

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YERLİ SELESTİT CEVHERİNDEN Al-Sr MASTER ALAŞIM ÜRETİMİ
VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Raşit SEZER

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Doktora Programı

AĞUSTOS 2018

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YERLİ SELESTİT CEVHERİNDEN Al-Sr MASTER ALAŞIM ÜRETİMİ
VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

**Raşit SEZER
(506122421)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Doktora Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN

AĞUSTOS 2018

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506122421 numaralı Doktora Öğrencisi Raşit SEZER, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “YERLİ SELESTİT CEVHERİNDEN Al-Sr MASTER ALAŞIM ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. İsmail DUMAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Derya DIŞPINAR
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Murat BAYDOĞAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğretim Üyesi Burak BİROL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 12 Temmuz 2018
Savunma Tarihi : 6 Ağustos 2018





Aileme ve eşime,



ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim süresince ve tez çalışmamda destek ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN'a,

Tüm çalışmalarımda fikir ve tavsiyeleriyle her konuda bana yardımcı olan Dr. Selim ERTÜRK'e

Her görüşmemizde beni *alüminyum dökümü* konusuna biraz daha çeken sayın hocam Doç. Dr. Derya DIŞPINAR'a

Araştırmalarım süresince bilgi ve deneyimini esirgemeyen ve motive eden hocalarım Prof. Dr. İsmail DUMAN, Prof. Dr. Gökhan ORHAN ve Doç. Dr. Cem KAHRUMAN'a

Laboratuvar ve analiz çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Met. Malz. Yük. Müh. Ayşegül BİLEN ve Met. Malz. Yük. Müh. Göksel HIZLI'ya, 115M631 kodlu TÜBİTAK – 1001 projesinde bursiyer olarak çalıştığım için TÜBİTAK-ARDEB'e,

Maddi ve manevi desteklerinden dolayı başta sayın Handan BOZBAĞ olmak üzere bütün Barit Maden Türk AŞ. ailesine,

Eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan, en zor anlarda en büyük destekçilerim olan tüm arkadaşlarıma ve aileme,

Özellikle canım *Annem ve Babam'a*,

Ve tabi ki sevgili eşime,

Herşey için çok teşekkür ederim.

Temmuz 2018

Raşit SEZER
(Metalurji ve Malzeme
Yüksek Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÖZETİ.....	5
2.1 Stronsiyum	5
2.2 Selestit Cevheri	6
2.3 Stronsiyum Karbonat ve Üretimi	7
2.3.1 Siyah kül metodu	8
2.3.2 Direkt dönüşüm metodu.....	10
2.3.3 Diğer araştırmalar	13
2.4 Metalik Stronsiyum Üretimi.....	14
2.5 Al-Sr Master Alaşım Üretimi.....	14
2.6 Al-Si Alaşımlarının Modifikasyonu.....	17
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	21
3.1 Kullanılan Malzeme ve Cihazlar.....	21
3.2 Çalışmalarda Uygulanan Yöntem	25
4. STRONSİYUMUN ÇÖZELTİYE ALINMASI.....	31
4.1 Karbotermik Redüksiyon	31
4.1.1 Mekanik aktivasyon	31
4.1.1.1 Tane boyutu değişimi.....	32
4.1.1.2 XRD analizleri	32
4.1.1.3 Termal analizler	34
4.1.1.4 Mekanik aktive edilen karışımların redüksiyon testleri	35
4.1.2 Laboratuvar ölçekli döner fırında selestitin redüksiyonu	37
4.1.2.1 Döner fırında toz hareketi	38
4.1.2.2 Selestit-kok karışımının termal davranışı.....	39
4.1.2.3 Karbotermik redüksiyon sonrası elde edilen fazlar.....	41
4.1.2.4 SrS dönüşüm verimi.....	42
4.1.3 Stronsiyum sülfürün liçi.....	44
4.1.3.1 Stronsiyum sülfürün çözünmesi.....	45
4.1.3.2 SrS çözünürlüğüne etki eden parametreler	45
4.2 Klorür Çözeltilerinde Selestitin Liçi	48
4.2.1 Sıcaklığın SrSO ₄ çözünürlüğüne etkisi	50
4.2.2 Katı/sıvı oranının SrSO ₄ çözünürlüğüne etkisi	50

4.2.3 NaCl konsantrasyonunun SrSO_4 çözünürlüğüne etkisi.....	51
4.2.4 HCl konsantrasyonunun SrSO_4 çözünürlüğüne etkisi.....	52
5. STRONSIYUM KARBONATIN ÇÖKTÜRÜLMESİ.....	53
5.1 SrS Çözeltisinden SrCO_3 Çöktürme.....	53
5.1.1 Sodyum karbonat ile çöktürme	53
5.1.2 Amonyum karbonat ile çöktürme.....	55
5.2 Asidik Klorürlü Çözeltiden SrCO_3 Çöktürme.....	57
5.3 Mekano-kimyasal Dönüşüm.....	60
5.3.1 Selestitin dönüşüm sürecindeki yapısal değişimi.....	60
5.3.2 Dönüşüm verimi.....	62
5.4 SrCO_3 'ın Kalsinasyonu	64
5.4.1 Sıcaklığın kalsinasyon üzerindeki etkisi	65
5.4.2 Kömür ilavesinin kalsinasyon verimine etkisi	66
5.4.3 Stronsiyum oksidin hidratasyonu.....	68
6. METALOTERMİK REDÜKSİYON	71
6.1 Ön Deneyler.....	71
6.1.1 Vakumlu sistemde redüksiyon	73
6.1.2 Vakumsuz ortamda redüksiyon.....	74
6.2 Karıştırmalı Sistemde Redüksiyon.....	76
6.2.1 Alüminotermik redüksiyon	76
6.2.2 Magnezyotermik redüksiyon.....	79
6.3 Modifikasyon Deneyleri.....	80
7. SONUÇLAR	85
KAYNAKLAR.....	89
ÖZGEÇMİŞ.....	97

KISALTMALAR

SDS	: Sodyum Dedosil Sülfat
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
XRF	: X-ışınları Floresans Spektrometresi
XRD	: X-ışınları Difraktometresi
OES	: Optik Emisyon Spektrometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EPMA	: Elektron Prob Mikro Analizörü
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
DSC	: Diferansiyel Tarayıcı Kalorimetri
TG	: Termal Gravimetri
K/S	: Katı/Sıvı oranı



SEMBOLLER

D₁₀	: Kümülatif % 10'a denk gelen tane boyutu
D₅₀	: Kümülatif % 50'ye denk gelen tane boyutu
D₉₀	: Kümülatif % 90'a denk gelen tane boyutu
SE	: Stres enerjisi
m_B	: Bilya ağırlığı
m_s	: Öğütülen malzeme ağırlığı
a	: İvme
t_m	: Öğütme süresi
D	: Çap
K_ç	: Çözünürlük katsayısı
M	: Mol kütlesi



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Stronsiyum elementinin özellikleri ve izotopları.	5
Çizelge 2.2 : Stronsiyum metalinin kristal yapıları.	6
Çizelge 2.3 : Yıllara göre bazı ülkelerde üretilen selestit miktarı (ton).....	7
Çizelge 3.1 : Selestit konsantresinin elek analizi.....	21
Çizelge 3.2 : Selestit konsantresinin kimyasal bileşimi.....	21
Çizelge 3.3 : Metalurjik kokun özellikleri.	22
Çizelge 3.4 : Alüminyum külçelerin analizi.	23
Çizelge 4.1 : Artık karbon oranları.	42
Çizelge 6.1 : Alüminotermik redüksiyonla elde edilen master alaşımlardaki Sr miktarı ve redüksiyon verimi.	78
Çizelge 6.2 : Magnezyotermik redüksiyonda kullanılan Al-Mg alaşımının kimyasal kompozisyonu.	79
Çizelge 6.3 : Magnezyotermik redüksiyonla elde edilen master alaşımlardaki Sr miktarı ve redüksiyon verimi.	80
Çizelge 6.4 : Al ₅ Sr ile modifiye edilen ve modifiye edilmemiş EtAl 171 alaşımlarının kimyasal kompozisyonu.....	81
Çizelge 6.5 : Alüminotermik redüksiyonla elde edilen master alaşımlarla yapılan modifikasyon sonrası EtAl 171 alaşımlarının kimyasal kompozisyonu.	82
Çizelge 6.6 : Magnezyotermik redüksiyonla elde edilen master alaşımlarla yapılan modifikasyon sonrası EtAl 171 alaşımlarının kimyasal kompozisyonu.	83



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 :	Deneylerde kullanılan metalurjik kokun termal analizi.....	22
Şekil 3.2 :	Laboratuvar ölçekli döner fırının ısıtma rejimi.....	23
Şekil 3.3 :	Karıştırma ve gaz giderme işlemlerinde kullanılan grafit parçalar.....	24
Şekil 3.4 :	Deneyisel çalışmalarda takip edilen iş-akış diyagramı.....	26
Şekil 4.1 :	Mekanik aktive edilen tozların tane boyutu dağılımı (B: bilyalı öğütme, H: halkalı öğütme).....	32
Şekil 4.2 :	Bilyalı öğütücüde mekanik aktive edilen tozların XRD eğrileri.	33
Şekil 4.3 :	Halkalı öğütücüde mekanik aktive edilen tozların XRD eğrileri.	34
Şekil 4.4 :	Mekanik aktive edilen tozların DSC-TG eğrileri.	35
Şekil 4.5 :	Mekanik aktive edilen tozların redüksiyon testleri sonrası XRD eğrileri; ♦ SrSO ₄ , ∇ SrS, • BaS, ◇ BaC ₂ , Δ SrC ₂	36
Şekil 4.6 :	Döner fırın içinde tozların bekleme süreleri.	38
Şekil 4.7 :	Döner fırında yığın hareketleri.	39
Şekil 4.8 :	Selestit-kok karışımının DSC-TG analizi.	39
Şekil 4.9 :	Karbotermik redüksiyon ile elde edilen ürünlerin XRD eğrileri; (∇ SrS, ♦ SrSO ₄).	41
Şekil 4.10 :	İndirgenen ürünlerin SrS miktarları.....	43
Şekil 4.11 :	Redüklenen selestitin XRD eğrisi.....	44
Şekil 4.12 :	Farklı sıcaklıklarda katı/sıvı oranının SrS çözünürlüğüne etkisi (t:120 dk).....	46
Şekil 4.13 :	Farklı sürelerde SrS çözünürlüğüne sıcaklığın etkisi (K/S:1/5).	47
Şekil 4.14 :	Liç atıklarının XRD eğrileri (K/S: 1/5) (∇: SrS, Δ: Sr(OH) ₂ , o: SiO ₂ , ♦:SrSO ₄).	47
Şekil 4.15 :	Saf suda selestitin çözünabilirliği.	49
Şekil 4.16 :	Farklı sıcaklıklarda çözünen Sr miktarı (0,5 M HCl, 1 M NaCl, 1/300).	50
Şekil 4.17 :	Farklı katı/sıvı oranında çözünen Sr miktarı (0,5 M HCl, 1 M NaCl)..	51
Şekil 4.18 :	Farklı klor konsantrasyonlarında çözünen Sr miktarı (45°C, 2/300 K/S).	52
Şekil 5.1 :	Karbonat iyonlarının 25°C’de pH’a bağlı molar oranları.....	54
Şekil 5.2 :	Na ₂ CO ₃ ile çöktürülen SrCO ₃ XRD analizleri, (♥: SrCO ₃); a: oda sıcaklığında farklı Na ₂ CO ₃ konsantrasyonları, b: farklı sıcaklıklarda 1,5 M Na ₂ CO ₃	55
Şekil 5.3 :	Amonyum karbonat çözeltisindeki iyon konsantrasyonları.....	56
Şekil 5.4 :	Amonyum karbonat ile çöktürülen tozların XRD analizleri (♥: SrCO ₃).	57
Şekil 5.5 :	Çözelti pH’ına bağlı olarak karbonat ve stronsiyum iyonlarının konsantrasyonları.	58
Şekil 5.6 :	Asidik klorürlü çözeltiden farklı sıcaklıklarda SrCO ₃ çöktürme verimi.	59

Şekil 5.7 :	Asidik klorürlü çözeltiden farklı sıcaklıklarda çöktürülen tozların XRD eğrileri (♥: SrCO ₃).	59
Şekil 5.8 :	Selestit ve elde edilen tozların SEM fotoğrafları; a) orjinal selestit, b) 1 M, 150 rpm, 15 dk, c) 1.25 M, 300 rpm, 30 dk, d) 1.5 M, 450 rpm, 45 dk.	61
Şekil 5.9 :	Selestitin direkt dönüşümü.....	62
Şekil 5.10 :	Farklı öğütme hızlarında zamana bağlı dönüşüm verimi (1,5 M Na ₂ CO ₃).	63
Şekil 5.11 :	Farklı konsantrasyonlarda zamana bağlı dönüşüm verimi (300 rpm)...	63
Şekil 5.12 :	Mekano-kimyasal proses ile elde edilen tozların XRD eğrileri, (♥: SrCO ₃ , ♦: SrSO ₄).	64
Şekil 5.13 :	SrCO ₃ 'ün DSC-TG analizi.....	65
Şekil 5.14 :	SrCO ₃ 'ün farklı sıcaklıklarda süreye bağlı olarak kalsinasyon verimi...	66
Şekil 5.15 :	Döner fırında kalsine edilen tozların XRD eğrileri, (♥: SrCO ₃ , ♠: SrO.xH ₂ O).	68
Şekil 5.16 :	SrO süreye bağlı ağırlık artışı.	69
Şekil 6.1 :	Al-Sr faz diyagramı.....	71
Şekil 6.2 :	Farklı basınçlarda metalotermik reaksiyon (3SrO+2Al=3Sr+Al ₂ O ₃) serbest enerjileri	72
Şekil 6.3 :	Vakum metalotermik redüksiyon ile elde edilen tozların XRD analizi, (⊕: Al ₄ Sr, ⊗: SrAl ₂ O ₄ , Ø: α-Al).....	73
Şekil 6.4 :	SrCO ₃ ve SrO'ın 1000°C'de redüksiyonu ile elde edilen alaşımlardaki Sr miktarı.	75
Şekil 6.5 :	Farklı sürelerde üretilen alaşımlardaki Sr miktarı ve redüksiyon verimleri.....	76
Şekil 6.6 :	Deney düzeneğinin şematik gösterimi; 1: grafit karıştırıcı, 2: toz girişi, 3: kapak, 4: gaz girişi, 5: indüksiyon bobinleri, 6: grafit pota.	77
Şekil 6.7 :	Alüminotermik redüksiyonla üretilen alaşımların EPMA görüntüleri, a: % 5 SrCO ₃ , b: % 10 SrCO ₃ , c: % 5 SrO, d: % 10 SrO.....	78
Şekil 6.8 :	Magnezyotermik redüksiyonla üretilen alaşımların EPMA görüntüleri, a: % 5 SrCO ₃ , b: % 10 SrCO ₃ , c: % 5 SrO, d: % 10 SrO.....	80
Şekil 6.9 :	Modifiye edilmemiş EtAl 171 (a) ve ticari Al ₅ Sr ile modifiye edilen alaşımın (b) optik mikroskop görüntüleri.	81
Şekil 6.10 :	Alüminotermik redüksiyonla üretilen master alaşımların optik mikroskop görüntüleri; a: % 5 SrCO ₃ , b: % 10 SrCO ₃ , c: % 5 SrO, d: % 10 SrO.	82
Şekil 6.11 :	Magnezyotermik redüksiyonla üretilen master alaşımların optik mikroskop görüntüleri; a: % 5 SrCO ₃ , b: % 10 SrCO ₃ , c: % 5 SrO, d: % 10 SrO.....	83

YERLİ SELESTİT CEVHERİNDEN Al-Sr MASTER ALAŞIM ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu tez çalışmasında temel hedef günümüzde atıl durumda kalmış olan yerli selestit cevherini işleyerek alüminyum döküm sanayiinde yaygın olarak kullanılan alüminyum-stronsiyum master alaşım üretimini gerçekleştirmektir. Bu hedefle öncelikle ticari değeri selestitten daha yüksek olan stronsiyum karbonatın (SrCO_3) üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Daha sonra elde edilen SrCO_3 yenilikçi bir yöntemle indirgenerek Al-Sr master alaşımı üretilmiştir. Yapılan çalışmalar üç ana bölümde incelenmiştir.

Çalışmaların ilk bölümünde Sivas bölgesi selestit cevherinin çözeltiye alınabilirliği araştırılmıştır. Selestit cevherindeki stronsiyum sülfat (SrSO_4), laboratuvar ölçekli döner fırında karbotermik redüksiyon ile suda çözünebilir stronsiyum sülfür (SrS) bileşiğine dönüştürülmüştür. Karbotermik redüksiyon öncesinde selestit-kok karışımına mekanik aktivasyon uygulanarak redüksiyon sıcaklığı 965°C 'den 892°C 'ye kadar düşürülmüştür. Pirometalurjik bir proses olan karbotermik redüksiyon yönteminde selestit cevheri metalurjik kok ile $1000 - 1200^\circ\text{C}$ arası sıcaklıklarda farklı eğim ($2 - 6^\circ$) ve farklı dönme hızlarında ($2 - 6$ rpm) indirgenerek *siyah kül* elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda en yüksek redüksiyon verimi (% 75), 1100°C 'de 2° eğim ve 6 rpm dönme hızında elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen SrS 'ün saf suda çözünebilirliği araştırılmıştır. SrS 'ün çözünebilirliği için yapılan çalışmalarda sıcaklık ($25 - 95^\circ\text{C}$), katı/sıvı oranı ($1/5 - 1/50$) ve liç süresinin ($90 - 150$ dk) etkileri incelenmiştir. En yüksek SrS çözünürlüğü ($148,54$ ppm) 95°C 'de $1/5$ katı/sıvı oranıyla sağlanmıştır. Selestitin çözeltiye alınması için uygulanan bir diğer yöntem de, asidik klorürlü çözeltide liçi olmuştur. Saf suda çözünürlüğü oldukça düşük olan selestit HCl ($0 - 1$ M) ve NaCl ($0,5 - 1,5$ M) ile hazırlanan çözeltilerde BaCl_2 sayesinde çözeltiye alınabilmektedir. Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda en yüksek Sr konsantrasyonu (1931 ppm), 85°C 'de $0,5$ M HCl ve 1 M NaCl ile hazırlanan çözeltide elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde, selestitin liçi ile elde edilen Sr yüklü çözeltilerden sodyum karbonat ve amonyum karbonat ile SrCO_3 çöktürülmüştür. SrS çözeltilerine her iki karbonat çözeltisi de eklendikten sonra beş dakikadan daha kısa sürede çözeltideki Sr'un tamamına yakını SrCO_3 şeklinde çökmektedir. Kullanılan sodyum karbonatın SrS çözeltisindeki stronsiyuma denk konsantrasyonda olması yeterli olmaktadır. Ancak çözelti sıcaklığı yükseldikçe çökelen SrCO_3 'ın kristallik derecesi artmaktadır. Çöktürme öncesinde amonyum karbonat çözeltisine eklenen % 10 NH_3 ve % 1,2 H_2O_2 çökeltme verimini değiştirmemekte fakat SrCO_3 'ın kristallik derecesini arttırmaktadır. Asidik klorürlü çözeltilere eklenen fazla miktardaki sodyum karbonat, çözeltinin pH'ını yükselterek SrCO_3 'ın çökmesini sağlamaktadır. Çözelti pH'ı beşi geçtikten sonra SrCO_3 'ın çöktüğü tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda ($25 - 75^\circ\text{C}$) yapılan çöktürme deneylerinde en yüksek verim (% 99,5) 75°C 'de 120 dk sonunda

elde edilmiştir. Bu çalışmalara ilaveten; stronsiyum yüklü çözeltilerden karbonat çöktürmeye alternatif olarak selestit cevherinin stronsiyum karbonata direkt dönüşümü gezegen tip bilyalı öğütücüde gerçekleştirilmiştir. Mekanokimyasal dönüşüm verimine öğütme hızı (150 – 450 rpm), öğütme süresi (15 – 120 dk) ve Na_2CO_3 konsantrasyonunun (1 – 1,5 M) etkisinin incelendiği çalışmalarda en yüksek verim (% 99,7), 300 rpm, 120 dk ve 1,5 M koşullarında elde edilmiştir. Elde edilen SrCO_3 'ın kalsinasyonu laboratuvar ölçekli döner fırında gerçekleştirilmiştir. SrCO_3 'a % 15 oranında metalurjik kok ilavesi yapıldığında 1200°C 'de kalsinasyon verimi maksimize edilebilmektedir.

Çalışmanın son bölümünde, master alaşım üretimi SrO ve SrCO_3 'ın metalotermik redüksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Metalotermik redüksiyon ile ilgili çalışmalar indüksiyon fırında saf Al veya Al6Mg alaşımlarına SrCO_3 ve SrO tozları beslenerek yapılmıştır. Tozların 1200°C 'deki sıvı metale beslenmesi, karıştırıcı içinden Ar gazı ile taşınmasıyla gerçekleştirilmiştir. Sistemdeki oksijen kısmi basıncını düşürmek için metal yüzeyine deneyler süresine Ar üflenmiştir. SrO 'ın saf Al ile redüksiyonu neticesinde % 1,06 Sr içeren master alaşım elde edilirken, Al6Mg alaşımıyla yapılan redüksiyon sayesinde % 5,17 Sr içeren master alaşım elde edilmiştir. Elde edilen master alaşımların modifikasyon performansları 725°C 'de ergitilen EtAl 171 alaşımıyla belirlenmiştir. Ticari Al5Sr master alaşım ile aynı performansta master alaşım üretimi gerçekleştirilmiştir.

