelikten kükürt

giderme ajanı ve bazı metallerin ekstraksiyonunda indirgen olarak kullanımınıdır. Bütün bu geniş kullanım alanlarından ötürü, magnezyum metale olan talep ve buna bağlı olarak üretim artmış ve buna koşut olarak malzeme mühendisliği bağlamında metalik magnezyum ve magnezyum alaşımları konusunda çok ciddi araştırma-geliştirme çalışmaları yapılmaya başlanmıştır.

MAGNEZYUM METALİNİN TEMEL ÖZELLİKLERİ

Magnezyum metale pratik olarak bilinen bütün metal işleme teknikleri; döküm, ekstrüzyon, haddeleme toz metalürjisi uygulanabilir ve aynı zamanda imalatı en kolay yapısal malzemelerin başında gelir. Dövme, derin çekme gibi şekil verme işlemleri uygulanabilir.

Magnezyumun temel avantaj ve dezavantajları :

- 1.73 gr/cm³ özgül ağırlığı ile , ticari olarak kullanılabilen, en hafif mühendislik malzemesi,
- Yüksek sönümlenme kapasitesi,
- Yüksek yorulma dayanıcı,
- Çok iyi dökülebilme özellikleri,
- % 100 geri-dönüştürülebilir (yeniden üretilebilir),
- Yüksek ısı genleşme katsayısı (25,5.x10⁻⁶ m/m/°C),
- Yüksek ısı iletkenlik (yaklaşık 150 W/mK),
- Görece yüksek elektriksel iletkenlik (yaklaşık olarak bakırın % 40'ı kadar),
- Yüksek hızda kesme işlemine uygunluk,
 - Soğuk şekil alabilme zorlukları,
 - Yüksek sıcaklıklarda sınırlı dayanım,
 - Katılma sırasında yüksek çekinti oranı,
 - Korozyon özellikleri,
 - Kaynaklanabilme yeteneği,
 - Üretim yöntemine bağlı olarak metal üretim maliyetleri.

Tablo 1: Magnezyum metalinin yapısal özelliklerinin diğer metaller ile karşılaştırılması:

Özellik	Magnezyum	Alüminyum	Çelik	Polimer destekli karbon fiber	Titanyum
Yoğunluk (katı) g/cm ³	1.73	2.7	7.9	1.1-1.6	4.4
Akma dayanıcı 0.2 % PS MPa	300	500	1 240	200	910
Özgül akma dayanıcı kNm/kg	167	185	157	182	205
Young modülü GPa	44	70	220	26	120
Sertlik MNm/kg	24.4	25.9	27.8	23.6	27.1
Poisson oranı	0.35	0.33	0.27-0.30	0.06-0.32	0.34
İşlenebilirlik kWh/kg	0.085	0.15	0.54		0.65
Isıl iletkenlik W/m°C	51-156	130-230	75	0.23	22
Isıl genleşme x10 ⁻⁶ /K	24-27	24	12	12	8
Ergime noktası °C	650	658	1 540	250	1 660
Elektriksel iletkenlik x10 ⁷ S/m	2.2	3.7	0.9		0

KRİTİK MALZEME OLARAK MAGNEZYUM

Hammaddeler, günümüz endüstriyel üretiminin ana girdisi ve ekonomik gelişimin sürdürülebilir olmasının temel nedenidir. Günlük hayatımızda kullandığımız bütün teknolojik ya da daha düşük teknolojik ürünler ile hem stratejik hem de geleneksel endüstriler üretkenliğine devam edebilmektedir. Avrupa Birliği ülkeleri otomotiv, havacılık ve yenilenebilir enerji sektörlerini stratejik endüstriler olarak tanımlamıştır.

Özellikle 2000 yılı ve sonrası Çin'in dünya pazarlarına açılması ile hammadde temini ve güvenliğinde yeni bir döneme girilmiştir.

Bir hammaddenin kritik olarak sayılabilmesi ekonomik önemi ile birlikte, güvenilir olarak temin edilebilmesi ana kriterlerdir.

Avrupa Birliği Ülkeleri kritik hammaddeleri tanımlarken aynı zamanda kaynak bulunabilirliği ve miktarı, kaynakların olduğu coğrafyanın jeopolitik konumu

ve bu hammaddelerin prosesi ve kullanımı sırasındaki ekonomik, çevresel ve sosyal etkilerini ve geri-dönüşürülebilirlik oranı da dikkate alınmaktadır.

2010 yılında Avrupa Komisyonu Kritik Hammaddeler Çalışma Grubu aşağıdaki mineralleri kritik hammadde olarak kabul etmiştir: berilyum, kobalt, florspar, galyum, germanyum, grafit, indiyum, magnezyum, niobyum, platin grubu metaller, nadir toprak elementleri, tantal ve tungsten. Bu seçim 41 mineral üzerinden ekonomik önemi ve malzeme temin riski dikkate alınarak yapılmıştır. Malzeme temin riski hem üretici ya da kaynak sahibi ülkenin politik ve ekonomik stabilitesini hem de üretim yeteneği ve kritik hammaddelerin geri-dönüşüm oranı ve başka bir malzeme ile ikame edilip edilemeyeceği kriterleri üzerinden irdelenmiştir.

Bunun dışında, Avrupa içinde 12 farklı çalışma sonucunda kritik hammadde olmaya aday mineraller aşağıdaki önem düzeyi içerisinde değerlendirilmiştir (Oakdene Hollins).

Tablo 2 : Farklı çalışmalarda kritik malzemeler ve kritiklik düzeyi

Çok kritik	Orta derecede kritik	Kritiğe yakın	Kritik olmayan
Berilyum	Antimuan	Bizmut	Alüminyum
Galyum	Kobalt	Krom	Bor ve boratlar
İndiyum	Germanyum	Florspar	Kadmiyum
Magnezyum	Mangan	Kurşun	Bakır
Platin grubu mineraller	Nikel	Lityum	Molibden
Nadir toprak elementleri	Niobyum	Silisyum	Selenyum
Kalay	Renyum	Gümüş	Vanadyum
Tungsten	Tantal	Titanyum	
	Tellür	Zirkonyum	
	Çinko		

2013 yılında Avrupa Birliği tarafından güncellenmiş kritik hammadde listesi : Antimuan, berilyum, borat, krom, kobalt, kok kömürü, florspar, galyum, germanyum, indiyum, magnezit, magnezyum, doğal grafit, niobyum, platin grubu mineraller, fosfatlı kayaçlar, ağır ve hafif nadir toprak elementleri, silisyum ve tungsten.

2013 güncelleme çalışmasına, boratlar, krom, kok kömürü, magnezit, fosfatlı kayaçlar ve silisyum da dahil edilmiştir.

Avrupa Birliği ülkeleri magnezit ihtiyaçlarının % 86'sını ithal ederken, bu ithalatın % 69'u Çin tarafından, magnezyum ihtiyacının ise % 96'sını ithal ederken, bu ithalatın yine % 86'sı Çin tarafından yapılmaktadır.

Magnezyum, ağırlığın az olmasının gerektiği durumlarda en iyi seçeneklerden birisidir. Ancak tek başına kullanılamamaktadır. Alüminyum ile hafif alaşımları yapılırken, lityum ile de süper hafif alaşımları bulunmaktadır. Oldukça düşük miktarlarda element ilavesi bile fiziksel özelliklerini geliştirir. % 0,6 Zirkonyum ilavesi düzgün tane yapısı, uzama, mukavemet, haddeleme özelliklerini artırır ve döküm özelliğini geliştirir.

Otomotiv endüstrisi için, her 100 kg'lık ağırlık azalması 100 km'de 0,5 litre daha az yakıt tüketimi ve % 5 daha az CO2 salınımı anlamına gelir. Küresel ölçekte otomotiv endüstrisinin öncelikler arasında yakıt pillerinin kullanımı ve hibrid teknolojiye geçiş ile birlikte magnezyum ve alaşımlarının daha fazla miktarlarda kullanımı ve böylece daha hafif ve daha güçlü taşıt üretimi de yer almaktadır.

Otomotiv araçlarında çelik ve dökme demirin yerine magnezyum kullanımı ile teorik olarak % 60 ile % 75 arasında ağırlık düşümü mümkün olabilecektir.

Havacılık sektöründe ise, toplam maliyetin yaklaşık olarak % 30-40'ını yakıt maliyeti oluşturmaktadır. Hava taşımacılığında % 20 ağırlık düşümü % 10 yakıt tasarrufuna karşılık gelir. Buna karşın % 30 ağırlık düşümü yaklaşık olarak operasyon maliyetlerinin % 30 düşmesine neden olur. Havacılık sektöründe alüminyum kullanımı artık neredeyse sınıra gelmiştir ve yeni, hafif malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Polimer esaslı malzemelerin mekanik stabiliteleri düşüktür, fiber malzemeler ise hem pahalı hem de darbe sönümleme toleransları düşüktür. Bütün bu seçeneklerin yanında magnezyum hem diğer malzemelere göre maliyet avantajı hem de fiziksel ve kimyasal özellikleri ile büyük potansiyel taşımaktadır.

MAGNEZYUM ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Genel olarak metalurjik literatürde, cevherden metalik malzeme üretimi "birincil üretim", hurda ya da atıklardan metalik malzeme üretimi ise "ikincil üretim" olarak tanımlanmaktadır. Magnezyum metali hem cevherden hem de hurdalardan üretilebilir.

MAGNEZYUM ÜRETİMİ İÇİN HAMMADDELER

Magnezyum yerkabuğunda rastlanma sıklığı açısından 8. sırada olmasına rağmen doğada serbest halde bulunamamaktadır. Yapısında % 20 den daha fazla magnezyum içeren 80'den fazla mineral çeşidi vardır. Magnezyum üretiminde bunlardan manyezit, dolomit, brusit, bişofit, karnalit ve olivin gibi cevherler yanı sıra tuz gölleri, serpantin içeren atıklar ve asbest üretim atıkları hammadde olarak kullanılabilir.

Doğal olarak oluşmuş magnezyum bileşikleri içinde magnezyum içeriği açısından en zengin olanları periklas ve brusittir. Periklas doğal olarak bulunabilmektedir ancak kararlı olmayan yapısı nedeniyle kolayca brusite dönüştüğünden ve brusite benzer şekilde ekonomik olarak işlenecek miktarlarda bulunamadığından magnezyum üretiminde kullanılamamaktadır.