PRODUCTION OF Al-Sr MASTER ALLOY FROM DOMESTIC CELESTITE AND INVESTIGATION OF ITS PROPERTIES

SUMMARY

In this study, aluminum-strontium master alloy, which is widely used in the aluminum casting industry, has been produced using domestic celestite ore. Different methods have been tried to produce Sr master alloy. In these studies, production of strontium carbonate, which has higher commercial value than celestite, has also been carried out.

In the first part of SrCO_3 production from celestite ore, celestite was reduced with metallurgical coke to obtain SrS, called *black ash*. With mechanical activation, the reduction temperature was reduced from 965°C to 892°C . In both the planetary type ball mill and the ring mill, the mechanical activation process has resulted in the reduction of the size of the powders as well as the deformation of the crystal structures. As a result, mechanically activated celestite and coke can react at lower temperature and with higher efficiencies. After 45 min of mechanical activation in the ring mill and planetary type ball mill, the average grain size of the powders decreases to $2.22\text{ }\mu\text{m}$ and $1.30\text{ }\mu\text{m}$.

Carbothermic reduction of celestite in a lab-scale rotary kiln was performed with different parameters. After carbothermic reduction in the rotary kiln, the unburned carbon remains in the black ash up to 19.32 %, depending on the furnace temperature, slope and speed of rotation. At the same time, conversion of celestite to strontium sulfide varies between 5 and 75 % depending on the furnace parameters. The highest reduction rate (75 %) is obtained at 2° slope and 6 rpm rotation speed when the optimum kiln temperature is determined as 1100°C .

The black ash, obtained by carbothermic reduction, can be dissolved in pure water to remove impurities from the ore. Rising the solution temperature increases the amount of dissolved SrS. At low temperatures, increasing the solid/liquid ratio, reduces the dissolution efficiency despite the possibility of gaining higher Sr concentrations. The black ash is solubilized at 95°C with 1/5 solid liquid ratio, resulting in 184,54 ppm Sr. However, since reducing the solution temperature decreases the solubility during filtration after leaching, most of the strontium is precipitated and separated from the solution.

Using both sodium carbonate and ammonium carbonate, SrCO_3 was precipitated with yields over 99 % from the SrS solutions. Adding sodium carbonate solution to the SrS solution facilitates SrCO_3 precipitation in a very short time. After less than five minutes of precipitation, the Sr concentration in the solution is lower than 15 ppm. The amount of carbonate required for precipitation is sufficient to be the stoichiometric equivalent of strontium in the SrS solution. The increase in carbonate concentration has no effect on the precipitation of SrCO_3 . Although the solution temperature does not affect the desertification efficiency, rising the temperature increases the crystallinity of the precipitated SrCO_3 . The addition of ammonia (NH_3) and hydrogen peroxide (H_2O_2) to ammonium carbonate solution does not change the amount of

precipitated SrCO_3 , but the addition of 10 % NH_3 and 1.2 % H_2O_2 made the crystal structure of precipitated SrCO_3 more prominent.

Celestite (SrSO_4), which has a very low solubility in water and concentrated acids, is dissolved with barium chloride in acidic chloride solutions. Since the solubility of barium sulphate is lower than that of strontium sulphate, sulphate ions come from celestite precipitate as barium sulphate. Increasing the solution temperature increases the celestite solubility. NaCl and HCl , which influence the concentration of chlorine in the solution, contribute to the solubility of celestite by increasing the ionic strength. However, the dissolution rate decreases at concentrations of 1 M NaCl and 0.5 M HCl . The highest celestite solubility is obtained at 85°C and 1/300 solid/liquid ratio. The maximum amount of Sr in the solution was determined as 1391 ppm (92.7 % efficiency).

SrCO_3 was precipitated with sodium carbonate from the acidic chloride strontium solution. Initially, the pH of the solution is increased by adding sodium carbonate. The carbonate ions added to the acidic solution are oxidized by H^+ ions and are removed from the solution as CO_2 . With the formation of carbon dioxide, the concentration of H^+ in the solution decreases and the concentration of OH^+ increases. Thus, the acidity of the solution decreases. As the solution pH exceeds 5, SrCO_3 begins to precipitate. SrCO_3 can be precipitated by adding sodium carbonate to the acidic strontium solution as three times that of the Sr concentration. Increasing the solution temperature increases both the precipitation rate and the efficiency. As a result of the study, the SrCO_3 precipitation rates at 25, 50, and 75°C after 120 min were 83, 98, and 99.5 %, respectively.

Mechano-chemical transformation of celestite to SrCO_3 , takes place very quickly and with high efficiency. The celestite concentrate can be converted to SrCO_3 with 99.7 % efficiency in the planetary type ball mill without any pretreatment. Experiments showed that the grinding speed and time were the most important parameters in increasing the reaction efficiency. However, no significant effect of carbonate concentration has been observed. The highest mechano-chemical conversion rate was obtained at a grinding speed of 300 rpm in a 1.5 M Na_2CO_3 solution for two hours.

Calcination of strontium carbonate occurs relatively slowly at temperatures up to 1067°C , although it begins at temperatures above 900°C . 17 % of SrCO_3 can be calcined at 900°C in three hours. However, when the calcination temperature is increased to 1100°C , an efficiency over 99 % can be obtained in 90 minutes. At 1200°C , 99 % rate can be reached in 30 minutes. The calcination in the lab-scale rotary kiln furnace was not efficient enough at 1100°C . However, the addition of 15 % metallurgical coke to SrCO_3 ensures that calcination efficiency is increased to the completion. SrO , obtained by calcination of SrCO_3 can be hydrated under atmospheric conditions because it is a hygroscopic material. Under normal conditions, SrO is converted to $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by taking 2 moles of water in 24 hours.

Strontium carbonate can be reduced in pure Al dust at 1050°C in a vacuum (~ 1 bar) atmosphere. In the reduction process, SrCO_3 is first calcinated to SrO and CO_2 . Subsequently, Al reduces SrO to provide metallic Sr vapor. The Sr vapor is dissolved in excess Al to form Al_4Sr intermetallics. Due to the vacuum in the working environment, a part of the Sr vapor is lost. For this reason, the study to reduce the partial pressure of oxygen was done in the Ar atmosphere. Reduction can be achieved by adding SrCO_3 and SrO to the liquid metal in an Ar atmosphere. The amount of powders added to the liquid metal exponentially increases the amount of Sr obtained

by reduction. Moreover, the reduction efficiency increases as the reduction temperature and the process time increase.

Mixing powders in liquid metal is very difficult task as the reaction interface is very low. To overcome this problem, the powders, fed to the liquid metal by mixing system, which provided remarkably good dispersion in melt. The best reduction (1.06 % Sr) was obtained with a reduction of 10 % SrO in the aluminothermic reduction work carried out at 1200°C. The addition of 6 % Mg into liquid aluminum reduces the surface tension of liquid aluminum, thus improving the reduction efficiency. Al-Sr master alloys containing 1.15 % Sr, and 5.15 % Sr are obtained by the reduction of 10 % SrO, and % 10 SrCO₃, respectively.

The master alloys exhibit different degrees of modification performance in proportion to the amount of Sr contained therein. Master alloys produced with pure Al are generally not sufficient for modification. The master alloy, which was produced with a reduction of 10 % SrO, was able to partially modify the EtiAl 171 alloy, and after modification the amount of Sr in the alloy was determined to be 51 ppm. All of the master alloys obtained as a result of the metallothermic reduction with Al6Mg are able to partially modify the EtiAl 171 alloy. The master alloy produced with the reduction of 10 % SrO exhibits similar modification performance with commercial Al5Sr. After modification, the Sr in the alloy is at the level of 517 ppm.



1. GİRİŞ

Stronsiyum, magnezyum ve alüminyum gibi metaller ile aynı zaman dilimi içinde keşfedilmesine ve benzer fiziksel özelliklere sahip olmasına karşın, günümüzde bu metaller kadar yaygın kullanım alanı bulamamıştır. Yer kabuğunda nikel ve çinko gibi birçok metalden daha fazla bulunmasına rağmen onlar kadar ilgi görmemesinin temel sebebi oksidasyon problemi. Saf stronsiyum metali atmosferik koşullarda çok hızlı oksitlenir ve maalesef yüzeyde koruyucu bir oksit filmi oluşturamadığı için metal parçasının tamamı oksitlenene kadar reaksiyon devam eder. Ancak Al-Sr veya Mg-Sr gibi farklı metaller alaşımlandırılarak yapılan stronsiyum master alaşımlarda bu problem ortadan kaldırılmıştır. Metalik stronsiyumun kullanımına yönelik bazı Ar-Ge çalışmaları olsa da, endüstride Al-Sr master alaşımlarının kullanımı Al-Si alaşımlarının modifikasyonu ile sınırlı kalmıştır.

Önceki yıllarda Al-Si alaşımlarının modifikasyonu sodyum, kalsiyum, antimon vb. metaller veya bunların master alaşımları ile yapıyor olmasına rağmen, günümüzde Al-Sr master alaşımları tercih edilmektedir. Stronsiyum haricindeki diğer metallerin kullanımındaki çeşitli problemler, stronsiyumu vazgeçilmez kılmıştır. Avrupa'nın en büyük 5. alüminyum dökümcüsü olan ülkemizde, yıllık 150 bin ton alüminyum dökümün % 80'den fazlasını, Al-Si alaşımları oluşturmaktadır. Ne yazık ki ülkemizde herhangi bir Al-Sr üreticisi bulunmamaktadır. Döküm sanayiinde modifikasyon için kullanılan Al-Sr master alaşımlarının üretimi, saf stronsiyum ile alüminyumun istenilen oranlarda (% 2,5 – 10 Sr) birlikte eritilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Master alaşım üretiminde kullanılan stronsiyum metali, stronsiyum karbonatın (SrCO_3) alüminotermik redüksiyonu sonucu açığa çıkan Sr buharının distilasyonu ile üretilmektedir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar neticesinde stronsiyum karbonat (SrCO_3) ve stronsiyum oksidin (SrO) metalotermik redüksiyonu ile doğrudan Al-Sr master alaşımı elde edilmiştir. Böylelikle saf Sr üretim aşaması ortadan kaldırılarak üretim süresi ve maliyeti daha düşük olan yeni bir üretim modeli geliştirilmiştir. Ayrıca elde edilen

metalik Sr, alaşım halinde bulunması sayesinde saf Sr metalinde karşılaşılan oksidasyon probleminin önüne geçilmiştir.

Stronsiyum metalinin de olduğu gibi diğer birçok stronsiyum ürünün üretimindeki temel hammadde stronsiyum karbonattır. Stronsiyum karbonat, selestit cevherinden pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerle üretilmektedir. Ülkemizde çeşitli bölgelerde stronsiyum cevherleri bulunmasına rağmen ticari değere sahip tek selestit yatağı Sivas ili, Akkaya köyü mevkiinde, ruhsat sahibi Barit Maden Türk A.ř. tarafından uzun yıllar işletilmiştir. Ancak Dünya genelinde tüplü televizyonların üretimden kalkmasının selestite olan talebi azaltması nedeniyle firma satış yapmakta zorlanmıştır. Bu sebeple 2006 yılından itibaren selestit madenciliği ülkemizde durdurulmuştur. Selestit yataklarının tekrar işletilebilmesi için, diğer cevher işletmecilerinin de yaptığı gibi, selestiti doğrudan satmak yerine $SrCO_3$ 'a dönüştürerek satışa sunmak gerekmektedir. Çünkü seramik, cam, imento, mıknaıs vb. malzemelerin üretiminde kullanılması sayesinde $SrCO_3$, ekonomik değeri yüksek bir hammadde olarak kolaylıkla satılabilmektedir.

$SrCO_3$, selestit cevherinden endüstride kabul görmüş iki farklı metotla üretilmektedir;

- i. Siyah kül (black ash) metodu,
- ii. Direkt dönüşüm (direct decomposition) metodu.

Her iki yöntemin de birbirine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında $SrCO_3$ 'ın yerli selestit cevherinden üretimi, hem siyah kül hem de direkt dönüşüm metodu uygulanarak araştırılmıştır. Ayrıca, bu iki metodun dışında endüstriyel uygulaması bulunmayan alternatif metotlar da denenmiştir. Böylece tez çalışmaları kapsamında elde edilen bilgiler, yerli selestit cevherinin ekonomik değere ulaşabilmesi için gereken bilgi altyapısını oluşturmaya katkı sağlamaktadır.

Hazırlanan bu tez ile Türk selestit madenciliğinin yeniden başlatılabilmesi için gerektiği düşünölen $SrCO_3$ üretimine yönelik bilgiler elde edilmiştir. Ayrıca ülkemizde gün geçtikçe büyüyen alüminyum döküm sektörünün ihtiyacı olan Al-Sr master alaşımlarının yerli selestit cevherinden üretimine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmaların sonuçları, üç ana başlıkta değerlendirilmektedir. Yerli selestit cevherinin çözeltiye alınmasıyla ilgili

Çalışmaların sonuçları 4. Bölüm’de değerdendirilmektedir. Stronsiyum yüklü çözeltilerden SrCO_3 çöktürölmesi, selestit cevherinden direkt dönüşüm yöntemiyle SrCO_3 üretimi ve SrCO_3 ’ın kalsinasyonu ile ilgili alışmalar 5. Bölüm’de değerdendirilmektedir. SrCO_3 ve SrO ’ın metalotermik redüksiyonu ile master alaşım üretimi ve üretilen alaşımların modifikasyon performansları 6. Bölüm’de incelenmektedir.





2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Stronsiyum

Atom numarası 38 olan stronsiyum, periyodik cetvelde 2A grubunda Berilyum (Be), Magnezyum (Mg), Kalsiyum (Ca), Baryum (Ba) ve Radyum (Ra) ile birlikte toprak alkali metaller grubunu oluşturmaktadır. Stronsiyum, tarihte ilk defa adını aldığı İskoçya'nın Strontian kasabasında 1790 yılında Adair CRAWFORD tarafından keşfedilmiştir. Ardından 1791 yılında Thomas Charles HOPE bu keşfi onaylayarak, stronsiyum karbonatı (SrCO_3), Baryum Karbonat (BaCO_3) ve Kalsiyum Karbonattan (CaCO_3) ayrılabilmiştir. Daha sonra Humphry DAVY, 1808 yılında Strontian'dan topladığı stronsiyum karbonattan elde ettiği oksidi (SrO), civa oksit (HgO) ile karıştırarak elektrolizle stronsiyum amalgamı üretmiştir (Davy, 1812; Habashi, 1997; Hibbins, 2000).

Stronsiyum yer kabuğunun % 0,03'ünü oluşturarak, yeryüzünde en fazla bulunan 15. elementtir. Deniz suyunda ise en fazla bulunan (15 ppb) 10. metal iyonudur. Sr elementinin doğada dört kararlı izotopu vardır (Çizelge 2.1). Bunların haricinde, fisyon sonucunda oluşan, nükleer tesis atığı radyoaktif bir izotopu daha vardır. Bilinen en iyi, uzun ömürlü ve yüksek enerjili beta ışıması kaynağı olan ^{90}Sr izotopunun yarılanma süresi 29 yıldır (Haynes, 2014; MacMillan ve diğ., 2000).

Çizelge 2.1 : Stronsiyum elementinin özellikleri ve izotopları
(MacMillan ve diğ., 2000).

Özellik		İzotopları	Oranı
Atom numarası	38	^{84}Sr	% 0,56
Atomik kütle	87,62 g/mol	^{86}Sr	% 9,86
Yoğunluk	2,63 g/cm ³	^{87}Sr	% 7,02
Ergime sıcaklığı	768°C	^{88}Sr	% 82,56
Kaynama sıcaklığı	1381°C	^{90}Sr	Yapay

Stronsiyum metali ergimiş klorür tuzlarının elektrolizi veya vakum altında stronsiyum oksidin (SrO) alüminyum ile redüksiyonu ile elde edilmektedir. Saf Stronsiyum (Sr) 215°C ve 605°C'de allotropik dönüşüm gösterir. Allotropik dönüşümler ve kristal yapıları Çizelge 2.2'de verilmektedir. Aktif bir metal olan stronsiyum, su (H_2O),

oksijen (O₂), azot (N₂), flor (F) ve kükürt (S) ile çok hızlı tepkime verir (Hibbins, 2000; MacMillan ve diğ., 2000). Kolay oksitlendiği için, gümüş rengi metal yüzeyi hava ile temas ettiğinde hızlıca oksitlenerek sarımsı bir renk alır. Bu sebeple oksijen ile temasını engellemek amacıyla mineral yağ içinde saklanır. (Haynes, 2014).

Çizelge 2.2 : Stronsiyum metalinin kristal yapıları (MacMillan ve diğ., 2000).

Sıcaklık	Kristal Yapı	Atom Çapı	Kafes boyutları	
			a	c
< 215 °C	YMK	213 pm	607 pm	
215 – 605 °C	HSP	202 pm	431 pm	705 pm
> 605 °C	HMK	195 pm	484 pm	

Saf Sr metali aktif bir metal olduğu için genellikle Al veya Mg ile alaşımlandırılarak kullanılır. Stronsiyumun metalik halde kullanımı, Al-Si alaşımlarının modifikasyonu ile sınırlı kalmıştır. Ancak son yıllarda sürünme ve dökülebilirlik özelliklerini arttırması sebebiyle Mg-Al alaşımlarına Sr ilavesi yapılmaktadır (Janz ve diğ., 2007).

2.2 Selestit Cevheri

Stronsiyanit (SrCO₃), 1870 ve 1920 yılları arasında temel kaynak olmasına rağmen, günümüzde selestit (SrSO₄), yegâne stronsiyum cevheri olarak işlenmektedir (MacMillan ve diğ., 2000). Selestit teorik olarak % 56,4 SrO içerir, sertliği 3 – 3,5 Mohs, yoğunluğu ise 3,96 g/cm³'tür. Genellikle beyaz renkli olmasına rağmen içerdiği empüriteye göre mavimsi ve sarımsı olabilmektedir.

Selestit genellikle en büyük empürite olarak % 20'ye kadar CaCO₃ ve CaSO₄ ile birlikte bulunur. Buna ilave olarak BaSO₄, SiO₂, demir-oksitler ve bazen de çok düşük oranlarda magnezyum ve alüminyum oksitler yapıda görülebilir (Halim ve diğ., 2009). Kalsiyum, aragonit, kalsit, dolomit ve gipsit formunda; demir, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO, FeCO₃ ve FeS₂ şeklinde; magnezyum, manyezit ve dolomit şeklinde; alüminyum ve silis oksit formunda (Al₂O₃ ve SiO₂) bulunabilir (Liu ve diğ., 2014). Fakat ağırlık farkı sayesinde sarsıntılı masa ve jig ile ayırma gibi gravite ayırma teknikleri ile zenginleştirilmektedir. Tipik bir selestit konsantresi < 2 mm tane boyutuna ve % 95'in üzerinde SrSO₄ içeriğine sahiptir (Abdel Halim ve diğ., 2013).

Dünya'da işletilebilen geniş selestit yatakları; İspanya, Meksika, Türkiye, Çin ve İran'da bulunmaktadır. Bunların yanı sıra Cezayir, Kıbrıs, Arjantin ve Fas'ta da küçük

de olsa selestit yatakları mevcuttur (MacMillan ve diğ., 2000). Ülkelerin yıllara göre selestit üretim miktarları Çizelge 2.3'te verilmektedir.

Selestit cevheri % 50 – 60 SrSO_4 içeriği ticari olarak kabul edilebilir tenör olmakla beraber Türkiye, İspanya ve İran'da bulunan selestit yatakları % 90'ın üzerinde SrSO_4 içermektedir (Martínez-L ve diğ., 2003). Barit Maden Türk A.Ş.'nin işlettiği Sivas Akkaya Köyü'ndeki selestit cevher yatağı, iyi kalitede stronsiyum sülfat rezervine sahiptir. Sarsıntılı masa ve jig işlemleri sonrasında elde edilen cevher konsantresi % 95,5 SrSO_4 içeriğinin yanı sıra ticari üründe % 3 CaSO_4 , % 0,5 BaSO_4 , % 0,5 SiO_2 ve % 0,5 Fe_2O_3 oranlarında empürite içermektedir (Doğan ve diğ., 2004; Erdemoğlu ve Canbazoglu, 1998).

Çizelge 2.3 : Yıllara göre bazı ülkelerde üretilen selestit miktarı (ton)
(Singerling ve Ober, 2015).

Ülke	1998	2002	2006	2010	2014
Arjantin	2.416	2.595	19.822	8.512	5.000
Çin		100.000	180.000	200.000	190.000
İran	2.000	2.000	1.000	0	0
Meksika	118.230	94.015	125.000	31.429	64.931
Fas	0	3.780	2.700	2.500	0
Pakistan	598	382	1.466	--	--
İspanya	111.000	171.293	188.000	83.035	90.000
Türkiye	30.000	70.000	6.300	0	0
Toplam	264.244	444.065	524.288	325.476	349.931

2.3 Stronsiyum Karbonat ve Üretimi

Stronsiyum karbonat (SrCO_3); stronsiyum nitrat (SrNO_3), stronsiyum klorür (SrCl_2), stronsiyum hidroksit (Sr(OH)_2) vb. birçok stronsiyum bileşeni için temel hammadde kaynağıdır. Stronsiyum karbonat başta renkli televizyon tüpleri olmak üzere seramik ferrit mıknaatısların, fosfor, pigment, özel camların üretiminde ve çinko elektrolizinde kullanılmaktadır.