Ticari anlamda ise en yaygın kullanılan cevherler dolomit ve manyezit cevherleridir. Özellikle silikotermik magnezyum üretiminde tercih edilen dolomit cevheri bütün dünyada yeteri miktarda ve safiyette bulunabilmektedir. Manyezit, dolomite göre daha yüksek magnezyum içeriğine sahip olmasına, dünyanın çeşitli yerlerinde % 95'lik bir safılıkta bulunabilmesine ve kolayca MgO haline kalsine edilebilmesine karşın, miktar olarak sınırlıdır.

Dünya magnezyum kaynaklarının miktarı 12 milyar ton olarak tahmin edilmektedir ve bu miktarın önemli bir kısmı, Çin, Rusya, Kuzey Kore, Avustralya, Slovakya, Brezilya, Türkiye, Hindistan, ve Kanada da bulunmaktadır.

MgCl₂, doğal tuz yataklarında % 3-10 oranında, deniz suyunda ise % 0,5 oranında bulunur ki bu da % 0,13-0,15 Mg' a karşılık gelir. Dünya denizlerindeki toplam magnezyum rezervi 2,1x10¹⁵ tondur. Deniz suyunda magnezyum % 0.13 konsantrasyonunda ve Mg(SO)₄+ Mg(Cl)₂ karışık formunda bulunmaktadır.

Bu bilgilerin ışığında Şekil de magnezyum taşıyan malzemeler incelendiğinde, üretim için en uygun magnezyum bileşiklerinin oksitli (Manyezit, Dolomit) ve klorürlü (Karnalit) olduğu görülür.

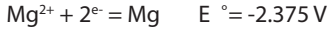
Magnezyum üretim metalürjisi incelendiğinde, 7 farklı hammaddeden 60 farklı teorik üretim yöntemine rastlanmaktadır. Ancak günümüz teknolojisinde, tercih edilen ekonomik üretim yöntemi birincil alüminyum üretim teknolojisine benzer şekilde; madencilik, cevher hazırlama, metal üretimi (susuzlaştırma + Elektroliz ya da Isıl İndirgenme (Termal Redüksiyon), ergitme ve rafinasyon, alaşımlama ve döküm, atık değerlendirme şeklinde özetlenebilir.

Bugün dünya üretimini domine eden Çin'de kullanılan teknoloji Pidgeon teknolojisidir. Pidgeon Prosesi sinanmış ve bilinen bir yöntemdir ve yatırım bedeli düşük ve montaj ve devreye alma süresi çok kısadır.

Tablo 4 : Magnezyum Mineralleri ve Kimyasal Bileşimleri

Mineral Adı	Kimyasal Formül	Ağırlıkça % Mg
Oksitler		
Periklas	MgO	60
Brusit	Mg(OH) ₂	41,37
Karbonatlar		
Manyezit	MgCO ₃	28,57
Dolomit	MgCO ₃ .CaCO ₃	13,04
Klorürler		
Karnalit	KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O	8,69
Bişofit	MgCl ₂ .6H ₂ O	11,88
Silikatlar		
Biotit mikas	K(Mg,Fe) ₃ .(Si ₃ Al).O ₁₀ (OH) ₂	12,32
Piroksinler (Augit)	Ca(Mg,Fe,Al).(Si,Al) ₂ O ₆	6,79
Amfiboller (Hornblendes)	(Ca,Mg,Fe) ₄ .(Si,Al) ₄ O ₁₁ (OH)	10,75
Olivin	(Mg,Fe) ₂ .SiO ₄	18,75
Serpantin	(Mg,Fe) ₆ .Si ₄ O ₁₀ .(OH) ₈	18,53

Magnezyum doğada iyonik formda ve 1S²2P⁶3S² elektron konfigürasyonuna sahiptir. Son 3S orbitalinde taşıdığı 2 elektron dolayısı ile düşük iyonizasyon enerjisine sahiptir. Bu nedenle doğada sadece 2 değerlikli olarak rastlanır. Magnezyumun düşük redüksiyon potansiyeli, doğada metalik olarak bulunamamasının temel nedenidir:



Bütün magnezyum ekstraksiyon yöntemleri, magnezyuma 2 elektronun, transfer edilerek, metalik magnezyuma dönüşebilmesi için indirgen (redükta) gerektirir. Redükta uygun potansiyele sahip elektrik akımı, çeşitli formlarda karbon, silisyum bazlı malzemeler (FeSi), CaC₂ ve alüminyum olabilir.

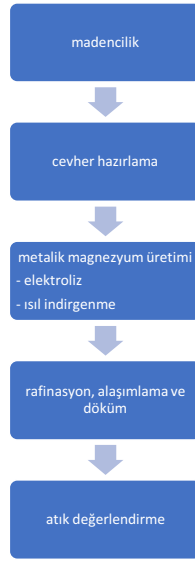
Üretimi metalurjisi açısından bakıldığında, birincil magnezyum üretimi 3 temel yöntem üzerinden incelenebilir:

Termal Redüksiyon Prosesi: Dolomit kalsinasyonu, termal redüksiyon, kondanse edilmiş magnezyum buharının ergitilmesi ve rafinasyonu,

Hidrometalurjik Proses: Magnezyum klorür solüsyonu eldesi için hidroklorik asit ile liçi, magnezyum klorürden termal hidroliz ya da elektroliz ile metalik magnezyum üretimi,

Pirometalurji + Hidrometalurji: Dolomit kalsinasyonu, magnezyum karbonat eldesi için sululaştırma/yeniden karbonlaştırma)çöktürme, kalsinasyon, termal redüksiyon ile kondanse magnezyum buharı kazanımı.

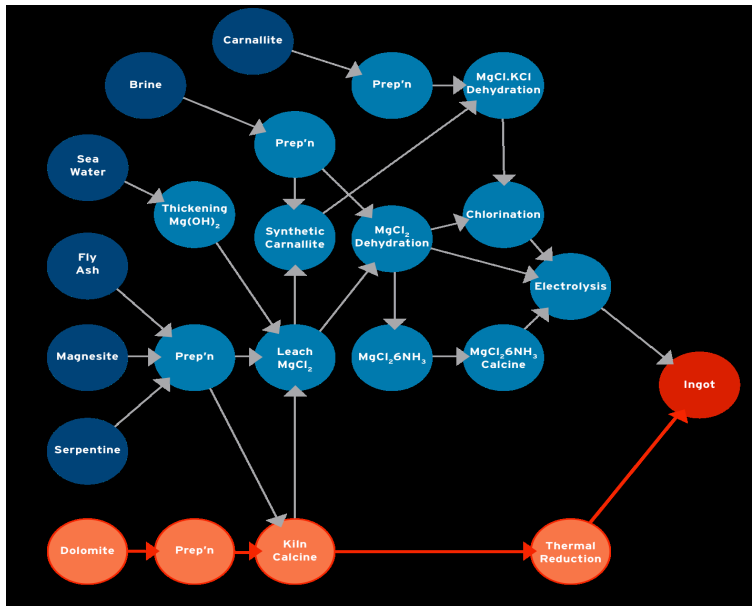
Şekil 3 : Birincil magnezyum üretimi



Ancak endüstriyel pratikte birincil magnezyum üretimi iki ana metot üzerinden gerçekleşmektedir:

- Elektroliz hücrelerine doğru akım uygulanması sonucu, $MgCl_2$ 'nin klor ve magnezyum iyonlarının, klor gazı ve metalik magnezyuma dönüştüğü "elektrokimyasal yöntemler" (Magnezyumklorürün elektrolitik redüksiyonu),
- Magnezyum oksidin redüktanlar ile birlikte ısıtılarak , metalik magnezyum buharı eldesine olanak veren "ısı (termal) yöntemler" (kalsine dolomit ya da manyezitin termal redüksiyonu) olarak gruplandırabiliriz.

Şekil 4: Cevher tipine göre magnezyum üretim yöntemleri



TERMAL REDÜKSİYON İLE MAGNEZYUM ÜRETİMİ

Teorik olarak dolomitten termal redüksiyon ile metalik magnezyum eldesi en optimum yöntem olarak görülmesi de, teknik ve ekonomik olarak, henüz daha iyi bir yöntem bulunamamıştır.

Termal redüksiyon prosesi aşağıdaki aşamaları içerir:

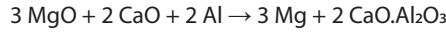
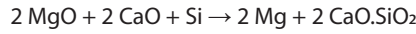
1. Dolomit kalsinasyonu,
2. Redüklenmiş dolomit (dolim) ve redükthanın karıştırılması,
3. Dolime-redükthan karışımının vakum altında ısıtılması,
4. Serbest kalan magnezyum buharlarının kondensasyonu,
5. Kondanse olmuş magnezyumun ergitilmesi, rafinasyonu ve alaşımlandırılması.

Dolomitin dekompozisyonuna neden olan kalsinasyon reaksiyonu basit bir reaksiyondur. Dolomit dekompozisyonu ya da kalsinasyon reaksiyonu yüksek sıcaklıklarda endotermik olarak çalışır:



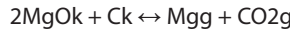
Dolimde (kalsine dolomit) aranan fiziksel özelliklere bağlı olarak, kalsinasyon sıcaklığı 780 °C ile 1450 °C arasında değişir. Kalsinasyon koşulları, redüksiyon koşullarını doğrudan etkiler.

Redüksiyon prosesinde, kalsine dolomit silisyum ya da alüminyum gibi bir redükthan ile karıştırılır ve 1150 °C – 1400 °C arasında ve düşük basınç altında (10-100 Pa) ısıtılarak, MgO, buhar fazında metalik magnezyuma redüklenir.



Karbotermik Redüksiyon

MgO briketleri, karbonla beraber elektrik ark fırınına beslenir ve MgO, karbon ile reaksiyona girerek, magnezyuma indirgenir:



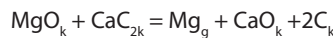
Reaksiyon 2000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sağa doğru ilerlemektedir. Reaksiyon ürünü olan magnezyum gaz halinde edilir (Tbuharlaşma Mg = 1107 °C).

Gaz halindeki reaksiyon ürünleri sıcaklığın düşmesi ile beraber MgO ve C oluşturmak üzere tekrar birbirleri ile reaksiyona girerler (tersinir reaksiyon). Bu tersinir reaksiyonu yani magnezyumun CO₂ tarafından geri oksitlenmesini önlemek için magnezyum buharı reaksiyon zonunu terk ettikten sonra hızla soğutulur. Soğutma işlemi soğuk hidrojen gazı ile yapılır ve magnezyum, magnezyum oksit ve diğer safsızlıklarla birlikte, ince, toz halinde yoğunlaştırılır (% 50-60 Mg, % 20-30 MgO ve kalanı C). Ürünün saflaştırılması vakum altında destilasyon ile yapılır.