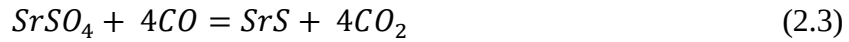
Selestit cevherinden stronsiyum karbonat üretimi için endüstride iki farklı metot uygulanmaktadır. *Siyah kül* olarak adlandırılan ilk metotta selestit, kok ile karıştırılarak 1000 – 1200°C arası sıcaklıklarda stronsiyum sülfüre indirgenir. Ardından SrS sıcak suda çözülerek sodyum karbonat veya karbon dioksit ile SrCO_3 çöktürülür. Diğer metot ise ince öğütülmüş selestit cevherinin karbonat çözeltisi içinde SrCO_3 'a dönüştüğü *direkt dönüşüm* metodudur.

2.3.1 Siyah kül metodu

Selestit konsantreleri, genellikle döner fırında metalurjik kok ile 1100 – 1200°C arası sıcaklıklarda yapılan karbotermik redüksiyon işlemiyle stronsiyum sülfüre (SrS) redüklenir (Reaksiyon 2.1). Stronsiyum sülfat ile karbonun reaksiyonu 850°C’de gerçekleşmesine rağmen, reaksiyon hızını ve verimini arttırmak için 1000°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışmak gerekmektedir (Meng ve diğ., 2009).



Karbotermik redüksiyon sürecinde, cevher içindeki empüriteler de karbon ile reaksiyona girerek karbon tüketimini artırır (Liu ve diğ., 2014). Maksimum redüksiyon verimi için ideal SrSO₄/C oranının ağırlıkça 1,5 olduğu tespit edilmiştir (Meng ve diğ., 2009). Ancak bu oran 0,8 olduğunda redüksiyon verimi % 90’a ulaşmakta ve bu değerden sonra karbon miktarındaki artış, verim üzerinde çok düşük oranlarda etki göstermektedir (Duan ve diğ., 2016). Selestit ve karbonun reaksiyonu sonucunda oluşan CO₂, karbon ile reaksiyona girerek CO oluşumuna sebep olmaktadır (reaksiyon 2.2). Prosesinin ilk aşamalarında ortaya çıkan CO selestitin redüklenmesine yardımcı olmaktadır (Reaksiyon 2.3) (Abdel Halim ve diğ., 2013).



Siyah kül yöntemi, kömür kullanılması sebebiyle CO₂ emisyon değerleri yüksek bir prostestir. Ancak yapılan bazı çalışmalarda kömüre alternatif olarak metan (CH₄) (Ale Ebrahim ve Jamshidi, 2013), hidrojen gazı (H₂) (Panek ve Fitzner, 1987) ve karbon monoksit (CO) (Plewa ve diğ., 1989) redüktan olarak denenmiştir. CH₄ ve H₂, selestitin redüksiyonu için uygun sonuçlar vermiştir. Ancak CO gazı azot (N₂) ile beraber kullanılması durumunda efektif olmasına rağmen, CO-CO₂ gazı karışımı ile yapılan redüksiyon deneylerinde CO₂ kısmi basıncının yüksek olması sebebiyle oluşan reaksiyon ürünü SrS, stronsiyum karbonata dönüşmektedir. Özellikle 950 – 1150°C arası sıcaklıklarda elde edilen üründe stronsiyumun tamamı SrCO₃’a dönüşmektedir (Plewa ve diğ., 1989).

Karbotermik redüksiyon prosesinde selestit ve karbonun reaksiyona girmesini kolaylaştırmak için, karışıma çeşitli alkali tuzlar ilave edilebilmektedir. Karbon miktarının % 2’si kadar K₂CO₃, Na₂CO₃, K₂Cr₂O₇, veya Na₂Cr₂O₇ tuzlarının

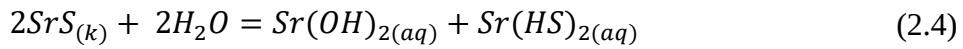
ilavesi reaksiyon hızını arttırarak proses süresinin kısılmasını sağlamaktadır (Sonawane ve diğ., 2000).

Henüz ticari uygulaması olmasa da mikro dalga ile selestitin redüksiyonu mümkündür. Selestit ve kömür karışımı mikrodalga fırında 10 dk gibi kısa sürede % 99,6 verimle SrS'ye indirgenebilmektedir. Kömür, mikro dalgalar ile etkileşimi sayesinde hızlıca ısınarak selestiti indirgeyebilmektedir. Kullanılan karbon miktarı arttıkça karışımın ısınma süresi kısalmakta ve dolayısıyla da redüksiyon daha kısa sürede gerçekleşebilmektedir. Stokiyometrik ihtiyaca göre hazırlanan 10 g selestit-kömür karışımı 900 W güçlü 2450 Mhz frekanslı mikro dalgada 10 dk içinde oda sıcaklığından 1160°C'ye kadar ısınabilmektedir (Obut, 2007).

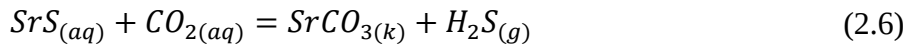
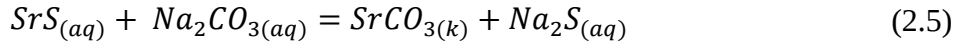
Karbotermik redüksiyon prosesinin verimini arttırmak için literatürde rastlanan diğer bir yöntem ise mekanik aktivasyondur. Selestit ve kok karışımının yüksek enerjili öğütülmesiyle yapılan mekanik aktivasyon sayesinde, malzemelerin kristal yapısı deforme edilerek malzemenin kısmen amorflaşması sağlamaktadır. Böylece redüksiyon reaksiyonu, 24 saat mekanik aktivasyon uygulanmış karışım için 500°C'de başlamakta (N.Setoudeh ve diğ., 2011) ve 700°C'de redüksiyon tamamlanabilmektedir (Erdemoğlu, 2009).

Selestitin kok ile mekanik aktivasyonu, pirometalurjik redüksiyon aşamasını kolaylaştırmasına rağmen öğütme sırasında kimyasal bileşimde herhangi bir değişiklik görülmemektedir. Ancak, magnezyum veya alüminyum tozları ile gezegen tip bilyalı değirmen öğütüldüğünde SrSO_4 , öğütme işlemi esnasında SrS'ye indirgenebilmektedir. Al ile yapılan öğütmede 35. dakikadan itibaren SrS oluşmaya başlamaktadır. Bir saatlik öğütme sonrasında ise % 90 verimle SrS elde edilebilmektedir. Ancak öğütme hava ortamında yapıldığı için SrS'ün bir kısmı oksitlenerek SrO 'ya dönüşmüştür. İndirgeme ürünü olan Al_2O_3 oluşan SrO ile farklı oranlarda reaksiyon girerek $\text{SrO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ formunda spinel yapılar oluşturmaktadır (Setoudeh ve Welham, 2011). Mg tozları ile yapılan yüksek enerjili öğütmede selestit 10 dakikadan daha kısa sürede SrS'ye indirgenebilmektedir. Daha uzun süreli öğütmelerde SrS, oksitlenerek SrO 'ya dönüşmektedir. Fakat Al ile yapılan öğütmenin aksine, Mg ile yapılan işlemde herhangi bir $\text{SrO} \cdot x\text{MgO}$ bileşiğine rastlanmamıştır (Setoudeh ve Welham, 2012).

Selestitin redüksiyonu ile elde edilen SrS, sıcak suda kolaylıkla çözünerek çözeltiye alınabilmektedir (Erdemoğlu, 2009). Bir kg SrS, 12 L suda 83°C’de % 92 verimle çözünebilmektedir (Owusu ve Litz, 2000). Çözünen SrS çözeltide Sr(OH)₂ ve Sr(HS)₂’ye dönüşür (Reaksiyon 2.4). Kuvvetli bir baz olan Sr(OH)₂, çözelti pH’ını 13,5’a kadar çıkarabilmektedir. SrS’ün çözünürlüğü Sr(OH)₂ çözünürlüğüne bağlıdır. Sudaki Sr(OH)₂ çözünürlüğü, çözelti sıcaklığı 0°C’den 100°C’ye doğru arttıkça 4 g/L’den 218 g/L’ye kadar çıkmaktadır. Bu sebeple SrS çözünürlüğünü arttırmak için karbotermik redüksiyon ürünü yüksek sıcaklıkta liç işlemine tabi tutulmaktadır. (Erdemoğlu ve Canbazoğlu, 1998).



Stronsiyum yüklü çözeltiden sodyum karbonat (Na₂CO₃) veya karbondioksit (CO₂) gazı ile SrCO₃ çöktürülmektedir (Reaksiyon 2.5 ve 2.6). Na₂CO₃ ile çok daha hızlı SrCO₃ çöktürülebilmesine rağmen, CO₂ ile yapılan çöktürme sonucunda daha yüksek saflıkta ürün elde etmek mümkün olmaktadır (Erdemoğlu ve Canbazoğlu, 1998). Stokiyometrik ihtiyacın % 70 fazlası kadar CO₂ gazı kullanılarak, % 99,8 verimle SrCO₃ çöktürülebilmektedir. Çöktürülen SrCO₃ tozlarının tane boyutu, CO₂ hızına bağlı olarak 3,95 – 11,2 µm arasında değişmektedir (Owusu ve Litz, 2000).



2.3.2 Direkt dönüşüm metodu

Selestitin SrCO₃’a dönüşümüyle ilgili literatürdeki eski çalışmalarda, selestit, yüksek sıcaklıkta ergimiş alkali tuzlarda çözündürülerek, SrCO₃’a dönüştürülmüştür. Bu çalışmalarda genellikle, SrSO₄’ün NaCl içindeki çözünebilirliğinden yararlanarak, Na₂CO₃ ve K₂CO₃ ile iyon değişimi reaksiyonu sonucunda SrCO₃’a dönüşmesi sağlanmıştır. Selestit, NaCl ve Na₂CO₃ ile karıştırılarak 840°C’de ergitilmesi neticesinde % 99,34 verimle SrCO₃ üretilenmektedir (Booth ve Pollard, 1948). Diğer bir çalışmada selestit, 850°C’de NaCl tuzunda LiBr ve NaBr gibi alkali halidlerin varlığında Na₂CO₃ ve K₂CO₃ ile SrCO₃’a dönüştürülmüş, fakat alkali halidlerin reaksiyona girmediği fark edilmiştir (Busey ve Pollard, 1948).

Karbonat çözeltilerinde selestitten SrCO_3 üretimine yönelik çalışmalar, önceleri Na_2CO_3 çözeltilerinde daha sonraları ise $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltilerinde selestitin davranışlarının incelenmesi üzerine olmuştur. Selestit mineralinin atmosfere açık durumdaki sulu çözeltilerinde, yalnızca bazik koşullarda ($\text{pH} > 7,75$) SrCO_3 çökeltilebilmektedir. Martinez ve Uribe (1995), yaptıkları çalışmada; selestit, sulu ortamda havadaki CO_2 gazının çözünmesiyle oluşan CO_3^{2-} iyonlarıyla reaksiyona girebildiğini tespit etmişlerdir (Martinez ve Uribe, 1995).

SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonu (Reaksiyon 2.7), yüzeyde gerçekleşmekte ve reaksiyon ilerledikçe yüzeydeki SrCO_3 tabakasını kalınlığı artmaktadır (Sanchez-Pastor ve diğ., 2007). Reaksiyonun ilerleyen aşamalarında, SO_4^{2-} iyonlarının yüzeydeki SrCO_3 tabakasını aşarak çözeltiye geçmesi zorlaşmaktadır. Bu sebeple, SO_4^{2-} iyonlarının yüzey tabakasındaki difüzyonu, reaksiyon hızını belirlemektedir (Iwai ve Toguri, 1989; Zorağa ve diğ., 2016).



Farklı araştırmacılar tarafından yürütülen ve dönüşüm kinetiğinin incelendiği çalışmalarda; karıştırma hızının ve çözelti sıcaklığının artmasının, reaksiyon hızını arttırdığı ama cevher boyutu ve katı/sıvı oranının artmasının, reaksiyonu yavaşlattığı tespit edilmiştir. (Bingöl ve diğ., 2010; Carrillo ve diğ., 1995; Castillejos ve diğ., 1996; Iwai ve Toguri, 1989; Martinez ve Uribe, 1995; Zorağa ve Kahruman, 2014; Zorağa ve diğ., 2016). Bunlara ek olarak Na_2CO_3 konsantrasyonunun stokiometrik ihtiyacı karşılayacak kadar olması yeterliyken, SO_4^{2-} konsantrasyonunun 1M'ı geçmesi, reaksiyon hızına olumsuz etki göstermektedir. Çözeltinin pH değeri düştükçe ($\text{pH} < 9$) CO_3^{2-} iyonlarının HCO_3^- iyonuna dönüşmesi reaksiyonu yavaşlatmaktadır (Castillejos ve diğ., 1996). Carrillo ve ekibi (1995), laboratuvar ölçekli Pachuca tankında hava akışı ile sağladıkları basıncın, dönüşüm reaksiyonuna etkisini inceledikleri çalışmada, hava debisinin artmasıyla reaksiyon hızının arttığını tespit etmişlerdir (Carrillo ve diğ., 1995).

Suarez-Orduna ve (2004, 2007) ve Rendon-Angeles ve ekibi (2006) tarafından yapılan çalışmalarda, tek kristal selestit cevherinin, 150 – 250°C arası sıcaklıklardaki hidrotermal koşullarda, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH ve NaF çözeltilerindeki davranışları incelenmiştir. Karbonat çözeltilerinde oluşan SrCO_3 , orijinal selestit ile şekil ve boyut açısından aynı yapıda olduğu, fakat gözenekli olduğu görülmüştür (Suárez-Orduña ve

diğ., 2004; Suárez-Orduña ve diğ., 2007). NaF çözeltisinde kristalin tamamen SrF_2 'ye dönüştüğü tespit edilmiştir. Fakat hidroksit çözeltisinde $\text{Sr}(\text{OH})_2$, hemen oluşmasına rağmen, hidro-termal sıvıdaki sürekli çözünme/yeniden kristalleşme mekanizması neticesinde şeffaf toz halinde elde edilmiştir (Rendon-Angeles ve diğ., 2006).

Mekano-kimyasal işlemler, yüksek enerjili öğütme ile minerallerin kristal yapısında deformasyona sebep olarak reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisini azaltmaktadır (Balaz ve diğ., 2014). Literatürdeki az sayıdaki çalışmada, gezegen tip bilyalı öğütücü ve atritör gibi cihazları kullanılarak, selestitten SrCO_3 üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda Na_2CO_3 veya $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ile kuru veya sulu ortamda farklı selestit/karbonat oranı, katı/sıvı oranı, öğütme hızı ve süre gibi öğütme parametrelerini değiştirerek, cevherdeki SrO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm oranını incelenmiştir (Erdemoğlu ve diğ., 2007; Obut ve diğ., 2006). Setoudeh ve ekibi (2010), selestit cevheri ve sodyum karbonatı gezegen tip bilyalı öğütücüde öğüttükten sonra saf ile su yıkayarak SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümünü sağlamışlar. Yüksek enerjili öğütme ile dönüşüm 10. dakikadan itibaren artarak, 30. dakikadan sonra % 90'lara çıkmıştır (Setoudeh ve diğ., 2010). Bingöl ve ekibi (2012a, b), yaptıkları çalışmalarda, selestitten $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ile gezegen tip bilyalı öğütücüde hem kuru hem de sulu öğütme ile SrCO_3 üretmişlerdir. Hazırladıkları toz karışımını, 180 dk kuru öğüttükten sonra saf su ile yıkayarak % 98 verimle dönüşüm sağlamışlardır. Selestitin amonyum karbonat çözeltisinde 75 dk öğütülmesiyle % 99,08 oranında dönüşüm elde etmişlerdir (Bingöl ve diğ., 2012a; 2012b).

Zhang ve Saito (1996) gezegen tip bilyalı öğütücüde 120 dk boyunca selestit ve NaOH karışımını, saf suda bir haftaya varan sürelerde bekleterek SrCO_3 çökmesini sağlamışlardır. Yapılan bu çalışmada öğütme sonrasında tozların $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 'e dönüştüğü ve havadaki CO_2 'nin suda çözünerek tepkime vermesi neticesinde SrCO_3 'ın oluştuğunu tespit etmişlerdir (Zhang ve Saito, 1997). Benzer bir şekilde Turianicova ve ekibi (2013), yaptıkları çalışmada CO_2 atmosferinde selestitin LiOH ve NaOH varlığında SrCO_3 'a dönüşebilirliğini incelemişlerdir. Kuru öğütme sırasında NaOH varlığında selestit CO_2 ile reaksiyon vererek SrCO_3 'a dönüşmesine rağmen, LiOH varlığında selestitin herhangi bir reaksiyona girmediği görülmüştür. Fakat öğütme esnasında oluşan Li_2CO_3 , daha sonraki yıkama aşamasında SrSO_4 'ı SrCO_3 'a dönüştürmüştür (Turianicová ve diğ., 2013).

2.3.3 Diğer araştırmalar

Stronsiyum karbonat üretimi için endüstride kabul görmüş olan siyah kül ve direkt dönüşüm yöntemlerinin haricinde, literatürde bazı farklı çalışmalar da mevcuttur. Bu çalışmaların genel amacı, siyah kül metoduyla olduğu kadar temiz stronsiyum karbonatı, maliyeti yüksek pirometalurjik süreçler olmaksızın üretmektir. Bu amaç doğrultusunda hidrometalurjik bir yöntemle selestiti çözeltiye alarak sonrasında karbonat çöktürme uygulanabilecek Sr yüklü çözelti eldesi hedeflenmektedir.

SrSO_4 saf suda çok düşük çözünürlüğe sahiptir. Ancak suya eklenen NaCl çözünürlüğü arttırmaktadır (Reardon ve Armstrong, 1987). Alkali ve toprak alkali metallerin klorürlü çözeltilerinde selestit daha kolay çözünabilmektedir (Monnin, 1999).

Aydoğan ve ekibi (2006), HCl, NaCl ve BaCl_2 ile hazırladıkları çözeltilerde selestitin çözünabilirliğini araştırmışlardır. Cevherdeki SrSO_4 'ın stokiyometrik karşılığı kadar ($8,25 \times 10^{-3} \text{ M}$) BaCl_2 ilave ettikleri asidik klorür çözeltisinde (0,5 M HCl ve 1 M NaCl) 60°C 'de 1/250 katı/sıvı oranıyla çalışarak selestitin tamamını çözebilmışlerdir (Aydoğan ve diğ., 2006). Erdemoğlu ve ekibi (2009) ise mekanik olarak aktive ettikleri selestit cevherini Aydoğan ve ekibinin (2006) çalışmasındaki parametreler ile 25 dk gibi çok kısa bir sürede çözeltiye almışlardır (Erdemoğlu ve diğ., 2009).

Diğer bir çalışmada 1 kg SrS, 12 L suda 83°C 'de % 92 verimle 2 saatte çözünabilmektedir. Hazırlanan ince öğütölmüş selestit 0,5 M Na_2S çözeltisinde 25°C 'de 14 saatlik liç sonrasında SrS_2 'ye dönüştürölmüştür. Elde edilen SrS_2 katısı konsantre HCl çözeltisiyle SrCl_2 formunda çözeltiye alınarak Na_2CO_3 ile SrCO_3 şeklinde çöktürölmüştür (Erdemoğlu ve diğ., 2006).

Liu ve ekibi (2013) selestit cevherini, sodyum dedosil sülfat (SDS) ve HCl çözeltisinde Twain 40 katkısı ile yüzeyini aktive ederek, çözömlendirmişlerdir. Altı saatlik liç süresinde $< 75 \mu\text{m}$ boyutlu 100 g cevheri, 250 mL çözeltide % 97,21 verimle çözmeyi başarmışlardır. Hazırladıkları çözeltideki $m(\text{SDS})/m(\text{Twain40})/m(\text{HCl})$ oranı 6/1/2 şeklinde ayarlanmış ve çözelti sıcaklığı 60°C olarak belirlenmiştir. Bir flotasyon ajanı olarak kullanılan SDS ihtiyacı, Twain 40'ın selestitin yüzey aktivitesini arttırması sayesinde azalmış ve SrSO_4 'ün çözeltiye geçme verimi oldukça artmıştır. (Liu ve diğ., 2013)

2.4 Metalik Stronsiyum Üretimi

Metalik stronsiyum üretimi endüstriyel olarak iki farklı metotla yapılmaktadır. Bilinen ilk yöntemde; ergimiş SrCl_2 ve KCl tuzlarının elektrolizi ile stronsiyum indirgenerek elde edilir (Haynes, 2014). Diğer yöntemde ise Pidgeon prosesine benzer bir sistemde SrO 'ın yüksek sıcaklık ve vakum ortamında Al ile redüklenmesi neticesinde Sr gaz fazında elde edilir. Sr buharının yoğunlaşması ile metalik Sr üretilmektedir (Hibbins, 2000). Günümüzde metalik Sr , Kanada'da Timminco Limited, Fransa'da Pechiney Electrometallurgie ve ABD'de Cal-Stron Corporation tarafından vakumda termal redüksiyon ile üretilmektedir. Son yıllarda pazara Çinli üreticiler de girmiştir. Çin'deki üretimin büyük çoğunluğunun ergimiş tuz elektrolizi ile gerçekleştiği düşünülmektedir (Habashi, 1997).