Yukarıda sözü edilen tersinir reaksiyon riski ve elde edilen ince tozun kontrolü, prosesin en sorunlu taraflarıdır. Bu sorunlar Hansgirg'in geliştirdiği, soğuk hidrojen akımıyla şok soğutmaya dayalı donanım ile giderilmeye çalışılmış ve proses ticari bir kimlik kazanmıştır.

Karpit ile Redüksiyon

Magnezyum oksit, magnezyum klorür ve magnezyum sülfat, 1200-1600 °C aralığında, vakum altında metalik hale redüklenir:



Magnezyum buhar fazında elde edilirken, karbon ve kalsiyum oksit katı artık halinde kalmaktadır. Reaksiyon CaF₂ ilavesi ile katalize edilebilir.

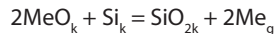
ALÜMİNOTERMİK REDÜKSİYON

Termodinamik olarak bakıldığında alüminyum, magnezya ve kalsine dolomit için redükleyici olarak kullanılabilir. Ancak alüminyum metalinin pahalı oluşu nedeni ile, alüminotermik redüksiyon modifiye edilerek endüstriyel uygulamaya sunulmuştur. Öncelikle metalik alüminyumdan "ferroalüminyum" üretilir ve redüksiyon fırınında MgO redüksiyonu

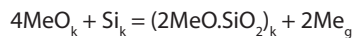
için kullanılır. Redüksiyonda oluşan katı kalsiyum-alüminat curufu ise, yeniden ferroalüminyum fırınına beslenerek, hammadde olarak kullanılmaktadır.

SİLİKOTERMİK REDÜKSİYON

Toprak alkali oksitlerin silisyum ile redüksiyonları teorik olarak aşağıdaki reaksiyona göre ilerlemektedir:



Reaksiyon tersinir bir reaksiyondur ve genelde ısı çıkışıyla sağdan sola doğru gerçekleşmektedir. Ancak, pratikte redüksiyon bu basit denklemi izlememekte ve her zaman için ikinci bir reaksiyon oluşmaktadır:

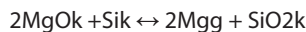


Gerçekleşen ikinci reaksiyon sonucunda oluşan SiO_2 , reaksiyona girmemiş belirli bir miktar toprakalkali oksit ile birleşerek, silikat yapısını oluşturmaktadır. Bu nedenle ilk reaksiyon dikkate alındığında, 2 mol metal oksit ve 1 mol silisyumdan sadece 1 mol metal oksit redüklenmekte ve 1 mol metal oluşmaktadır, 0,5 mol silisyum ise kullanılmadan kalmaktadır. Redükleyici maddenin tamamen kullanılabilmesi için oksit miktarının iki katına çıkartılması gerekir. Reaksiyon 2MeO.SiO_2 (dibazik silikat) oluşumu ile sona ermektedir. Toprak alkali oksit ve silikanın bulunduğu bir sistemde dibazik silikat tercihli olarak oluşmaktadır. Sonuç olarak sadece MgO 'in hammadde olarak kullanıldığı durumlarda ikinci reaksiyon çalışmaktadır.

MgO ya da kalsine dolomit (CaO.MgO)'in metalik silisyum ile redüksiyonu, uzun yıllardan beri bilinen bir yöntemdir. Silikotermik redüksiyon kullanılarak metalik magnezyum ekstraksiyonu için 3 proses geliştirilmiştir :

1. Dışarıdan, dolaylı olarak ısıtılan retortların kullanıldığı Pidgeon Prosesi,
2. İçeriden doğrudan, elektriksel ısıtma yapılan Bolzano ya da Brasmarg Prosesi ve
3. Bir elektrot aracılığı ile ve elektriksel direnç ile ısıtılan ve ergimiş curuf üreten Magnetherm Prosesi.

MgO 'in indirgenmesi yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve bu sıcaklıklarda Mg gaz fazındadır:



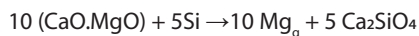
Reaksiyon sonucu oluşan SiO_2 (asit oksit), MgO (bazik oksit) ile tepkime vererek, bileşik yapması indirgenme reaksiyonunu durdurarak, prosesi verimsizleştirmektedir. Ortamda, CaO bulunması durumunda ise, indirgenme reaksiyonu sonucu oluşan SiO_2 , kalsiyum silikat oluşturarak, ortamdaki tüm MgO 'i magnezyuma indirgeyebilmektedir. Termodinamik olarak, CaO bulunan ortamlarda (kalsine dolomit), magnezyumun buhar basıncı ve indirgenme oranı daha yüksektir. Sonuç olarak kalsine dolomit, magnezite göre daha uygun bir hammadde dir.

Prosesde, indirgen olarak, ucuzluğu nedeni ile metalik silisyum yerine, ferrosilisyum tercih edilir.

Kalsine dolomitin ferrosilisyum ile indirgenmesi sırasında oluşan reaksiyonları hızlandıran etkinin, reaksiyonun ilk kademesinde meydana gelen CaSi_2 ara bileşiği olduğu düşünülmektedir:



Toplam reaksiyon (100 mbar, 2100 °C):



Metallerin redüklenmesinde vakum termik prosesi, magnezyum, kalsiyum, baryum ve diğer nadir metallerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Metallerin vakumla redüksiyonunda kullanılan temel hammaddeler; oksitler (MeO , MeO_n), zaman zaman halojen tuzları (klorürler ve florürler) ya da metal sülfatlarıdır. Redükleyici olarak kullanılan, kimyasal olarak aktif olan metaller ya da alaşımlar; silisyum, karbon ve bunların metallerle yaptıkları bileşiklerdir.

Vakumda redüksiyona özgü avantajlar, sıcaklığın 1 atm'de gerçekleştirilen proseslerden 500-700 °C daha düşük olması ve yüksek kazanım verimi ve redüklenen metalin yüksek saflıkta elde edilebilmesidir. Prosesin dezavantajları ise; sınırlı uygulanabilirlik, diğerlerine göre daha az üretkenlik, redüksiyonda kullanılan ekipmanların karmaşık olması ve ek işletme maliyetlerinin fazlalığıdır.

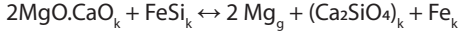
Bütün bunların ışığında, vakumda redüksiyon, özellikle oksijen ve azot afinitileri yüksek olan ve diğerlerine göre daha

uçucu ve kimyasal olarak aktif olan metallerin üretiminde kullanılmaktadır.

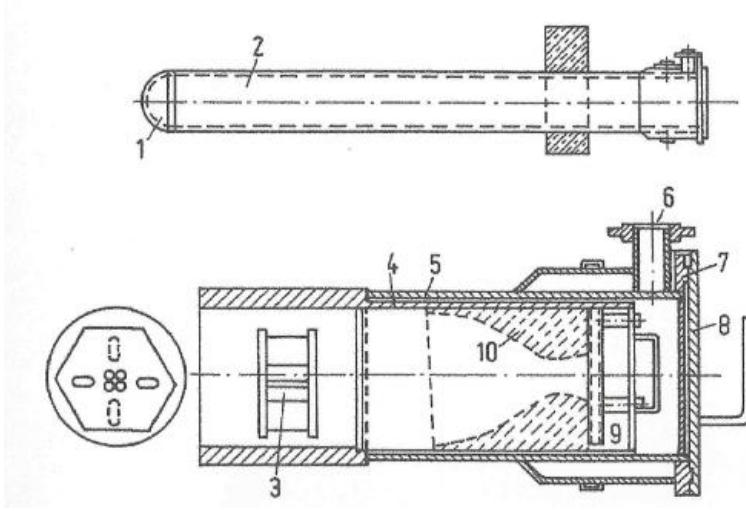
PİDGEON PROSESİ

Kalsine dolomit ve kalsine manyezitin silisyum, alüminyum ve CaC_2 ile ısıl indirgenmesini bulan Pidgeon, ekonomik olarak en uygun yöntemin kalsine dolomitin ferrosilisyum ile redüksiyonu olduğunu ortaya çıkarmıştır. Kalsine dolomit, ferrosilisyum ve fluorspar'dan oluşan karışım briketlendikten sonra, 1150-1250 °C'de ve 0,06-0,13 mbar vakum altında, ısıya dayanıklı çelik retortlar içinde reaksiyona girmekte ve oluşan magnezyum buharı, retortun soğuk ucuna yerleştirilmiş olan basit bir tüp kondanser üzerinden taç şekilli kristal taneler halinde birikmektedir.

Reaksiyon:



Reaksiyonun gaz fazındaki tek ürünü magnezyumdur ve retortun uç bölgesinde kondanse edilerek toplanmaktadır. Toplanan taç magnezyum, Reverber ya da pota tipli ergitme fırınlarında ergitilerek ve rafine edilerek külçe haline getirilir.



Şekil 5: Pidgeon retortu

1,2- Cr- Ni çelikten retort 3-radyondan koruyucu 4,5- konik kapak 6 – vakum Pompasına 7, 8- koruyucu kapak 9-alkali tutucu 10- magnezyum(taç magnezyum, crown)

MAGNETHERM PROSESİ

Proses Pidgeon Prosesi'ne çok benzemekle beraber üç temel farkı vardır:

- Curufun ergime sıcaklığını düşürebilmek için hammadde karışımına kalsine boksit eklenir. Bu sayede reaktörün içi 1600 °C'de sıvı olarak tutulabilir,
- Pidgeon prosesinde uygulanan indirekt ısıtmaya göre daha etkin olan elektrik ark ısıtmasından yararlanır,

Pidgeon prosesinde olduğu gibi hammaddeler öğütülerek ve karıştırılarak, briket formunda değil, boksit ve magnezit karıştırılarak, kalsine dolomit ve ferrosilisyum ise doğrudan redüksiyon fırınına birlikte beslenir.

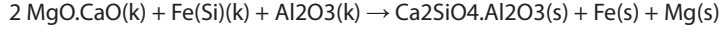
Reaksiyonun gerçekleştiği reaktörün tabanındaki karbon bölge elektrot işlevi görür. Diğer bakır elektrot ise, reaktörün tavanında yer almaktadır. Bu elektrot, grafit bir tüp içine yerleştirilmiş, su soğutmalı bakır tüpten oluşmaktadır.

Proses sırasında bakır tüpün yüzeyinde donmuş bir curuf tabakası oluşur ve bu tabaka bakır tüpü koruyarak, akımın sadece karbon elektrod çevresinden iletilmesini sağlar.