Stronsiyum üretimi ile ilgili detaylı teknik bilgiler ticari sır olarak gizli kalmaktadır ve literatürde çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Buğdaycı ve ekibi (2016) stronsiyum oksitten alüminyum ve baryum oksit ile 1250°C 'de vakum reaktörde stronsiyum üretmişlerdir. Pidgeon prosesine benzer sistemde yaptıkları çalışmada stokiometrik ihtiyacın üç katı Al ve BaO kullanarak, 120 dakikada % 96,89 verimle stronsiyum kazanımı sağlanmıştır. İndirgenen Sr buhar fazında retorttan ayrılarak distile edilmiştir. BaO reaksiyon ürünü olan Al_2O_3 ile $\text{BaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ bileşiğini oluşturarak SrO 'ın Al_2O_3 ile tüketilmesini engellemiştir (Buğdaycı ve diğ., 2016).

2.5 Al-Sr Master Alaşım Üretimi

Oda sıcaklığında α - Al fazında Sr çözünürlüğü 59 ppm kadardır (Liang ve diğ., 2014). Al-Sr faz diyagramında üç adet kararlı intermetalik faz vardır. Bunlar Al_4Sr , Al_2Sr ve Al_7Sr_8 'dir (Wang ve diğ., 2003a). Sr oranı % 45'in altında olduğunda Al_4Sr temel intermetalik fazdır. Ancak üretim prosesine de bağlı olarak düşük miktarda Al_2Sr ve AlSr (Al_7Sr_8) fazları da bulunabilir. Al_4Sr , diğer intermetalik fazlara göre kimyasal aktivitesinin yüksek olması sayesinde, daha iyi modifikasyon performansı göstermektedir (Liao ve diğ., 2012).

Al-Sr alaşımlarındaki Sr oranı arttıkça (% 20 – 30) metalin akışkanlığı aşırı derecede düşmektedir. Bunun temel sebebi yapıdaki gevrek Al_4Sr plakalarının miktarının artmasıdır. Bu sebeple Al-Sr master alaşımlarındaki Sr oranı % 5 – 10 ile sınırlıdır (Liao ve diğ., 2012).

Al-Sr master alaşımları, endüstriyel uygulamalarda ergitilmiş saf alüminyuma saf stronsiyumun eklenmesiyle üretilir. Ticari master alaşımlar, alaşımdaki Sr oranı ayarlandıktan sonra; direkt dökülerek ingot şeklinde, sürekli döküm ile biyet şeklinde veya direkt reaksiyon-ekstrüzyon yöntemiyle ile çubuk ve tel şeklinde üretilir (Shabestari ve Ghodrat, 2007). Direkt reaksiyon yönteminde, 850°C’de ergitilen saf alüminyuma koruyucu gaz (Ar) atmosferinde, istenilen oranda saf Sr ilave edilir. Stronsiyumun tamamı çözüldüğünde alaşım 780°C’de sürekli dökümle katılaştırılır. Direkt reaksiyon-ekstrüzyon yönteminde 1000°C’de ergitilen alüminyuma Sr ilave edilip gaz giderme yapıldıktan sonra 900°C’de sürekli döküm ile katılaştırılır. Daha sonra üretilen biyetler 500°C’de ekstrüde edilir. (Liao ve diğ., 2012).

Endüstriyel uygulamalarda Al-Sr master alaşımların üretimindeki kaynak saf Sr olarak tercih edilmektedir. Saf stronsiyumun O₂ ve H₂ afinitesi oldukça yüksektir. Bu sebeple Sr, ergiyik metale eklenirken oksidasyon sebebiyle, bir kısmı kaybedilmektedir. Ergiyik sıcaklığı yükseldikçe kaybedilen Sr miktarı artmaktadır (Pekgülyüz ve Gruzleski, 1989b). Çünkü bu alaşımların yüzeyinde oluşan oksit tabakasının boyutu metalden daha büyüktür. Boyut farklılığından dolayı oluşan oksit tabakası sürekli film oluşturamaz (metal yüzeyi ile atmosferin temasını engelleyemez), bu nedenle metalin oksidasyonu devam eder. Sr oranı % 63’ten daha fazla olan alaşımlar, oksidasyon problemi sebebiyle, aktif alaşım olarak tanımlanır (Pekgülyüz ve Gruzleski, 1989a).

Saf stronsiyumla üretimdeki sıkıntılardan kurtulmak amacıyla, literatürde master alaşım üretimi için farklı yöntemler denenmiştir. Fellner ve Lubyová (1981) katot olarak saf Al ve Al₁₂Si, anot olarak da grafit kullandıkları elektroliz sisteminde NaCl-KCl-SrCl₂ ergiyiğınden 775°C’de, % 5 Sr içeren Al alaşımını üretmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, optimum akım yoğunluğunu 4 A/dm² olarak tespit etmişlerdir (Fellner ve Lubyová, 1981). Zhang ve ekibi (2003) SrCl₂-KCl tuzuyla yaptıkları elektroliz neticesinde Al-Sr master alaşımını üretmişlerdir. Katot olarak, sıvı Al kullandıkları sistemin optimum çalışma sıcaklığını 820°C olarak tespit etmişlerdir (Zhang ve diğ., 2003). Sun ve ekibi (2014) % 2 – 10 MgCl₂ ile hazırladıkları MgCl₂-SrCl₂-KCl tuz karışımı ile 700°C’de ergimiş tuz elektrolizi yaparak, magnezyum ve stronsiyumu beraber indirgemişler ve Mg-Sr alaşımını elde etmişlerdir (Sun ve diğ., 2014).

Son yıllarda stronsiyum karbonatın ve stronsiyum oksidin sıvı metal içinde redüksiyonu ile master alaşım üretimi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. SrCO₃,

sıvı Al içinde 1000°C’de düşük miktarda indirgenebilmektedir. Ergiyik içine ilave edilen Mg, Al’un yüzey gerilimini azaltarak reaksiyon verimini arttırmaktadır. 1000°C’de yapılan çalışmada Sr’un buharlaştığına dair herhangi bir kanıt rastlanmamıştır (Langlais ve Harris, 1992). Muñiz ve ekibi (2008) yaptıkları çalışmada, 750 – 850°C’de % 1 – 2,3 Mg içeren 15 kg Al alaşımına, 17 g/dk hızla SrO enjekte ederek, alaşımın Sr içeriğini % 5’e kadar çıkarabilmişlerdir (Muñiz ve diğ., 2008). Benzer bir sistemle Molina ve ekibi (2009) 8 kg % 0,1 – 1,2 Mg içeren Al-Si alaşımlarına (A339, A380), farklı tane boyutlarında (600 – 53 µm) SrO enjeksiyonu ile modifikasyon yapmışlardır. SrO, Al ve Mg tarafından redüklenmiş ve sıvı metal içinde çözünen Sr, Si yapısının modifikasyonunu sağlamıştır. Katılaşma sonrasında, metalotermik indirgeme reaksiyonunun ürünü olan MgO, Al₂O₃, MgAl₂O₄ ve SrAl₂O₄ gibi oksit fazları yapıda görülmektedir (Molina ve diğ., 2009). Juarez ve ekibi (2017) pilot ölçekli ergitme fırınında, Mg içerikli 500 kg Al hurdasına, 750 – 850°C arası sıcaklıklarda, SrO enjekte ederek % 7,2 Sr içeriğine sahip Al-Mg-Sr alaşımı elde etmişlerdir. Ergiyikteki Mg, hem sıvı alüminyumun yüzey gerilimini azaltarak SrO ile Al arasındaki reaksiyonu kolaylaştırmış hem de redüktan olarak SrO’in indirgenmesini sağlamıştır (Juarez ve diğ., 2017).

Pozdniakov ve ekibi (2014) Al ve SrCO₃ tozlarını gezegen tip bilyalı öğütücüde karıştırdıktan sonra, presleyerek Al₁₀Sr master alaşım tabletleri hazırlamışlardır. Öğütme sonrasında tozlarda herhangi bir faz değişimi görülmemiştir. 780°C’de ergitilmiş Al₁₂Si alaşımına % 0,1 Sr eşdeğeri tableti ekledikten 30 dk sonra yapılan dökümde modifikasyon sağlanmıştır (Pozdniakov ve., 2014).

Kimyasal bileşimleri aynı da olsa üretim koşullarına bağlı olarak farklı mikro yapıya sahip Al-Sr master alaşımlarının modifikasyon özellikleri farklı olmaktadır (Zhang ve diğ., 2003). İngot dökümle üretilen Al₁₀Sr alaşımındaki Al₄Sr boyutları 543 µm, sürekli dökümle üretilen biyetteki boyutlar ise yaklaşık 200 µm civarındadır. Sürekli döküm sonrası uygulanan ekstrüzyon ile Al₄Sr plakaları kırılmakta ve 28 mikrona kadar kısalmaktadır (Bi ve diğ., 2017). Melt-spun gibi hızlı katılaştırma teknikleri, intermetalikleri 10 – 400 nm boyutlu fiberlere dönüşebilmektedir. Katılaşma hızı arttıkça, primer Al₄Sr intermetaliklerinin oluşması azalır. Soğutma hızı, 10⁵ K/s olduğunda intermetalikler oluşmaya fırsat bulamaz ve metastabil α-Al katı eriyiği oluşur (Zhang ve diğ., 2002a). Melt-spun ile çok hızlı katılaştırılan Al₁₀Sr master alaşımında, yapının büyük bir kısmı ötektik fazından oluşmaktadır. Hızlı katılaştırma

sebebiyle % 3,2 Sr olan ötektik bileşimi % 10'a doğru kaymaktadır (Zhang ve diğ., 2002b). Yapıda bulunan az sayıdaki Al_4Sr fazları, ingottakinin aksine daha homojen dağılmaktadır (Popescu ve diğ., 2012). Al_5Sr , $Al_{10}Sr$ ve $Al_{23}Sr$ ötektik-üstü master alaşımları melt-spun hızlı katılaştırma tekniği ile üretildiğinde Al_4Sr fazlarının miktarı ve boyutları küçülmektedir. Hızlı katılaştırma neticesinde Al_5Sr ötektik altı, $Al_{10}Sr$ ötektik ve $Al_{23}Sr$ ise ötektik-üstü yapıda elde edilmektedir (Wang ve diğ., 2003b).

Melt-spun ile üretilen $Al_{10}Sr$ master alaşımının modifikasyon performansı ingot şeklinde üretilene göre % 40 daha fazladır (Zhang ve diğ., 2002a). Al_4Sr plakalarının boyutu küçüldükçe modifikasyon sırasında çözünmesi daha kolay olmaktadır. İntermetalik boyutlarının küçük olduğu master alaşımlarla yapılan modifikasyon işleminde, çözünme için beklen süre kısaltmakta ve Sr kaybı azalmaktadır (Liao ve diğ., 2012).

2.6 Al-Si Alaşımlarının Modifikasyonu

Alüminyum silisyum alaşımları, yüksek akışkanlık, iyi korozyon dayanımı, düşük ısıl genleşme katsayısı, iyi lehimleme ve kaynaklanabilme kabiliyeti gibi özellikleri sayesinde en çok tercih edilen alüminyum döküm alaşımlarıdır. Bu alaşımlar denizcilik, elektrik endüstrisi, otomotiv, uzay ve havacılık endüstrilerinde, başta otomobil jantları, motor blokları, piston başları ve silindir gömlekleri olmak üzere çok geniş yelpazedeki çeşitli parçaların üretiminde tercih edilmektedir (Kori ve diğ., 2000b). Dökümle şekillendiren alüminyum parçaların % 85 – 90'ı Al-Si alaşımlarından üretilmektedir (Lu ve diğ., 2005).

Uzun zamandır bilindiği gibi, alüminyum silisyum alaşımlarının mekanik özellikleri, modifikasyonla geliştirilebilmektedir. Stronsiyum, sodyum veya diğer modifikatörlerin ilavesi ile kaba yapraklı formdaki ötektik silisyum yapısını ince fiberli yapıya dönüştürmektedir (Zhang ve diğ., 2003). Modifiye edilmemiş Al-Si alaşımlarının yapısındaki geniş yapraklı formdaki silisyum, döküm alaşımının tokluğunun düşmesine sebep olmaktadır. Ötektik ve ötektik-altı Al-Si alaşımlarına ilave edilen modifikatörler, geniş plakalı Si fazlarını ince fiberlere dönüştürerek, dökülmüş parçanın mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Modifikasyon ile alaşım, normal katılma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda katılaşmaya başlayarak, silis tanelerinin büyümesi engellenir. Alt soğuma denilen bu durum sayesinde modifikasyon gerçekleşerek, ince silis partiküllerinin homojen dağıldığı, ötektik faz

ve çevresinde primer Al fazında müteşekkil bir yapı elde edilir (Fellner ve Lubyová, 1981). Al-Si alaşımına Al10Sr master alaşımıyla Sr ilavesi (% 0,014 Sr), döküm sırasında ötektik fazının çekirdeklenme sıcaklığını ve alt soğuma sıcaklığını, yaklaşık 6,5°C düşürmektedir. Bu sıcaklık düşüşü ile beraber, oluşan intermetalik fazların da oluşum sıcaklıkları düşmekte ve farklı intermetalik bileşenlerin oluşmasına sebep olmaktadır (Srirangam ve diğ., 2014).

Alternatif olarak, modifikasyon, element veya kimyasal ilavesi haricinde katılaşma hızının artırılmasıyla da yapılabilir (Lu ve diğ., 2005). Fakat bu yöntemin kontrolü ve endüstriyel uygulaması zor olduğu için pek tercih edilmemektedir.

İyi bir modifikasyon düşük miktarda Na, Sr veya Sb ilavesi ile yapılabilir (Kori ve diğ., 2000b). Na ve Sr modifikasyon özellikleri karşılaştırıldığında, Si fazını fiberli yapıya dönüştürme ve akışkanlık üzerindeki etkileri açısından büyük fark olmamasına rağmen, Na'un ergiyik içinde hemen etkisini göstermesi daha hızlıdır. Fakat Sr için bir müddet beklemek gerekmektedir. Na tekrar eden dökümlerde etkisini kaybederken, Sr bir sonraki dökümde % 95 oranında varlığını sürdürmektedir. Sr yapılan modifikasyondan sonra, gaz giderme işlemi herhangi bir probleme sebep olmazken, sodyumdan sonra gaz giderme mümkün olmamaktadır. Na ilavesi esnasında sıvı metalde görülen şiddetli kaynama ve duman çıkışı, ticari uygulamalarda Sr tercih edilmesine sebep olmuştur (Gruzleski, 1989). Sb kalıcı etki göstermesine rağmen toksik stibin (SbH_3) oluşumu sebebiyle kullanımı tehlikelidir (Kori ve diğ., 2000a). Ötektik Al-Si-Cu alaşımı olan ADC12 ticari alaşımında Sr ve Bi'un ötektik Si fazının modifikasyonu üzerinde etkileri incelenmiştir. Ergitilen alaşıma Al10Sr master alaşımı ile Sr ilavesi yapıldıktan sonra, değişen oranlarda Bi ilave edilerek mikroyapı analiziyle modifikasyon yapısı incelenmiştir. Ötektik Si fazının tamamen modifiye edilebilmesi için Sr:Bi oranının en az 0,5 olması gerektiği anlaşılmıştır (Farahany ve diğ., 2014; Feng ve diğ., 2006).

Genellikle 100 – 200 ppm Sr, kaba ve sivri köşeli Si plakalarını ince fiberli yapıya dönüştürmek için yeterlidir (Zuliani ve Kulunk, 1999). Modifikasyon için en iyi alaşım ekleme sıcaklığı 750 – 755°C'dir (Pekgülyüz ve Gruzleski, 1989a). Ergiyik sıcaklığı yükseldikçe Sr oranının daha yüksek olduğu intermetalikler oluşarak modifikasyon verimini düşürmektedir (Pekgülyüz ve Gruzleski, 1989b).

Yakın geçmişe kadar Sr-Si-Al master ($\text{Sr} > \% 7$) alaşımları, modifikasyon için kullanılıyordu. Ancak ergime noktası çok yüksek olan $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ veya SrSi_2 gibi intermetaliklerin modifikasyon sıcaklığında (760°C) çözünmesi çok uzun sürmektedir. Bu sebeple günümüzde silisli stronsiyum master alaşımların kullanımı azalmıştır. $\text{Al}_{10}\text{Sr}_{14}\text{Si}$ alaşımının $670 - 775^\circ\text{C}$ arası sıcaklıklarda çözünmesi 20 – 30 dk sürmektedir. Ancak $\% 5 - 10$ Sr içeren master alaşımlar 1 – 2 dk içinde çözünebilmektedir (Zuliani ve Kulunk, 1999).





3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Deneyisel çalışmalarda kullanılan stronsiyum kaynağı olan selestit konsantresi, Barit Maden Türk A.Ş.'den temin edilmiştir. Konsantrenin 105°C'de 24 saat kurutulmasıyla yapılan ağırlık kaybı testi sonucunda, nem miktarı % 2,017 olarak tespit edilmiştir. Kurutulmuş konsantrenin tane boyutu dağılımı Çizelge 3.1'de XRD ve kimyasal analizler neticesinde elde edilen kimyasal bileşimi Çizelge 3.2'de görülmektedir.

Çizelge 3.1 : Selestit konsantresinin elek analizi.

Elek No. (μm)	Elek üstü kütle (g)	Kümülatif elek üstü (g)	Kümülatif elek üstü (%)
2000	8	8	0,74
1000	45	53	4,91
500	248	301	27,89
250	289	590	54,68
125	229	819	75,90
63	158	977	90,54
Tava	102	1079	100,00

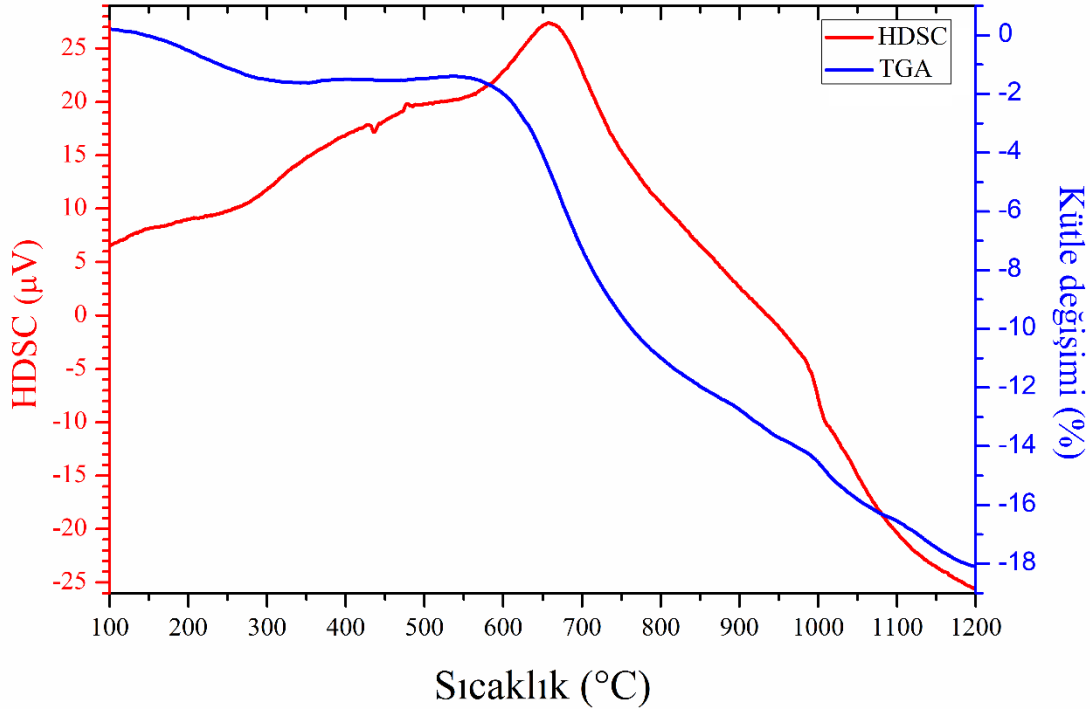
Çizelge 3.2 : Selestit konsantresinin kimyasal bileşimi.

Bileşen	Ağırlıkça Oran (%)
SrSO ₄	95,5
CaSO ₄	3,0
BaSO ₄	0,5
SiO ₂	0,5
Fe ₂ O ₃	0,5

Selestitin karbotermik redüksiyonu ile ilgili deneyler için temin edilen metalurjik kok, kullanılmadan önce universal tip halkalı öğütücüde öğütüldükten sonra elenmiştir. Çalışmalarda öğütülen kokun < 500 μm tane boyutundaki kısmı kullanılmıştır ve özellikleri Çizelge 3.3'de verilmektedir. Metalurjik kokun termal özellikleri, Ar gazı ile DSC-TG analizi yapılarak incelenmiştir (Şekil 3.1). Plastik bölgenin 400 – 450°C arasında olduğu ve uçucu bileşenlerin yaklaşık 700°C üzerinde koktan ayrıldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 3.3 : Metalurjik kokun özellikleri.