Sistem atmosferik basınç altında iken, hammadde siloları doldurulur ve sistem vakum altına alınır. Hammadde reaktöre verilir ve önceki işlemde kalan curuf ile temas ettirilir. Bu temas sırasında indirgenme reaksiyonu ile magnezyum oluşur. Metal buharı 650 °C'deki kondansöre taşınarak, su soğutmalı çelik potalar içinde sıvı magnezyum biriktirilir.

Reaktör proses süresince 2 kez boşaltılır ve bu işlemler sırasında curuf ve reaksiyona girmemiş ferrosilis dışarı alınır. Ardından sistem argon gazı ile atmosferik basınca indirilir. Sonraki proses yani ısıtmanın devamı için bakır elektrotun curuf içinde kalması gereklidir. Bu nedenle bir miktar curuf reaktör içinde bırakılır. Dışarıya alınan sıvı curuf içindeki ferrosilisyum, çöktirme ile geri kazanılabilmektedir.

Bu proses Fransız şirketi olan Pechiney firması tarafından 1960 yılında geliştirilmiştir. Marginac firması 2001 yılına kadar bu teknolojiyi kullanmıştır. Northwest Alloy (ABD) şirketi ve Maghorm (eski Yugoslavya) bu prosese göre üretim yapmaktadır. 65 000 ton / yıl magnezyum bu prosese göre üretim yapmaktadır. Oluşan reaksiyon;



Pidgeon ve Bolzano prosesinde 2000 °C gibi yüksek ergime sıcaklığına sahip dikalsiyum silikat oluşurken, Magnetherm prosesi $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ bileşiminde 1550 – 1700 °C da, düşük ergime sıcaklığına sahip cüruf üretilir. Tipik cüruf bileşimi; % 55CaO, % 25 SiO₂, % 14 Al₂O₃ ve % 6 MgO içerir. Cüruf elektriksel olarak ısıtılır. İri kalsine dolomit ve alümina 3- 30 mm aralığında ferrosilis ile beraber 3 -6 kPa' da vakum altında cürufun üzerine boşaltılır.

Cüruf bileşimini ayarlamak üzere kalsine magnezit ilavesi yapılabilir. Redüklenen magnezyum, kondansörde yoğunlaşarak, potada toplanır. Sıvı cüruf, mal alma deliğinden 18 saate bir alınır. Bu kadar sürede 10 ton magnezyum üretilmektedir. 1 ton magnezyum 4.6 ton kalsine dolomit, 0.6 ton alümina, 0.85 ton %75 lik ferro silis ve 7-8 MW enerjiye gereksinim vardır. Üretilen cüruf toprağın silisyum ve magnezyum ihtiyacını karşılamak üzere toprağa karıştırılabilir.

BOLZANO PROSESİ

Bolzano prosesi İtalya 'da geliştirilmiştir. Halen Brezilya'da uygulanmaktadır. Elektriksel ısıtma direkt olarak şarjda yapılmaktadır. Kalsine dolomit ve ferrosilis karıştırılıp biriktendikten sonra fırına şarj edilir. Elektriksel direnç kullanılarak şarj doğrudan ısıtılır. Proses 1200 °C da ve < 400 Pa da çalışır. Magnezyum, su soğutmalı kondansörün iç kısmında toplanır. Reaktör 2 ton/ gün üretim kapasitesine sahiptir. 7 kWh/ton Mg, 5 ton kalsine dolomit, 0.7 ton ferrosilis, kullanılır metalik magnezyum üretim verimi % 81 olup, ton magnezyum başına 5 ton curuf üretilir. Üretilen magnezyumun saflığı %99.98 ve % 99.99 dur.

MİNTEK PROSESİ

Pidgeon reaktörlerindeki düşük metal kapasitesine alternatif olarak geliştirilmiş, atmosferik basınç altında çalışan ve daha büyük kapasiteli reaktörlerle üretim yapan bir tekniktir. Teknik aslında, Magnetherm Prosesi'nin ilk haline çok benzer. Magnetherm Prosesi'nde yaşanan vakum kaynaklı sorunlar da bu prosesin gelişiminde itici güç olmuştur. Proses, 1700-1750 °C'de ferrosilisyum, curuf ve alüminyum ile MgO'ün redüksiyonuna dayanır. magnezyum buhar basıncı diğer proseslere göre oldukça yüksektir (0,85 atm).

Özetlersek, günümüzde endüstriyel olarak kullanılmakta olan ısı indirgenme yöntemleri için üç seçenek vardır :

- Pidgeon Prosesi (Timminco / Kanada; magnezyum üretimini durdurdu ve Çin),
- Bolzano Prosesi/ Rima / Brezilya,
- Magnetherm Prosesi (Pechiney / Fransa ve Alcoa North West Alloys / ABD, her ikisi de üretimlerini durdurdu).

Bu üç proses de Pidgeon Prosesi ile aynı temele dayanmakla birlikte ana üretim ekipmanlarının boyutu ve tasarımı ile bazı işlem ayrıntıları bakımından birbirlerinden ayrılırlar. Susuzlaştırma / elektroliz proseslerinde en önemli girdi enerji iken, yum ısı indirgenme yöntemlerinde en önemli maliyet bileşeni indirgeyici yani ferrosilisyum'dur. Pidgeon Prosesi özellikle düşük ferrosilisyum, ucuz iş gücü ve enerji (kömür gazı) fiyatları, yüksek kaliteli dolomit rezervleri ve batıya göre çevresel yaptırımların daha az olması nedenleriyle Çin de kolay kabul görmüştür.