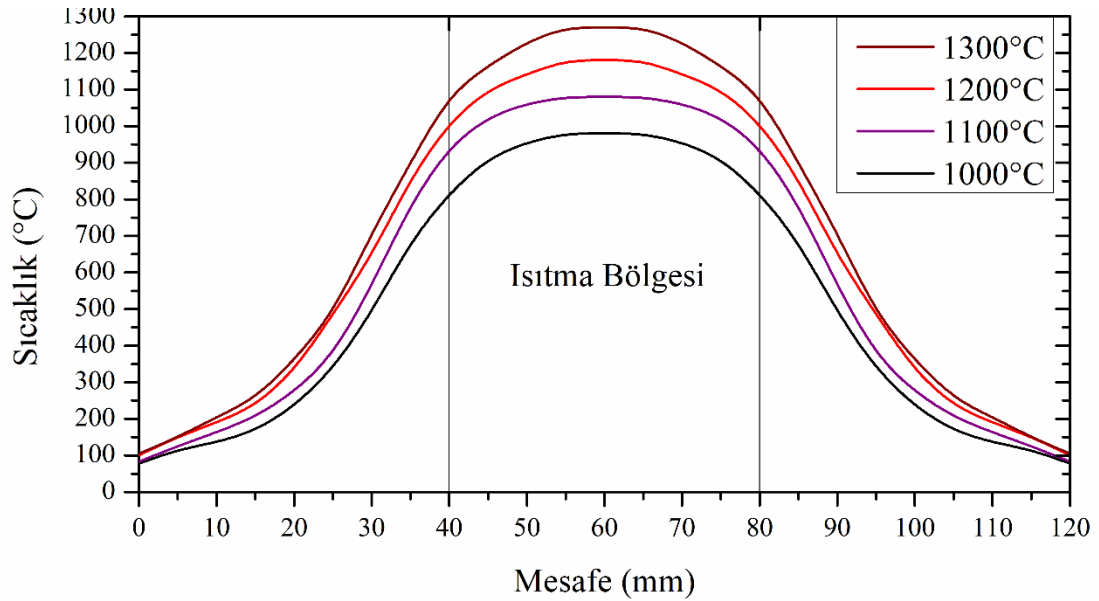
İçerik	Değer	Birim
Rutubet	5	%
Sabit karbon (C)	88	%
Kül	10	%
Külde SiO ₂	40-50	%
Uçucu madde	1	%
Kükürt (S)	1	%
Kalorifik değer	7000	kcal/kg



Şekil 3.1 : Deneylerde kullanılan metalurjik kokun termal analizi.

Mekanik aktivasyon çalışmalarında, universal halkalı öğütücü ve Fritsch Pulverisette 6 gezegen tip bilyalı öğütücü kullanılmıştır. Gezegen tip bilyalı öğütücü mekano-kimyasal dönüşüm çalışmalarında, mekanik aktivasyon çalışmalarında olduğu gibi tungsten karbür (WC) kavanoz ve 1 mm çapında bilyalar ile kullanılmıştır.

Karbotermik redüksiyon ve kalsinasyon deneyleri laboratuvar ölçekli döner fırın kullanılarak yapılmıştır. Fırının alümina-müllit reaktör tüpü, 1200 mm uzunluktadır ve dış çapı 100 mm'dir. Fırın 0 – 8° arası eğimde çalışabilmektedir ve reaktör tüp ise 0 – 30 rpm arası hızlarda sürekli olarak dönebilmektedir. Tüp boyunun ortada kalan 400 mm uzunluktaki bölümü molibden-disilisit (MoSi₂) rezistansların çevrelediği ısıtma bölgesidir. Fırın ısıtma rejimi Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Pirometalurjik ön çalışmalar için Protherm marka laboratuvar tipi kül fırını kullanılmıştır. Kurutma işleri 0 – 300°C arası sıcaklıklarda çalışan Binder marka etüvde yapılmıştır.



Şekil 3.2 : Laboratuvar ölçekli döner fırının ısıtma rejimi.

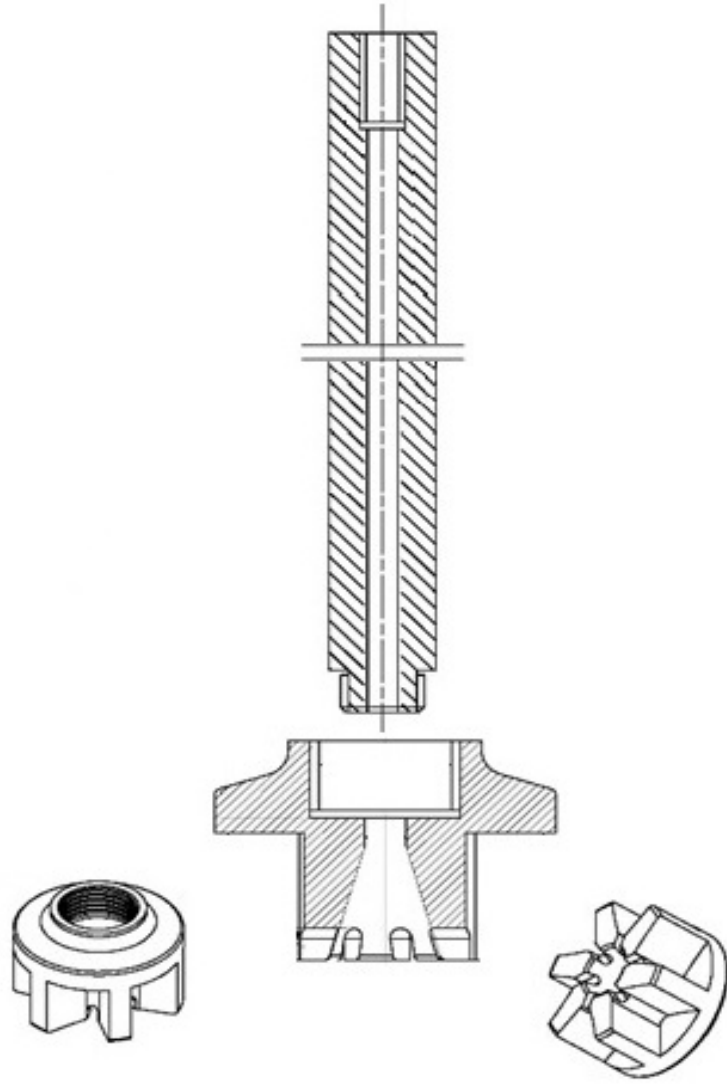
Hidrometalurjik çalışmalar çift cidarlı 500 mL hacimli cam reaktörlerde yapılmıştır. Sulu çözeltilerin sıcaklığı, ısıtıcıli sirkülatörlü su banyosu ile sabit tutulmuştur. Filtrasyon işlemlerinde elyaf filtre kâğıdı, vakumlu nuçe ile birlikte kullanılmıştır.

Metalotermik redüksiyon deneyleri, orta frekanslı laboratuvar tipi indüksiyon ocağında yapılmıştır. Karıştırma ve gaz giderme için kullanılan grafit parçaların teknik resmi Şekil 3.3'de verilmektedir. Modifikasyon deneyleri sonucunda elde edilen master alaşımların modifikasyon performansları, rezistanslı fırında A3 potalar kullanılarak yapılmıştır. Metalotermik redüksiyon deneylerinde kullanılan saf Al ve modifikasyon deneylerinde kullanılan Al-Si (EtiAl 171) alaşımlı külçelerin kimyasal analizleri, optik emisyon spektrometresi ile yapılarak Çizelge 3.4'de verilmektedir.

Çizelge 3.4 : Alüminyum külçelerin kimyasal analizi (% ağı.).

Külçe	Fe (%)	Si (%)	Cu (%)	Mg (%)	Mn (%)	Zn (%)	Ti (%)	Sr (%)	Al (%)
A7	0,225	0,074	0,073	0,033	0,004	0,004	0,018	0,000	99,536
EtAl 171	0,145	8,881	0,005	0,361	0,475	0,007	0,004	0,000	90,151

Sulu çözeltiler ile yapılan deneyler, çift cidarlı reaktörde üstten karıştırıcı ve sirkülasyonlu su banyosu kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan sodyum karbonat (Na_2CO_3), amonyum karbonat ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), sodyum klorür (NaCl), baryum klorür (BaCl_2), amonyak (NH_3), hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO_3) vb. kimyasallar analitik kalite ve argon (Ar) ve karbondioksit (CO_2) gazları yüksek saflıktadır.



Şekil 3.3 : Karıştırma ve gaz giderme işlemlerinde kullanılan grafit parçalar.

Karakterizasyon testleri için kullanılan cihazlar aşağıdaki listede sıralanmaktadır;

- o *Perkin Elmer AAnalyst 400* atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS),
- o *Thermo Scientific NITON XL3t* X-ışınları floresan spektroskopisi (XRF),
- o *GNR Metallab Plus* optik emisyon spektrometresi (OES),
- o *PANalytical X'Pert PRO* X-ışınları difraktometresi (XRD),
- o *Zeiss Evo LS100* taramalı elektron mikroskobu (SEM)
- o *Cameca SX 100* elektron prob mikro analizörü (EPMA)
- o *Bruker Quantax* enerji dağılım spektrometresi (EDS),
- o *Linseis DSC PT1600* simültane termal analiz (TG-DSC),
- o *Malvern Mastersizer 2000* tane boyutu ölçüm cihazı,
- o *Behr CS50 HT* karbon/kükürt tayin cihazı.

3.2 Çalışmalarda Uygulanan Yöntem

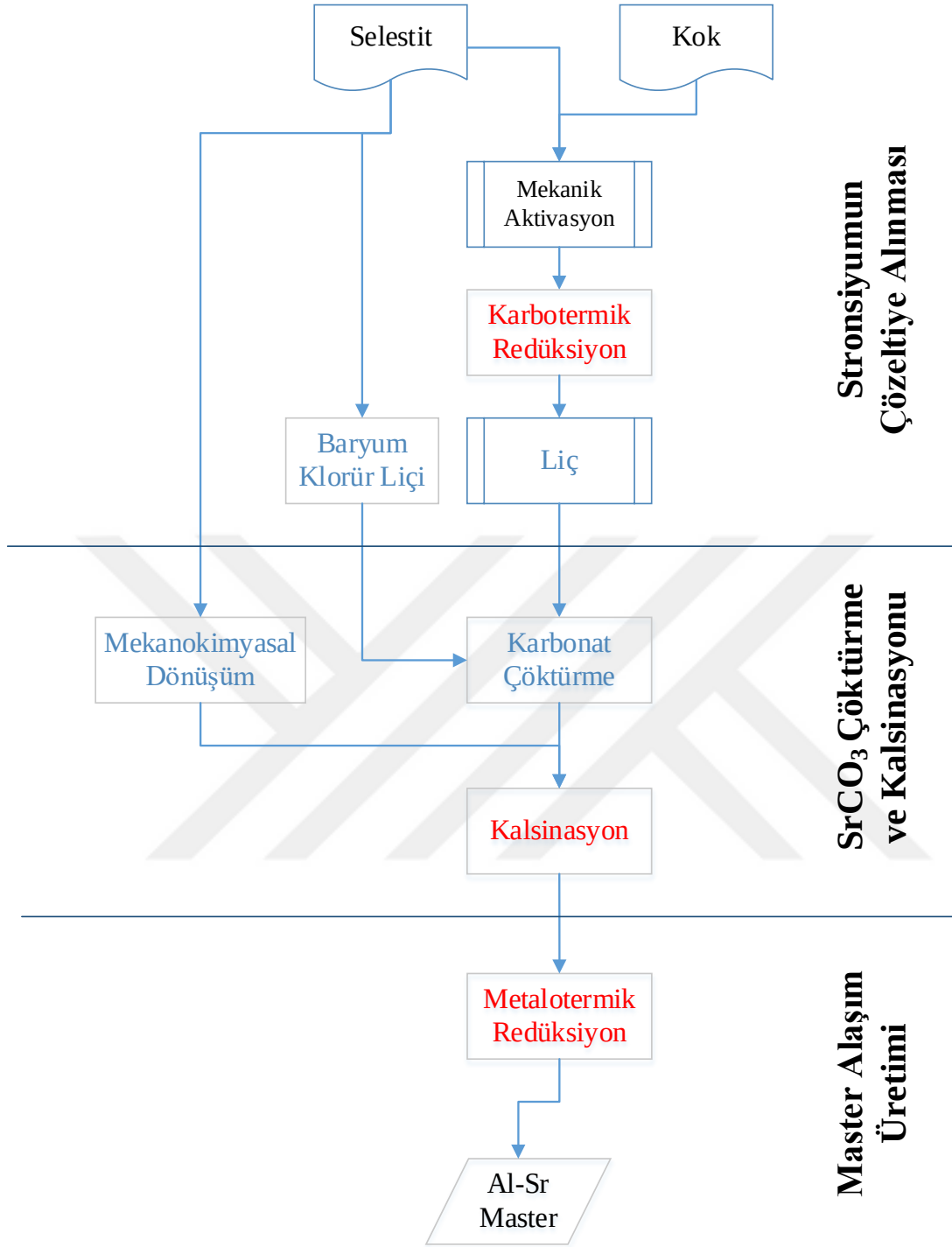
Tez çalışmasında planlanan temel hedef, yerli selestit cevheri kullanılarak, döküm sanayiinde alüminyum-silisyum alaşımlarının modifikasyonu için kullanılan, alüminyum-stronsiyum (Al-Sr) master alaşımının üretim parametrelerinin belirlenerek optimize edilmesidir. Bu bağlamda stronsiyum karbonat (SrCO_3) üretimi için endüstriyel boyutta yaygın olarak uygulanan siyah kül (black ash) metodu araştırılırken alternatif metotlar da denenmiştir. Şekil 3.4'te verilen iş-akış grafiği deneysel çalışmalarda izlenen rotayı özetlemektedir. Çalışmalar üç ana grupta incelenmiştir;

- i. Stronsiyumun çözeltiye alınması,
- ii. Stronsiyum karbonat çöktürme ve kalsinasyonu,
- iii. Metalotermik redüksiyon ile master alaşımın üretilmesi.

Stronsiyumun çözeltiye alınması için iki farklı yöntem denenmiştir. İlk yöntemde selestit cevheri, metalurjik kok ile harmanlanarak SrS'e indirgenmesi sağlanmıştır. İkinci yöntemde ise ince öğütülen selestit, asidik klorürlü ortamda çözeltiye alınmıştır.

Selestitin karbotermik redüksiyonu öncesinde halkalı ve gezegen tip bilyalı öğütücüde mekanik aktivasyon deneyleri yapılmıştır. Mekanik aktivasyon deneylerinde selestit/kok oranı ağırlıkça 17/8, öğütücü ortam/toz ağırlığı ise 10/1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Gezegen tip bilyalı öğütücü ile yapılan deneylerde, dönme hızı 500 rpm olarak sabit tutulmuştur. Her iki öğütücü ile yapılan 1, 5, 15 ve 45 dk süreli öğütmeler sonrasında, aktive edilen tozların DSC-TG, XRD ve tane boyutu analizleri yapılmıştır. Aktive edilen tozlardan alınan ikişer gramlık örnekler, 900, 1000 ve 1000°C'de kül fırınında 2 saat bekletilerek redüksiyon davranışları incelenmiştir.

Karbotermik redüksiyon deneyleri öncesinde, 32 g metalurjik ve 68 g selestit, halkalı öğütücüde 1 dk aktive edilerek selestit-kok harmanı hazırlanmıştır. Her bir deneyde, hazırlanan 100 g selestit-kok harmanı, 1000, 1100 ve 1200°C'ye ayarlanan laboratuvar ölçekli döner fırının üst ağzından 35 g/dk hızla beslenmiştir. Fırın parametrelerinin redüksiyon verimine etkisini incelemek amacıyla deneyler, farklı dönme hızlarında (2, 6 ve 10 rpm) ve eğimlerde (2, 3 ve 4°) tekrarlanmıştır. Redüksiyon sonrasında alınan numunelere XRD ile yapısal analiz yapılmıştır. Redüksiyon ürünündeki SrS miktarı, seyreltik HCl (0,1 M) çözeltisinde çözünen Sr konsantrasyonundan hesaplanmıştır.



Şekil 3.4 : Deneysel çalışmalarda takip edilen iş-akış diyagramı.

Stronsiyum sülfürün (SrS) saf suda çözünübilirliğini araştırmak için, kullanılan siyah kül, karbotermik redüksiyon deneylerinde kullanılan selestit-kok harmanının 1050°C’de kül fırınında 2 saat redüklenmesiyle hazırlanmıştır. SrS içeriği yüksek olan siyah kül, 250 mL saf suda, 25, 55, 75 ve 95°C sıcaklıklarda, katı/sıvı oranı 1/5, 1/25 ve 1/50 olacak şekilde, 150 dk süreyle çözümlendirilmiştir. Deneylerin 90., 120. dakikalarda ve 150. dakika sonunda katı-sıvı ayrımı yapıldıktan sonra çözeltilerden alınan

örneklerin (1 mL) AAS analizi yapılmıştır. AAS sonuçlarıyla, çözeltiye geçen Sr konsantrasyonu ve çözünme verimi hesaplanmıştır.

Selestitin asidik klorürlü ortamdaki liçi, ince öğütülmüş ($< 45 \mu\text{m}$) konsantrenin stokiyometrik karşılığındaki BaCl_2 içeren çözeltilerde çözümlendirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Katı/sıvı oranı 1/300, 2/300 ve 3/300 olacak şekilde hazırlanan selestitin, 25, 45, 65 ve 85°C sıcaklıklarda, farklı Na_2CO_3 (0,5; 1 ve 1,5 M) ve HCl (0, 0,5 ve 1 M) konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerde (250 mL) 180 dakikaya kadar karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Deney süresince her 30 dakikada bir karıştırma durdurularak çözeltiden 1 mL örnek alınmıştır. Alınan örneklere yapılan AAS analizi ile çözünen Sr konsantrasyonu ve selestitin çözünme verimi hesaplanmıştır.

Stronsiyum karbonat çöktürme ve kalsinasyonu çalışmalarının ilk aşamasında; elde edilen SrS çözeltisinden ve stronsiyum klorür çözeltisinden SrCO_3 çöktürülmüştür. Stronsiyum yüklü çözeltilerden SrCO_3 çöktürme çalışmalarına ek olarak, selestit cevherinin mekano-kimyasal dönüşümü ile de SrCO_3 üretilmiştir. Daha sonra üretilen SrCO_3 'ın termal özellikleri incelenerek, döner fırında kalsinasyonu gerçekleştirilmiştir.

Karbotermik redüksiyon deneylerinden elde edilen siyah kül tozlarının 65°C 'de çözümlendirmesiyle 19 L stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltisinin, pH değeri, gereken miktarda HCl eklenerek 11'e indirilmiş ve çözeltinin Sr konsantrasyonu 0,25 M'a sabitlenmiştir. SrS çözeltisinden çöktürme çalışmalarında, karbonatlayıcı olarak sodyum karbonat ve amonyum karbonat çözeltileri kullanılmıştır. Sodyum karbonat ile yapılan çöktürme çalışmaları, çift cidarlı cam reaktörde 25, 50 ve 75°C 'ye ısıtılan 400 mL SrS çözeltisine, aynı sıcaklıktaki 1, 1,5 veya 2 M Na_2CO_3 çözeltisinden 100 mL eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Amonyum karbonatla yapılan çöktürme deneylerinde ise 300 mL SrS çözeltisine, 130 mL 1 M eşdeğeri amonyum karbonat çözeltisi eklenerek, 25 ve 50°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Amonyum karbonat çözeltisine, SrS çözeltisiyle karıştırılmadan önce, karbonat çözeltisinin % 5 veya % 10'u oranında amonyak ilave edilmiştir. Çözeltinin toplam hacmi ($\text{SrS} + \text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) 500 mL'ye tamamlamak için gerekli miktardaki saf su karbonat çözeltisinin ilavesinden hemen önce SrS çözeltisine yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen SrCO_3 tozları, filtre edildikten sonra, yıkanıp kurutularak, XRD ile analiz edilmiştir.

Asidik klorürlü ortamda yapılan çözümlendirme çalışmalarıyla 5 L SrCl_2 stok çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerde kalan baryumun uzaklaştırılması için çözeltiye H_2SO_4 eklenmiştir. BaSO_4 şeklide çökelen tozlar filtre edildikten sonra kalan çözeltideki Sr konsantrasyonu 7,25 g/L olarak AAS ile tespit edilmiştir. Stok çözeltiden alınan 250 ml SrCl_2 çözeltisine 0,25 M Na_2CO_3 çözelti yavaş yavaş eklenerek hem çözelti pH'nın yükselmesi hem de çözeltideki stronsiyumun SrCO_3 şeklinde çökmesi sağlanmıştır. Aynı çalışma 25, 50 ve 75°C'de tekrarlanarak elde edilen tozların XRD analizleri yapılmıştır. Toplam 120 dk süren çöktürme deneylerinde 15, 30, 60 ve 90. dakikalarda karıştırma durdurularak çözeltilerden 1 mL örnekler alınmıştır. Örneklerle yapılan AAS analizleri ile çözeltide kalan Sr konsantrasyonu ve çökeltme verimi hesaplanmıştır.

Selestite cevherinin direkt dönüşüm metoduyla SrCO_3 'a dönüşümü, gezegen tip bilyalı öğütücüde 1, 1,25 ve 1,5 M Na_2CO_3 çözeltisinde, 25 g selestitin 15, 30 ve 45 dk sürelerde, 150, 300 ve 450 rpm hızlarda öğütülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Selestitteki SrSO_4 'ın stokiometrik karşılığı kadar Na_2CO_3 içeren 1 M çözeltinin hacmi (136 mL), öğütmede kullanılan çözelti hacmi olarak sabit tutulmuştur. Bilya/selestite oranı ağırlıkça 10/1 olacak şekilde 250 g WC bilya kullanılmıştır. Mekano-kimyasal dönüşüm çalışmaları sonrasında elde edilen akıcı çamur kıvamındaki pül, hızlıca santrifüj edilerek katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Katı parçacıklar, saf su ile iyice yıkanarak temizlendikten sonra 105°C'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan tozların yapısal karakterizasyonu için SEM-EDS ve XRD analizleri yapılmıştır. Elde edilen tozlardaki SrCO_3 miktarı, 1 M HCl içinde çözünerek AAS ile belirlenmiştir.

SrCO_3 'ın kalsinasyonu için ön deneyler, siyah kül yöntemiyle elde edilen SrCO_3 tozlarının, kül fırınında 900, 1000, 1100 ve 1200°C sıcaklıklarda farklı sürelerde kalsinasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık ve sürelerde kalsine edilen tozların ağırlık kaybından yola çıkarak kalsinasyon verimi hesaplanmıştır. Döner fırında yapılan kalsinasyon deneyleri ise 1100, 1200 ve 1300°C sıcaklıklarda, 3° fırın eğimi ve 2 rpm dönme hızı sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon verimini arttırmak için, SrCO_3 'a ince öğütülmüş (< 250 μm) metalurjik kok, % 15 ve % 30 oranlarında ilave edilmiştir. Döner fırında yapılan kalsinasyon deneyleri sonucunda elde edilen tozların analizi XRD ile yapılmıştır. Kalsinasyon sonrasında oluşan SrO 'ın, atmosferik koşullarda kolay hidrate olduğu tespit edilerek, zamana bağlı hidratasyonu belirlenmiştir. SrCO_3 'ın % 100 kalsine edilmesiyle elde edilen SrO , normal koşullarda

(20°C, 1 atm, % 55 bağıl nem) bekletilerek zamana bağlı ağırlık artışı izlenmiş ve hidrasyon miktarı hesaplanmıştır.

Metalotermik redüksiyon ile master alaşımın üretilmesi için yapılan çalışmalarda öncelikli olarak SrCO_3 'ın Al ile redüklenebilirliğini incelemek amacıyla ön deneyler yapılmıştır. İlk çalışmada siyah kül yöntemiyle üretilen SrCO_3 ve 10 misli (mol oranınca) Al tozu ile hazırlanan 1,5 g karışım, 1050°C'deki vakumlu fırında 1 saat bekletilmiştir. Bir saatlik redüksiyon sonunda tüp içindeki malzemeler, vakum altında soğutulmuştur. Elde edilen malzemedeki fazların analizi XRD ile yapılmıştır. Diğer bir ön çalışmada ise 10 – 50 g SrCO_3 ve SrO, 1000 – 1300°C arası sıcaklıklarda ergimiş 500 g saf Al içine paketlenerek atılmıştır. 30 – 120 dk arası farklı sürelerde gerçekleştirilen çalışmalarda pota yüzeyine Ar üflenerek sıvı metal yüzeyinin hava ile teması engellenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen numunelerin kimyasal bileşimi OES ile tespit edilmiştir.

Grafit karıştırıcı ile gerçekleştirilen deneylerde; 500 g saf alüminyum, indüksiyon fırınında ergitildikten sonra karıştırıcı sıvı metal içerisine daldırılmış ve 5 dk boyunca 500 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma süresince rotor içinden üflenerek argon gazı sayesinde sıvı metal bünyesindeki O_2 gazı uzaklaştırılarak gaz giderme rafinasyonu yapılmıştır. Gaz giderme işlemini takiben sıvı alüminyum sıcaklığı yaklaşık 1200°C'ye kadar yükseltilerek ortamdaki hava ile temasını azaltmak için ergiyik yüzeyine Ar üflenmeye başlanmıştır. Bu aşamada stronsiyum redüksiyonu için ilave edilecek toz (SrCO_3 ve/veya SrO) Ar gazı ile taşınarak karıştırıcı vasıtasıyla sıvı metale enjekte edilmiştir. Beslenecek toz miktarı tam stokiometrik redüksiyon için % 10 ve % 5'lik Sr alaşım oluşturacak şekilde hesaplanmıştır. Toz beslemeye başladıktan 45 dk sonra karıştırıcı çıkartılarak 15 dk ergiyik dinlendirilmiş ve cürufu alınan ergiyik metal kalıplara dökülerek oda sıcaklığında doğal soğumaya bırakılmıştır. Üretilen alaşımlardaki Sr miktarı HCl çözeltisinde çözündürülen örneklerin AAS analizi ile tespit edilmiştir. Master alaşımların modifikasyon performansları, her bir alaşımdan alınan 2 g örneğin 725°C'de ergitilen 200 g EtAl 171 alaşımına ilave edilmesiyle belirlenmiştir. EtAl 171 alaşımına master alaşım örnekleri eklendikten sonra 15 dk bekletilerek kum kalıplara döküm yapılmıştır. Dökümü yapılan alaşımlara OES ile kimyasal analiz ve optik mikroskop ile morfolojik incelemeler yapılmıştır.



4. STRONSIYUMUN ÇÖZELTİYE ALINMASI

Selestitten stronsiyum karbonat üretiminin ilk aşaması suda ve kuvvetli asitlerde çözünürlüğü olmayan SrSO_4 'ın çözeltiye alınmasıdır. Selestitin çözeltiye alınması için iki farklı yöntem denenmiştir. Bunların ilki siyah kül yönteminin birinci aşaması olan karbotermik redüksiyondur. Çözeltiye alma işlemi için uygulanan ikinci yöntem ise endüstriyel uygulaması henüz olmayan selestitin klorürlü ortamda liçidir.

4.1 Karbotermik Redüksiyon

Suda çözünebilir bir forma getirmek için selestitin içeriğindeki SrSO_4 'ı herhangi bir redüktan ile SrS 'e indirgemek gerekmektedir. Endüstride reverber tipi veya döner fırınlarda selestit, 1000 – 1200°C arası sıcaklıklarda metalurjik kok ile redüklenir. Deneysel çalışmalarda selestit ve kok karışımı laboratuvar tipi döner fırında karbotermik redüksiyon işlemine tabi tutulmuştur. SrSO_4 'ın redüksiyon verimini arttırmak ve reaksiyon sıcaklığını azaltmak için, redüksiyon işlemi öncesinde, selestit-kok karışımı, mekanik aktivasyona tabi tutulmuştur.

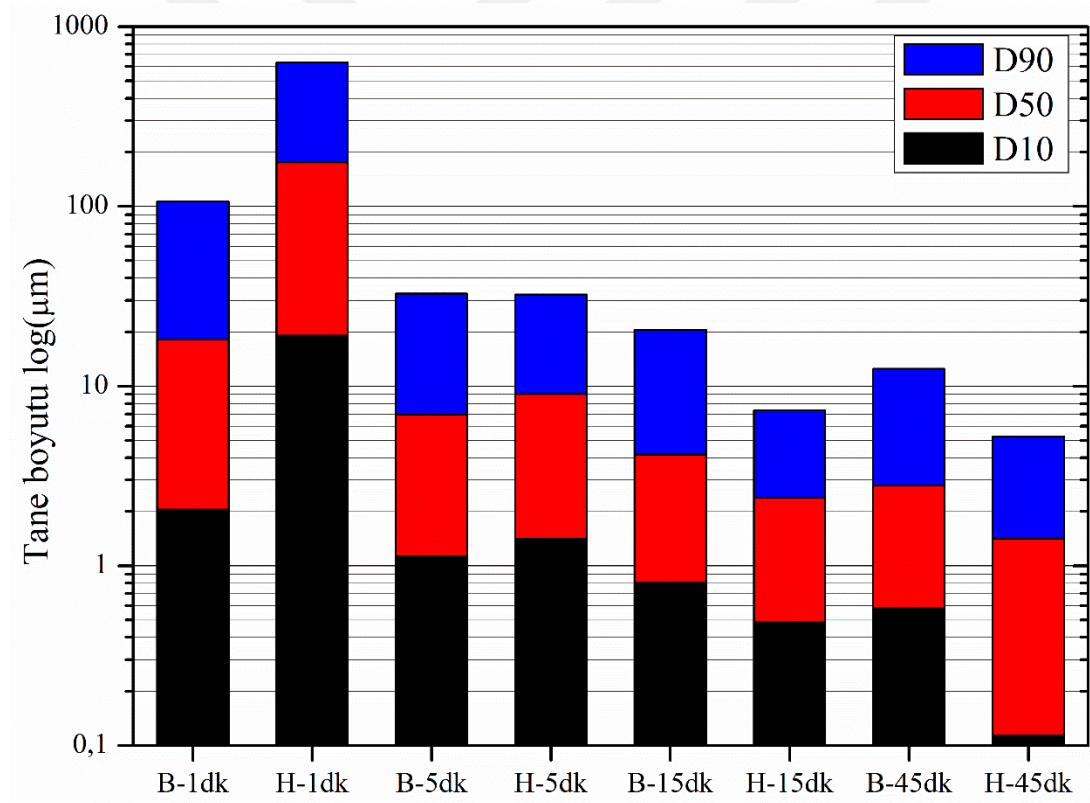
4.1.1 Mekanik aktivasyon

Mekanik aktivasyon deneyleri için hazırlanan selestit-kok karışımındaki kok miktarı, ağırlıkça % 32 olarak sabit tutulmuştur. Mekanik aktivasyon öncesi selestit cevherine herhangi bir ön işlem yapılmamıştır. Çalışmalarda kullanılacak metalurjik kok, halkalı öğütücüde öğütülmüş ve 500 μm altına elenmiştir. Hazırlanan selestit-kok karışımı, halkalı öğütücüde ve gezegen tip bilyalı öğütücüde, 1 – 45 dk sürelerde aktive edilmiştir. Kullanılan universal halkalı öğütücüde sert-krom-çelik halkaların toplam ağırlığı 2,5 kg olup, her bir deneyde 250 g toz kullanılmıştır. Gezegen tip bilyalı öğütücüde yapılan deneylerde, 250 ml hacimli tungsten karbür (WC) kavanoz ve 10 mm çaplı 250 g WC bilyalar kullanılmıştır. Her iki öğütme sisteminde de toz/öğütücü malzeme oranı (1/10) sabit tutulmuştur. Öğütme işlemleri, 5 dakikalık öğütmelerin arasında 2 dakikalık dinlenme (soğutma) şeklindeki çevrimlerle

gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktive edilen tozlara XRD, DSC-TG ve tane boyutu analizleri yapılmıştır.

4.1.1.1 Tane boyutu değişimi

Öğütmenin tane boyutu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla mastersizer ile tane boyutu analiz yapılmıştır. Başlangıçta < 2 mm selestit cevheri ve < 500 μm metalurjik kok ile hazırlanan harmanlar, öğütme sonrasında mikron altı boyutlara inebilmiştir. En ince partiküller, 45 dk bilyalı öğütme ile elde edilmiştir (d_{50} : 1,30 μm , d_{10} : 0,11 μm). Ortalama tane boyutlarına (d_{50}) bakıldığında; 1 dk, 5 dk, 15 dk ve 45 dk halkalı öğütme sonrasında sırasıyla 16,05 μm , 5,82 μm , 3,35 μm ve 2,22 μm ; bilyalı öğütme sonrasında ise 156,26 μm , 7,62 μm , 1,912 μm ve 1,30 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 : Mekanik aktive edilen tozların tane boyutu dağılımı
(B: bilyalı öğütme, H: halkalı öğütme).

4.1.1.2 XRD analizleri

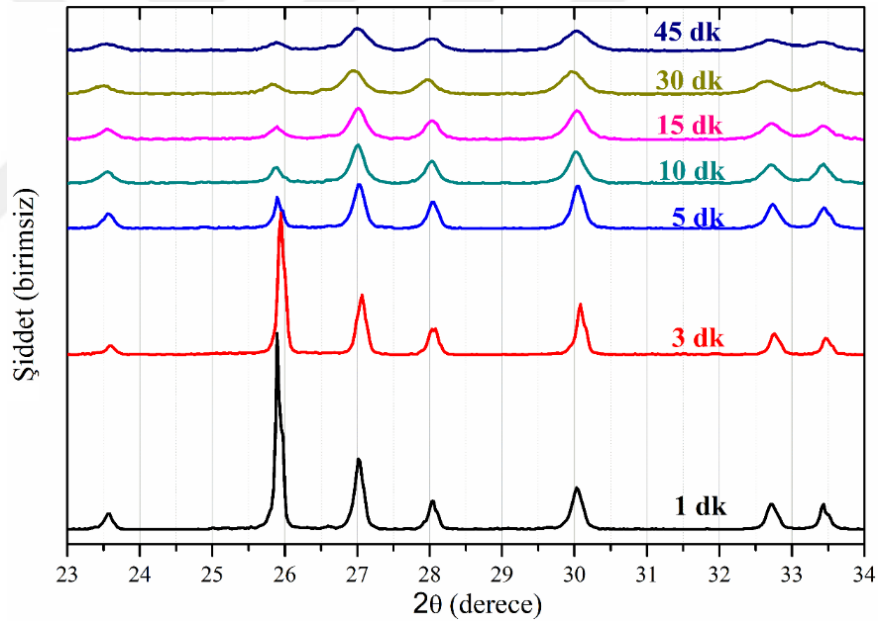
Bilyalı öğütücü ve halkalı öğütücüde farklı sürelerde yapılan mekanik aktivasyon deneyleri sonrasında elde edilen tozların kristal yapısındaki değişiklikler, XRD analizi ile incelenmiştir (Şekil 4.2 ve 4.3). Yapılan analizlerde, sadece selestite ait pikler

görülmüştür. Mekanik aktivasyon süresi arttıkça, piklerin şiddeti azalarak, alanları genişlemektedir.

Mekanik aktivasyon süresince, öğütücü materyallerin malzemeye uyguladıkları enerji, kristal yapıyı deforme etmektedir. Bilyalı öğütücüyle yapılan öğütme işi, başka bir deyişle malzemedeki stres enerjisi ile (Denklem 4.1) hesaplanabilir.

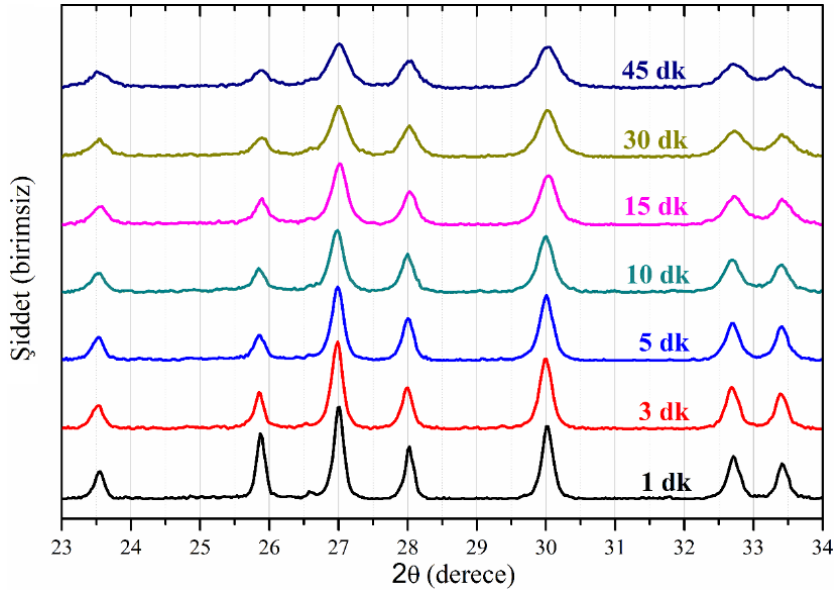
$$SE = \frac{m_B}{m_S} a n t_m D \quad (4.1)$$

Formülde verilen SE: stres enerjisi, m_B : bilya ağırlığı (kg), m_S : öğütülen malzeme ağırlığı (kg), a : ivme ($26,41 \text{ m/s}^2$), n : dönme hızı (1/s), t_m : öğütme süresi (s), D : bilya çapı (m) olmak üzere hesaplandığında, çalışma parametrelerine göre gezegen tip bilyalı öğütücüde 25 g malzemeye 79230 joule/dk enerji verilmektedir. Malzemeye yüklenen bu enerji kristal yapıda deformasyona sebep olmaktadır.



Şekil 4.2 : Bilyalı öğütücüde mekanik aktive edilen tozların XRD eğrileri.

Malzemenin kristal yapısındaki deformasyon sonucunda XRD analizinde elde edilen piklerin şiddeti azalmaktadır. Bilyalı öğütücüde uygulanan mekanik aktivasyonla 1 ve 3 dakikalık öğütmelerin sonucunda, $25,93^\circ$ 'de (0 0 2) düzlemine ait olan en şiddetli pik ilerleyen, sürelerde diğer düzlemlere oranla daha hızlı deforme olmaktadır. Beşinci dakikadan itibaren en yüksek pik şiddeti $27,03^\circ$ 'deki (2 1 0) düzlemine aittir ve 30. dakikadan itibaren (1 1 1), (1 1 3) ve (4 0 1) düzlemlerine ait pikler neredeyse tamamen yok olmuştur (Şekil 4.2).



Şekil 4.3 : Halkalı öğütücüde mekanik aktive edilen tozların XRD eğrileri.

Halkalı öğütücü ile yapılan mekanik aktivasyon işleminin ilk aşamalarında bilyalı öğütücüdekine nazaran daha hızlı aktivasyon sağlanmıştır. Ancak artan öğütme sürelerinde pik şiddetlerindeki azalma, bilyalı öğütücüdeki kadar belirgin olamamaktadır.

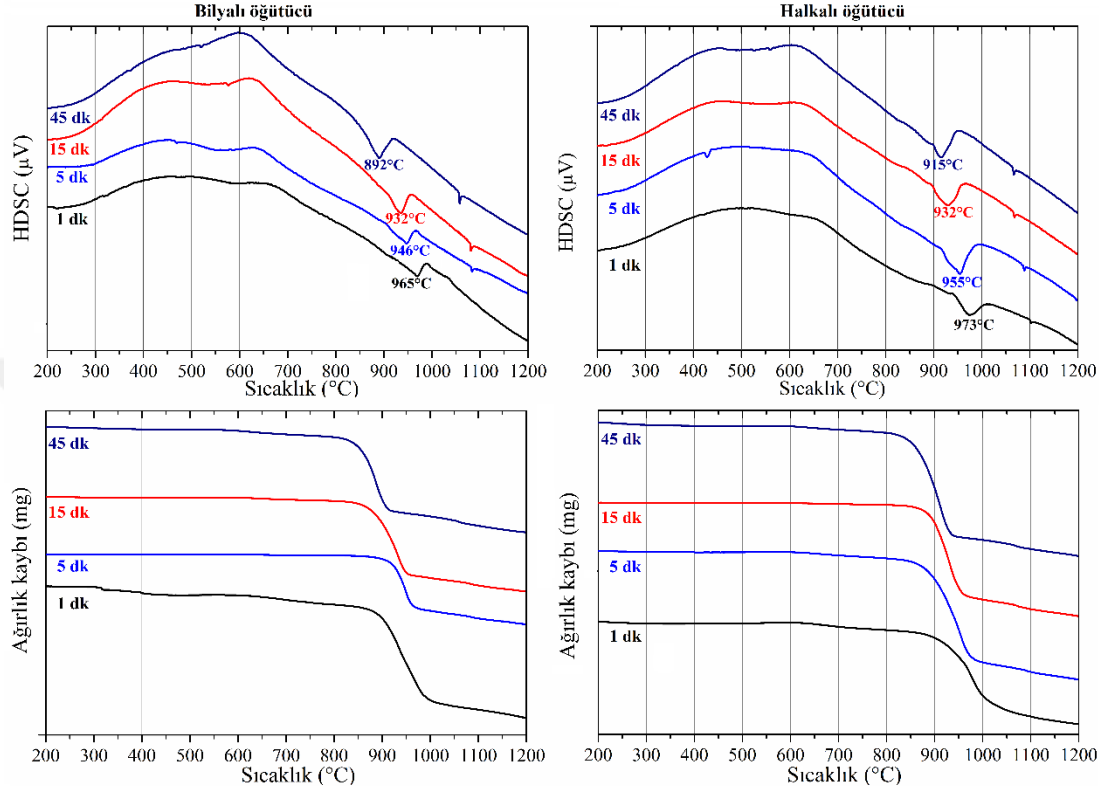
4.1.1.3 Termal analizler

Mekanik aktive edilen selestit-kok karışımlarından alınan 9 mg ağırlığındaki örnekler, argon (Ar) gaz akışında, 10°C/dk hızla, 1200°C'ye kadar ısıtılarak, DSC-TG analizleri yapılmıştır. DSC eğrilerindeki keskin ekzotermik reaksiyon pikleri ile uyumlu olan TG eğrilerindeki en büyük kütle değişimleri, (4.1) nolu redüksiyon reaksiyonunu işaret etmektedir. Cevherdeki $SrSO_4$ metalurjik koktaki karbonla gerçekleştirdiği reaksiyon neticesinde SrS 'e indirgenmektedir. Reaksiyon ürünü olan CO_2 gazının sistemi terk etmesiyle gerçekleşen kütle kaybı, DSC eğrilerindeki reaksiyon sıcaklığı ile aynı sıcaklıkta TG eğrilerinde görülmektedir.