Şekil 6: Redüksiyon fırını



Pidgeon Prosesi 1930'lu yıllardan beri bilinen, denenmiş bir prosesidir. Öncelikle Çin'de kurulu olan entegre çelik tesislerinin, metalurjik kok üretim bölümlerinde elde edilen sıcak kömür gazları enerji kaynağı olarak kullanılmaktaydı. Ancak artan üretim, yeni magnezyum tesislerinin kok gazlaştırma tesisleri ile birlikte kurulmasını zorunlu kılmıştır.

Bununla birlikte Pidgeon Prosesi'nin ton başına sermaye yatırımı daha düşüktür. Bu durum birçok küçük üreticinin işletmelerinde bu süreci kullanmasına olanak sağlamıştır. Çin'de yıllık üretim kapasitesi 3,000 tondan düşük çok sayıda üretici mevcut iken, 2013 yılı Çin Devleti yeni endüstriyel gelişme programı uyarınca, daha önce demir-çelik alüminyum endüstrilerinde uygulandığı gibi, küçük kapasiteli fabrikalar kapatılmakta ve ancak min 15 000 ton/yıl kapasiteli yeni yatırımlar desteklenmekte ve yeni tesisler dolomit cevherlerine yakın ve yoğun nüfuslu kentlerden uzak İç Moğolistan bölgesine kaydırılmaktadır. Aynı zamanda kömür yerine doğal gaz kullanımının artırılması ile de kirlilik oluşturan emisyonlar da azaltılabilmektedir.

Halen teknolojik ve ekonomik olarak çalışan magnezyum üretim teknolojileri dikkate alındığında, dolomit cevherlerinden metalik magnezyum eldesi için en uygun yöntem Termal Redüksiyon yöntemidir. Özellikle Pidgeon Prosesi gerek tarihsel gelişimi ve sınanmışlığı, gerek ise hali hazırda çalışan işletmeler nedeni ile en güvenilir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak, prosesin Çin'de geniş ölçekli çalışması ve Çin tipi üretim anlayışının getireceği proses maliyeti, çevre ve iş güvenliğine ilişkin sorunları aşmak için, prosesin batı kaynaklı mühendislik mantığı ile entegre edilmesi, optimum teknoloji temini için ana kriter olmaktadır.

- En önemli maliyet bileşeni ferrosilisyum tüketimidir,
- Pidgeon prosesinin Çin'deki uygulamaları, özellikle redüksiyon fırını aşamasında yüksek işçilik gerektirir,
- Diğer termal redüksiyon yöntemlerine göre teorik olarak yüksek enerji tüketimi gerektirir,
- Retort ömrü kısadır, yani retortlar tüketim malzemesidir ve birincil magnezyum tesisi içinde yeniden üretimi (recycle) gerekir.

Ancak son teknolojik araştırmalar, Pidgeon Prosesi'nin dikey retortlar ile yapılması üzerine yoğunlaşmıştır. Endüstriyel iki uygulamada şu an sonuçlar çok başarılı değildir ve çalışmalar devam etmektedir.

Enerji maliyetleri, yetkin ve yeterli iş gücü temini, çevresel yasalara uygunluk ve finansal etmenler, yeni yatırımlar için belirleyici koşullardır. Bunlara ek olarak, magnezyum tesisleri aynı zamanda ucuz hammadde temini için, hammadde kaynaklarına yakın olmak durumundadır.

Pidgeon Prosesi'nin diğer önemli bir avantajı ise, üretilen metal kalitesinin, yani metalik magnezyumun saflığının, özellikle otomotiv endüstrisinin ihtiyacını karşılayabilecek yüksek değerlerde olmasıdır.

KAYNAKLAR

1. Mg Primary Strategic Purchasing / Constellium / Asia Metal Mg Summit / Nanjing / 2014
2. Progress in Light-weight Application of Magnesium Alloys for Vehicles / Gaofeng Quan / 3rd World Magnesium Forum / Nanjing / 2014
3. Magnesium Metal: Global Industry Outlook / Eleventh Edition 2013 / Roskill Information Services Ltd.
4. Magnesium Vision 2020 / A North American Automotive Strategic vision of Magnesium / US Autootive Materials Partnership / 2001
5. Semi-pilot Scale Calcination Study of Turkish Dolomite for Magnesium Production / O. Yücel, T. Uzunoğlu, U. Demircan, B. Derin / 2nd International Magnesium Conference / Beijing / 2006
6. Present and Future of Magnesium in our Civilization / K.U. Kainer, J. Bohlen, D. Fechner, P. Mauier, H. Dieringa / The First Russia International Conference and Exhibition Magnesium Broad Horizons / Moscow 2005
7. The Current State of Technology and Potential for Further Development of Magnesium Applications, Magnesium Alloys and Technologies / K.U. Kainer / Wiley-VCH Verlag / 2003
8. The EU Raw Materials Initiative, Critical Raw Materials for the EU / Antje Wittenberg / Trans-Atlantic Workshop / Rare Elements and Other Critical Materials for a Clean Energy Future / Boston 2010
9. 2013 Global Metal Trends / PLATTS May 2013 / www.platts.com
10. Pure Business, Law Enforcement or Sheer Politics? The EU's WTO Complaints against Chinese Export Restrictions on Raw Materials / Mirko Woitzik / College of Europe Department of EU International Relations and Diplomacy Studies / 2013