Yüksek enerjili öğütme ile selestit kok karışımının mekanik aktivasyonu sağlanarak reaksiyon verme eğilimi arttırılabilmektedir. Öğütme sırasında malzemeye yüklenen enerji, kristal yapıyı deforme ederek malzemenin kısmen amorflaşmasını sağlamaktadır (Erdemoğlu, 2009). Yapılan termal analizlere göre bu reaksiyon sonucunda, stronsiyum sülfür (SrS) oluşum sıcaklığı, mekanik aktivasyona bağlı

olarak 892°C ile 973°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Halkalı öğütücü ile yapılan 45 mekanik aktivasyon sonrasında SrS oluşum sıcaklığı, 973°C'den 915°C'ye kadar düşürülmüştür. Bilyalı öğütücüyle ise 965°C'den 892°C'ye kadar düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.4 : Mekanik aktive edilen tozların DSC-TG eğrileri.

Karbotermik redüksiyon işleminde, ortamda fazla karbon olması durumunda, 1180°C gibi yüksek sıcaklıklarda SrS, fazla karbon ile reaksiyona girerek 4.2 nolu reaksiyon neticesinde stronsiyum karbür (SrC_2) meydana getirir (Erdemoğlu, 2009).

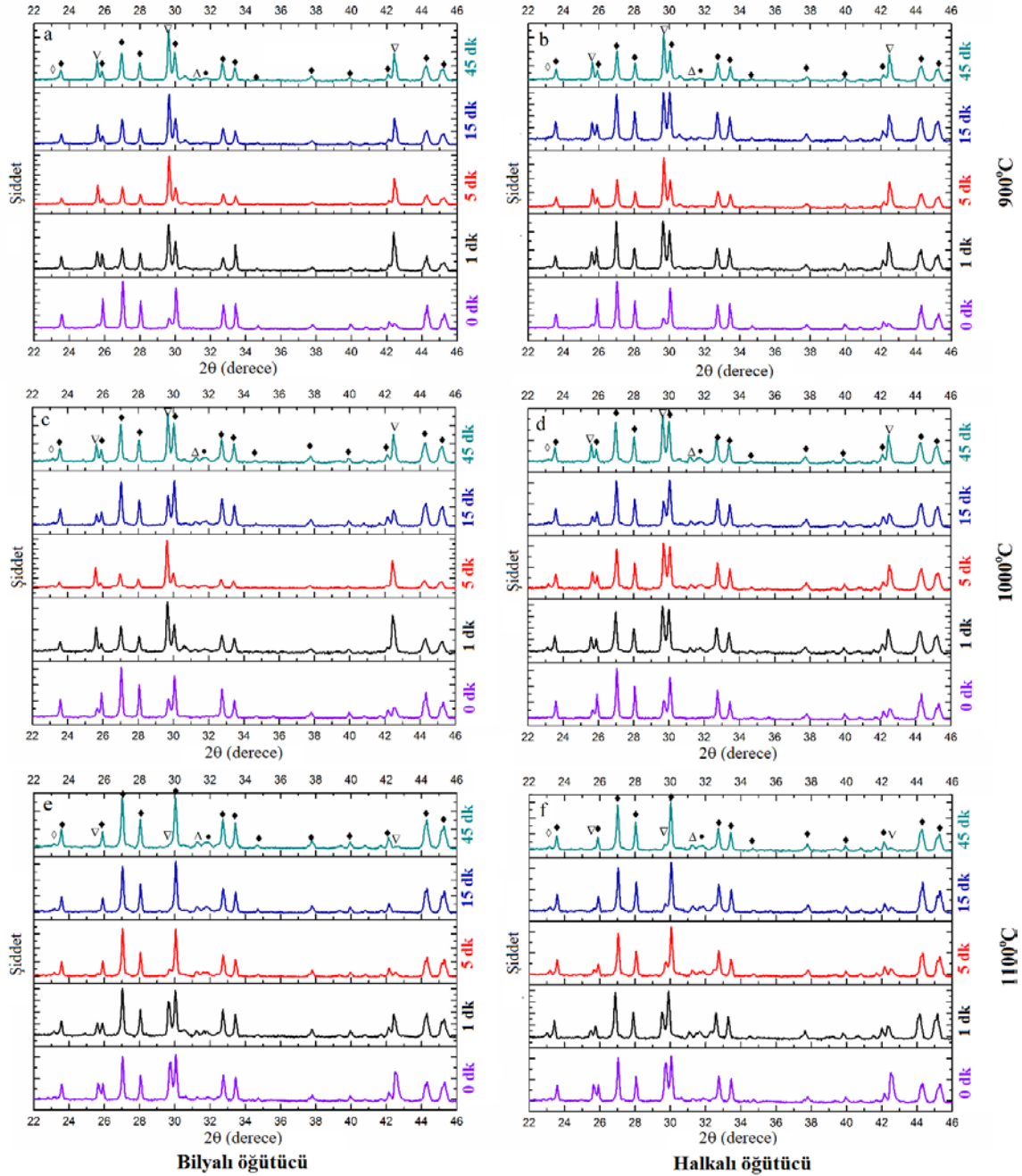


DSC analizinde görülen son ve küçük pik, SrC_2 oluşumuna aittir ve yaklaşık 1100°C'den 1050°'ye kadar mekanik aktivasyon etkisi ile düşmektedir. Fakat karbotermik redüksiyon deneylerinden elde edilen ürünlerin XRD analizlerinde, elementel kükürte (S^0) rastlanmamıştır (Şekil 4.5).

4.1.1.4 Mekanik aktive edilen karışımların redüksiyon testleri

Farklı sürelerde, bilyalı ve halkalı öğütücüde mekanik aktivasyona tabi tutulan, selestit-kok karışımlarından alınan 2 gramlık örnekler, kül fırınında 900, 1000 ve

1100°C sıcaklıklarda 2'şer saat bekletilmiştir. Kontrol numunesi olarak < 45 µm boyutundaki selestit cevheri, aynı oranda metalurjik kok (% 32) ile manuel olarak karıştırılmış ve 0 dk numunesi olarak değerlendirilmiştir. Redüksiyon testlerinden alınan numunelere XRD ile faz analizi yapılmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 : Mekanik aktive edilen tozların redüksiyon testleri sonrası XRD eğrileri;
◆ SrSO₄, ▽ SrS, ● BaS, ◇ BaC₂, Δ SrC₂.

Mekanik aktivasyonla azalan pik şiddetleri, tozlar sıcaklığa maruz kaldığında aniden yükselmektedir. Bilyalı ve halkalı öğütücüden alınan malzemeler arasında, herhangi bir belirgin fark görülmemiştir.

Düşük sıcaklıkta (900°C) yapılan redüksiyon testlerinde, mekanik aktivasyon uygulanmayan 0 dk numunesinde SrS piklerine rastlanmazken, artan aktivasyon süresiyle SrS pikleri belirginleşmektedir. SrS'e ait olan, 25.59°, 29.63° ve 42.40°'lerdeki piklerin şiddetlerinin, artan aktivasyon derecesiyle birlikte yükseldiği ve bununla beraber selestite ait olan tüm piklerin şiddetinin azaldığı görülmektedir.

DSC-TG analizlerinde, SrS oluşum sıcaklığının 1000°C'nin altında olması, 1000°C'de redüksiyon yapıldığında mekanik aktivasyon süresinden bağımsız olarak, tüm karışımlarda SrS oluşumunun beklenmesine sebep olmaktadır. 1000°C'de redüklenme testi yapılan tüm karışımların XRD analizlerinde SrS görülmekte ve mekanik aktivasyon miktarı arttıkça, indirgenen SrSO₄ miktarı da artmaktadır.

Mekanik aktive edilmemiş kontrol numunesi, 1100°C'de yapılan redüksiyon testi neticesinde SrS'e dönüşmüştür. Artan mekanik aktivasyon süresiyle, SrS pikleri azalmaktadır. Bilyalı öğütücüde 15 dk, halkalı öğütücüde ise 45 dk yapılan mekanik aktivasyon sonrasında SrS tamamen kaybolmuştur. Mekanik aktivasyon sayesinde SrC₂'nin oluşum sıcaklığı da düşmektedir. Karışımlardaki karbon miktarının stokiyometrik ihtiyaçtan çok fazla olması, artan sıcaklıkta SrS'ün SrC₂'e dönüşmesine sebep olmaktadır (Reaksiyon 4.2).

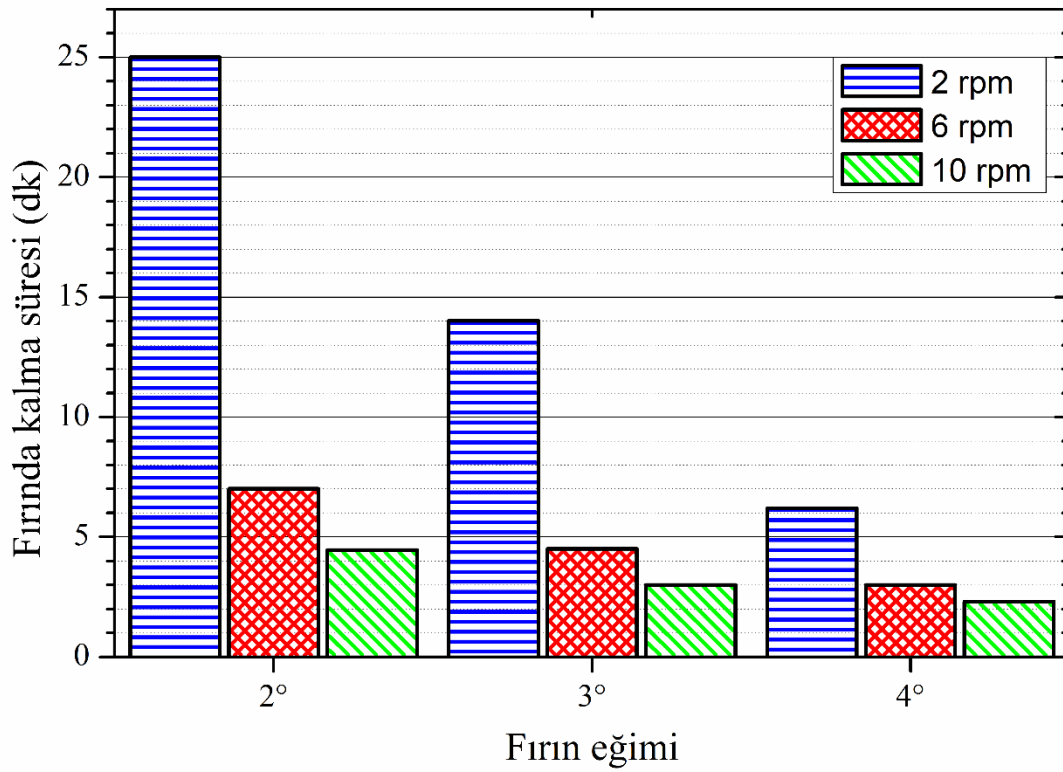
Yüksek enerjili öğütme ile selestit-kok karışımının, mekanik aktivasyonu sağlanarak, reaksiyon verme eğilimi arttırılabilmektedir. Öğütme sırasında malzemeye yüklenen enerji, kristal yapıyı deforme ederek malzemenin kısmen amorflaşmasını sağlamaktadır.

4.1.2 Laboratuvar ölçekli döner fırında selestitin redüksiyonu

Karbotermik redüksiyon deneyleri, laboratuvar tipi döner fırında yapılmıştır. Mekanik aktivasyon deneylerinde kullanılan oran (% 32 kok) ile hazırlanan selestit-metalurjik kok karışımları kullanılmıştır. Karbotermik redüksiyon öncesinde karışımlar halkalı öğütücüde 1 dk mekanik aktivasyona tabi tutulmuştur. Redüksiyon deneyleri 1000, 1100 ve 1200°C'de sıcaklıkta, fırın tüpünün 2°, 3° ve 4° eğimle, 2 rpm, 6 rpm ve 10 rpm hızlarda, döndürülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Her bir parametredeki deney yapılırken özdeş karışımlardan alınan 100 g numune, 35 g/dk besleme hızı ile fırının üst ağzından beslenmiştir. Redüksiyon sonrasında alınan numunelere XRD ile yapısal analiz yapılmıştır. Redüksiyon ürünündeki SrS miktarı, seyreltik HCl (0,1 M) çözeltisinde çözünen Sr konsantrasyonundan hesaplanmıştır.

4.1.2.1 Döner fırında toz hareketi

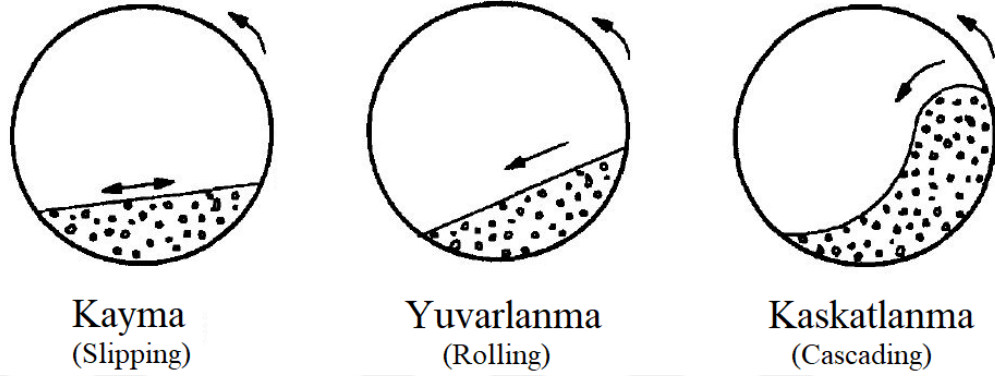
Döner fırına beslenen tozların fırın içinde kalma süreleri, fırının eğimi ve dönme hızına bağlı olarak, tozların beslenmesinden itibaren çıkışa kadar geçirdiği zaman tutularak tespit edilmiştir. Süreler, her bir sıcaklık için ayrı ayrı ölçülerek doğrulanmıştır. Şekil 4.6’da verilen grafikte beslenen her bir toz tanesinin eğim ve dönme hızına bağlı olarak tüm fırın boyunu (1200 mm) kat ettiği süreler verilmektedir. Fırın eğimi ve dönme hızı arttıkça bekleme süresi azalmaktadır. Özellikle 2 rpm dönme hızında tozların fırın çeperlerindeki hareketi oldukça yavaş olduğu için ilerlemesi yavaş olmaktadır.



Şekil 4.6 : Döner fırın içinde tozların bekleme süreleri.

Döner fırın içinde malzemeler tane boyutu, şekil ve yüzey özelliklerine göre farklı şekillerde hareket ederler (Boateng ve Barr, 1996). Endüstriyel uygulamalarda genellikle açılal hızın yavaş olduğu uygulamalarda, malzeme kayma (slipping) hareketi yapar. Ancak yığın yüksekliğinin ve dönme hızının artmasıyla yuvarlanma (rolling), çok yüksek olduğu uygulamalarda ise kaskatlanma (cascading) hareketi görülmektedir (Heydenrych ve diğ., 2002). Genellikle arzu edilen yığın hareketi, yuvarlanma hareketidir. Çünkü bu hareketle, partiküllerin iyi bir şekilde karışması ve açıkta kalan yatak yüzeyinin yenilenmesi kolaylaşmaktadır (Donatelli ve diğ., 2015).

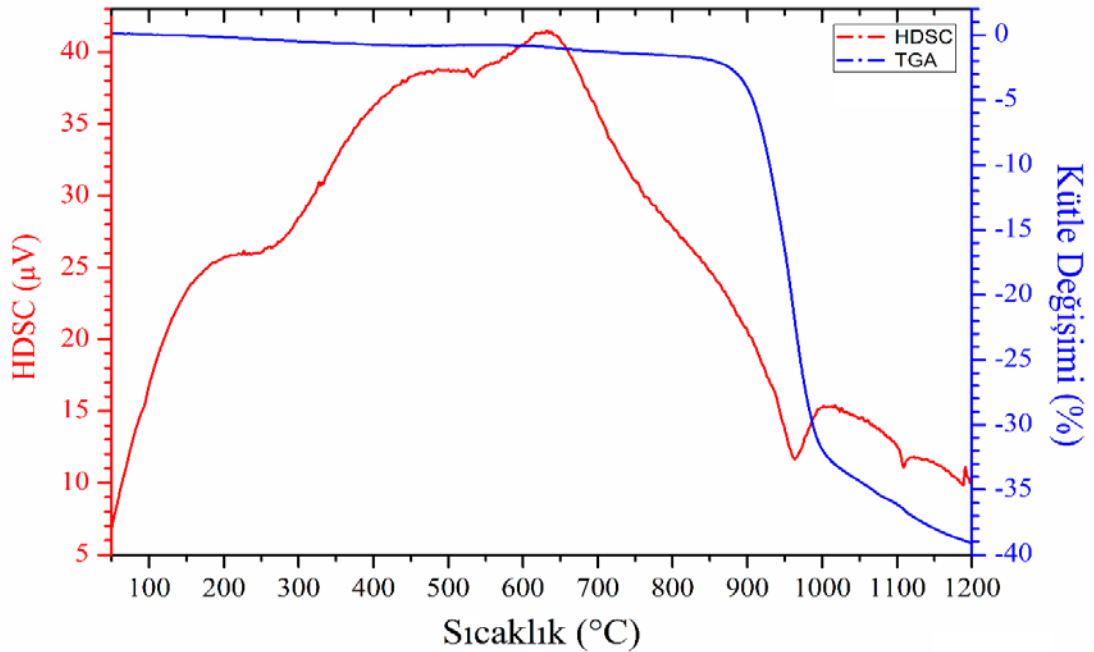
Döner fırınlardaki yığın hareketleri şematik olarak Şekil 4.7’de verilmektedir. Laboratuvar ölçekli döner fırında yapılan karbotermik redüksiyon çalışmalarında, yığın yüksekliği, ortalama 10 mm tespit edilmiştir. Yığın hareketleri, 2 ve 6 rpm dönme hızların kayma, 10 rpm hızda ise yuvarlanma şeklinde gerçekleşmiştir.



Şekil 4.7 : Döner fırında yığın hareketleri.

4.1.2.2 Selestit-kok karışımının termal davranışı

Döner fırında yapılacak olan karbotermik redüksiyon deneyleri için hazırlanan selestit-kok karışımlarının termal analizi DSC-TG ile yapılmıştır (Şekil 4.8). Karışımlardan alınan 9,6 mg örnek, argon gaz akışında, 1200°C’ye kadar 10°C/dk ısıtma hızıyla analiz edilmiştir. SrSO_4 ’ın karbotermik redüksiyon sıcaklığı, TG eğrisindeki ağırlık kaybının ve DSC eğrisindeki en büyük pikin görüldüğü sıcaklık, 965°C olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.8 : Selestit-kok karışımının DSC-TG analizi.

Argon atmosferinde yapılan termal analizde $SrSO_4$ ile karbon arasında gerçekleşebilecek iki muhtemel reaksiyon, reaksiyon 4.3 ve 4.4'te verilmektedir. Selestit-kok karışımının % 68'inin $SrSO_4$ olduğu kabul edildiğinde, reaksiyon 4.3'e göre reaksiyon ürünü CO_2 miktarına göre teorik ağırlık kaybı % 32,58, reaksiyon 4.4'e göre CO miktarına göre teorik ağırlık kaybı, % 33,19 olarak hesaplanmaktadır. Termal analiz neticesinde karbotermik redüksiyon eğrisinin olduğu bölgedeki ağırlık değişimi %32,87, toplam ağırlık değişimi ise % 39,13 olarak belirlenmiştir.



Karbotermik redüksiyon neticesinde oluşan CO_2 , Boudouard reaksiyonu ile karışımdaki karbon tarafından redüklenerek CO gazının açığa çıkmasına sebep olmaktadır (Reaksiyon 4.5). $SrSO_4$ 'ın karbon tarafından redüklenmesinin yanı sıra ortamda bulunan CO de redüksiyona katkıda bulunmaktadır (Reaksiyon 4.6).



Selestitte bulunan empüritelerden $BaSO_4$ ve $CaSO_4$ da reaksiyona girerek BaS ve CaS'e indirgenebilmektedir (Reaksiyon 4.7 ve 4.8). Fakat çok düşük miktarlarda oldukları için yapılan analizlerde görülmemektedirler. Karbotermik redüksiyonla oluşan SrS, 1100°C'de ortamdaki fazla karbonla reaksiyona girerek, SrC_2 oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.9).

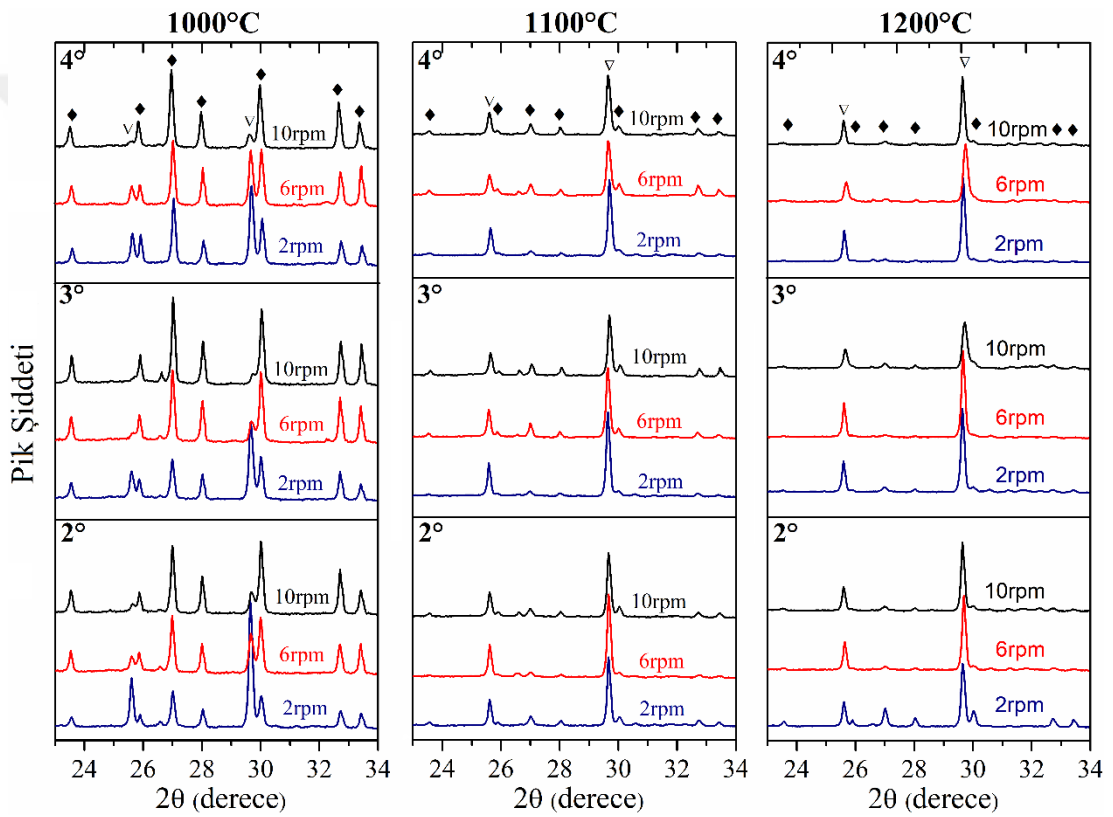


Redüksiyon deneyleri herhangi bir gaz yakıt kullanmaksızın atmosfere açık yapılmıştır. Laboratuvar ölçekli fırın boyunun kısa olması ve yığın yüksekliğinin düşük olması sebebiyle, fırın içindeki ortam oksijen zengindir. Böylece karbon ve reaksiyon ürünü SrS düşük oranda da olsa oksitlenebilmektedir (Reaksiyon 4.10 – 12).



4.1.2.3 Karbotermik redüksiyon sonrası elde edilen fazlar

Farklı parametrelerle yapılan karbotermik redüksiyon sonrasında elde edilen ürünlerin faz analizi XRD ile yapılmıştır (Şekil 4.9). 1000°C’de yapılan deneylerde, fırın eğimi ve dönme hızı arttıkça, SrS miktarı da artmaktadır. Eğim ve hızın artmasıyla, malzemenin fırın içinde geçirdiği zaman azaldığı için, sonuçlar sürenin fonksiyonu olarak değerlendirilebilmektedir. Sürenin en uzun (25 dk) olduğu 2° eğim ve 2 rpm dönüş hızı şartlarında yapılan deneylerde elde edilen malzemenin tamamına yakını SrS’e dönüşmüştür. Dönme hızının yüksek olduğu (10 rpm) deneylerde ise, SrSO₄’ın neredeyse hiç redüklenemediği tespit edilmiştir.



Şekil 4.9 : Karbotermik redüksiyon ile elde edilen ürünlerin XRD eğrileri; (▽ SrS, ◆ SrSO₄).

Orta sıcaklık olarak seçilen 1100°C’de gerçekleştirilen tüm deneylerde, belirgin olarak SrS’e ait piklerin hâkim olması, redüksiyonun büyük oranda gerçekleştiğini göstermektedir. Yüksek sıcaklıktaki (1200°C) tüm deneylerde, SrSO₄ tamamen SrS’e indirgenmiştir. Ancak proses süresinin uzun olduğu 2°-2 rpm şartlarında yapılan deneyde, yüksek sıcaklıkta SrS’ün bir kısmı ortamdaki oksijenle reaksiyona girerek tekrar oksitlenmiştir (Reaksiyon 4.11)

4.1.2.4 SrS dönüşüm verimi

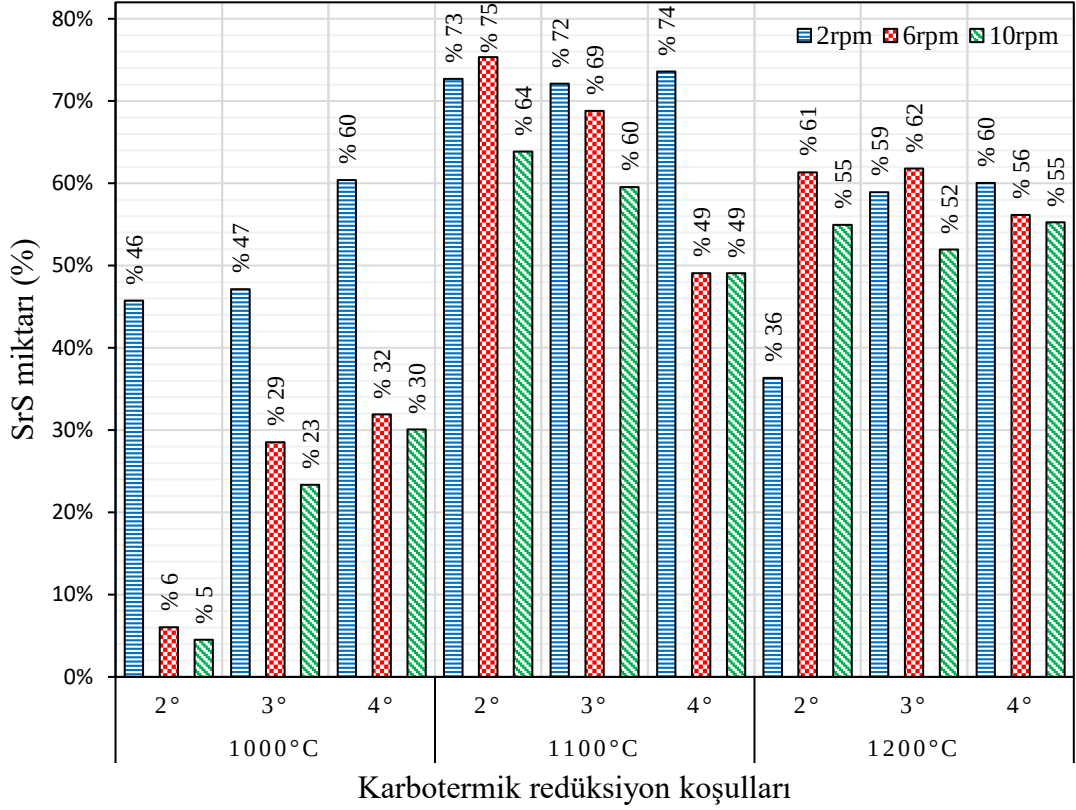
Karbotermik redüksiyon deneylerinden elde edilen ürünlerdeki SrS miktarını belirlemek için, 1 gramlık örnekler oda sıcaklığında hazırlanan 250 mL, 0,1 M HCl çözeltisinde çözömlendirilmiştir. Çözömlendirme işlemi, Sr(OH)₂ oluşumunu engellemek ve SrS'ün tamamını çözebilmek için, asidik çözeltide yapılmıştır. Bir saatlik çözömlendirme işleminin ardından, katı-sıvı ayırımı yapılarak sıvı faz içindeki Sr konsantrasyonu AAS ile belirlenmiştir. Katı fazda kalan artık karbon miktarı, karbon/kükürt tayin cihazında artık karbonun 750°C'de yakılmasıyla ölçölmüştür. Karbon tayini ölçümünden elde edilen veriler ile karbotermik redüksiyon sonrası ürünlerdeki artık karbon oranı Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Fırın sıcaklığının artmasıyla karışımdaki karbonun hem selestitle hem de ortamdaki O₂ ve CO ile reaksiyon eğilimi artmıştır, özellikle 1200°C'de yapılan çalışmaların bir kısmında karbonun tamamı tükenmiştir. Karbon tüketimini etkileyen diğer bir etken de karışımın fırın içinde kaldığı süredir. Eğim ve dönme hızının artmasıyla malzemelerin fırın içinde geçirdikleri süre azalmaktadır. Bunun sonucunda redüksiyon ve yanma reaksiyonları ile harcanan karbon miktarı azalmıştır. Yüksek dönme hızlarında (10 rpm) görölen yuvarlanma hareketindeki aksine düşük dönme hızlarında (2 ve 6 rpm) görölen kayma hareketinde yığının yüzeyi hareketsiz kalmaktadır. Yüzeyin hareketsiz kalması sayesinde fırındaki gaz ortamıyla malzemenin teması azalmakta ve böylece karbonun oksidasyonu azalmaktadır. Yüksek sıcaklıkta (1200°C) 2° ve 3° eğimdeki çalışmalarda 10 rpm dönme hızı malzemenin fırın içinde kalma süresini azaltmasına rağmen yüzeyinin hareketli olması sayesinde, karbonun daha fazla yanmasını sağlamıştır.

Çizelge 4.1 : Artık karbon oranları.

Eğim	Dönme hızı	Karbon miktarı (%)		
		1000°C	1100°C	1200°C
2°	2 rpm	8,70	1,79	0,00
	6 rpm	16,10	12,34	4,34
	10 rpm	17,33	11,87	0,19
3°	2 rpm	15,24	12,47	2,44
	6 rpm	17,87	15,59	11,18
	10 rpm	19,32	17,31	0,00
4°	2 rpm	10,09	6,77	9,78
	6 rpm	5,78	12,79	3,44
	10 rpm	17,41	8,89	7,59

Seyreltik HCl çözeltisinde çözünen Sr miktarından yola çıkarak, karbotermik redüksiyon ürünlerindeki çözünebilir SrS miktarı hesaplanmıştır. SrS miktarı hesaplanırken katıdaki artık karbon miktarı göz ardı edilmiştir. Farklı parametreler ile yapılan redüksiyon işlemlerindeki çözünebilir SrS miktarı Şekil 4.10'da verilmektedir.



Şekil 4.10 : İndirgenen ürünlerin SrS miktarları.

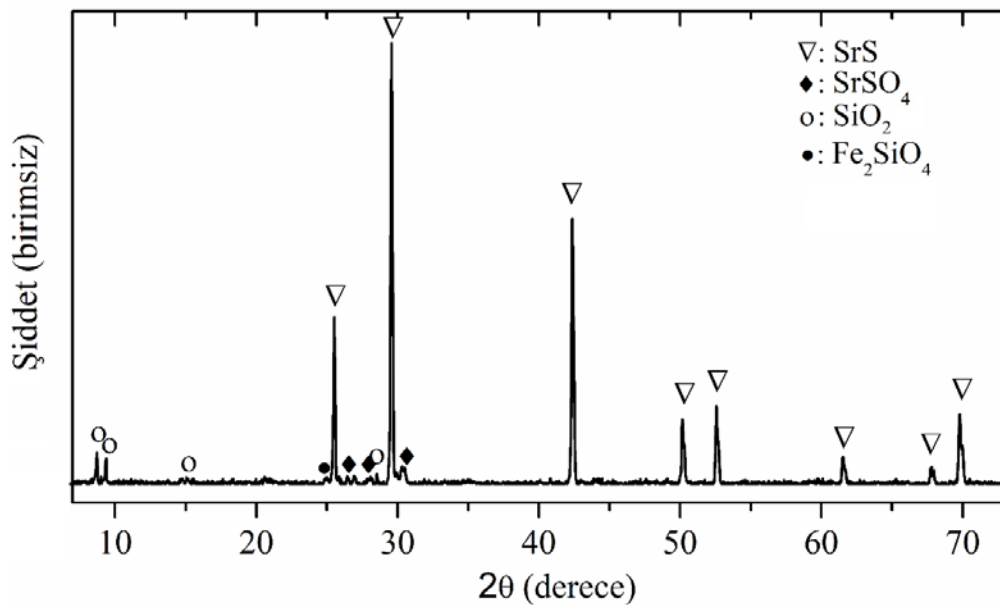
Laboratuvar ölçekli döner fırında SrSO_4 'ın redüksiyonunu etkileyen en önemli parametre fırın sıcaklığıdır. Sıcaklık yükseldikçe reaksiyon hızının artması, genel olarak bilinen bir durumdur ancak, yapılan çalışmada sıcaklığın yalnızca 1000°C'den 1100°C'ye çıkarılması, redüksiyon verimini artmıştır. Sıcaklığın 1200°C'ye çıkarılması, redüksiyon verimini arttırması beklenirken, tam tersi bir durum oluşmuştur. Bu durumun öncelikli sebebi redüksiyon ürünü SrS'ün ortamdaki O_2 ile tekrar oksitlenerek SrSO_4 'a geri dönmesidir. İkinci sebep ise, redüktan kömürün, SrSO_4 'ın redüksiyonu için gereken sıcaklığa varamadan, yanmasıdır. Fırın tüpünün dönme hızı, toz yığının değişen hareketini değiştirdiği gibi, partiküllerin de yığın içindeki karışma miktarını da değiştirmektedir. Düşük devirlerde (dönme hızı) tozlar, yığın içinde hareket etmeden birlikte kaymaktadır. Devir yükseldikçe tozların yığın içindeki yer değiştirmeleri artarak, yüzeydeki ortam gazları ile teması kolaylaşmaktadır. Temelde redüksiyon veriminin sıcaklık ve zamana bağlı olarak

değişmesi beklenirken, sonuçlar yığın hareketinin de önemli bir parametre olduğunu göstermiştir. En yüksek verim (% 75 SrS), 1100°C'de 2° eğim ve 6 rpm hızla elde edilmiştir. Bunun yanı sıra yine 1100°C ve 2 rpm dönme hızında tüm eğimlerde de % 70'in üzerinde verim elde edilmiştir.

4.1.3 Stronsiyum sülfürün liçi

Siyah kül metodunun ilk ve en önemli aşaması olan karbotermik redüksiyon prosesinden elde edilen üründeki SrS, genellikle sıcak suda (60 – 100°C) çözündürülmektedir. Ancak sıcaklık ve süre ile alakalı kesin değerler belirtilmemiştir.

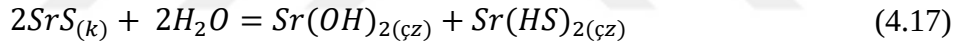
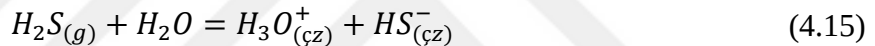
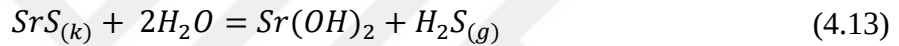
Öncelikle, liç deneylerinde kullanılmak üzere, 1 dk halkalı öğütücüde aktive edilen selestit-kok karışımı, 1050°C'de 2 saat kül fırında bekletilerek, siyah kül hazırlanmıştır. Hazırlanan siyah kül, çift cidarlı reaktörde 250 mL saf suda çözündürülmüştür. Liç deneylerinde, farklı sıcaklık (25 – 95°C), süre (90 – 150 dk) ve katı/sıvı oranı (1/5 – 1/50) uygulanarak, SrS'ün saf sudaki çözünürlüğü araştırılmıştır. Çözündürme deneylerinde kullanılan malzemenin XRD eğrisi Şekil 4.11'de görülmektedir. Karbotermik redüksiyon sonrasında, selestitteki SrSO₄'ın tamamına yakını SrS'e indirgenmiştir. Fakat XRD sonucunda, cevherdeki ve metalurjik kottaki empüritelerden silis ve demir oksitler, sırasıyla kuvars (SiO₂) ve fayalit (Fe₂SiO₄) şeklinde görülmektedir. Liç işleminde selestit ve kottan gelen empüriteler (BaS hariç) suda çözünmeyerek liç atığında kalmaktadır.



Şekil 4.11 : Redüklenen selestitin XRD eğrisi.

4.1.3.1 Stronsiyum sülfürün çözünmesi

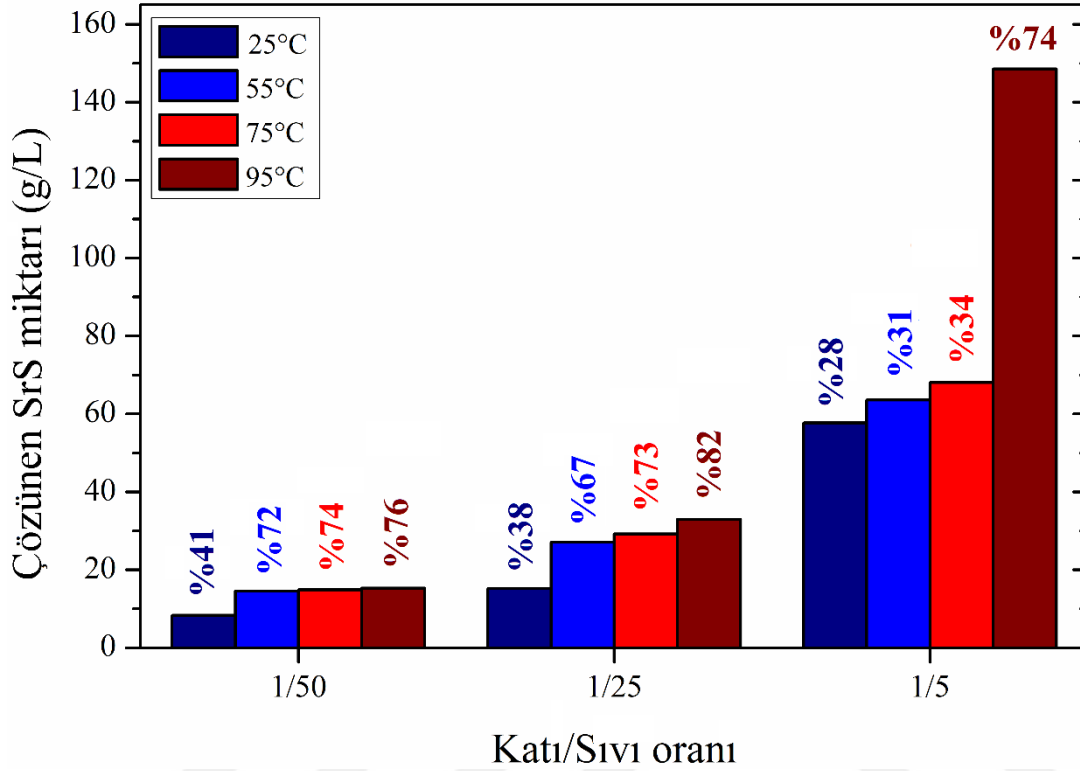
Redüksiyon ürünündeki SrS, katı halde suda çözünerek, stronsiyum hidroksite ($\text{Sr}(\text{OH})_2$) dönüşür (Reaksiyon 4.13). Kuvvetli bir baz olan $\text{Sr}(\text{OH})_2$, çözeltinin pH'ını 13,5'a kadar çıkarabilmektedir (Reaksiyon 4.14). $\text{Sr}(\text{OH})_2$ çözünürlüğü suda 0°C'den 100°C'ye doğru 4 g/l'den 218 g/l'ye kadar çıkmaktadır (Erdemoğlu ve Canbazoğlu, 1998). Ancak sıcaklık ve çözeltideki OH^- konsantrasyonuna yani pH'a bağlı olarak $\text{Sr}(\text{OH})_2$ çökelebilmektedir. Bazik çözeltideki H_2S gazı, suda çözünerek HS^- ve H_3O^+ iyonlarının çözeltiye geçmesini sağlar (Reaksiyon 4.15). Çözeltinin pH'ı düştükçe, H_2S gazının çözeltiden ayrılmasıyla ortamdaki sülfür miktarı azalır. Bazikliğin yüksek olduğu çözeltilerde çalışıldığında ise, HS^- iyonları Sr^+ iyonları tarafından tutularak, $\text{Sr}(\text{HS})_2$ oluşur (Reaksiyon 4.16). SrS'ün toplam çözünme reaksiyonu 4.17'de verilmektedir.



4.1.3.2 SrS çözünürlüğüne etki eden parametreler

Farklı sıcaklık ve katı/sıvı oranıyla yapılan çözümlendirme deneylerinde, 250 mL'lik çözeltiden 90 ve 120. dakikalarda pipet ile 1 mL örnekler alınarak ($\text{Sr}(\text{OH})_2$ oluşumunu engellemek için) hemen 100 mL'ye seyreltilmiştir. Son örnekler ise 150 dakika sonrasında, reaktördeki çözeltinin katı-sıvı ayrımı yapıldıktan sonra elde edilen berrak çözeltiden alınmıştır. Bu sürelerdeki çözeltilerin Sr konsantrasyonları, AAS ile belirlenmiştir. Şekil 4.12'de farklı sıcaklıklardaki deneylerde, katı/sıvı oranının 120. dakikadaki Sr konsantrasyonlarına etkisi gösterilmektedir. Sıcaklığın artmasıyla çözünme reaksiyonları hızlanmaktadır. Bunun sayesinde, özellikle düşük katı/sıvı oranlarında (1/50 ve 1/25), çözünebilir SrS miktarı, oda sıcaklığında % 38 – 41 oranında iken, artan sıcaklıkla % 70'in üzerindeki değerlere çıkmaktadır. Ancak çözeltiye eklenen katı miktarının fazla olduğu durumda (K/S: 1/5), düşük sıcaklıklarda çözünen SrS miktarı artmasına rağmen çözünme oranı % 35'in altında kalmıştır. Fakat 95°C'de yapılan çözündürme deneylerinde, çözünme verimi aniden yükselerek % 74'e

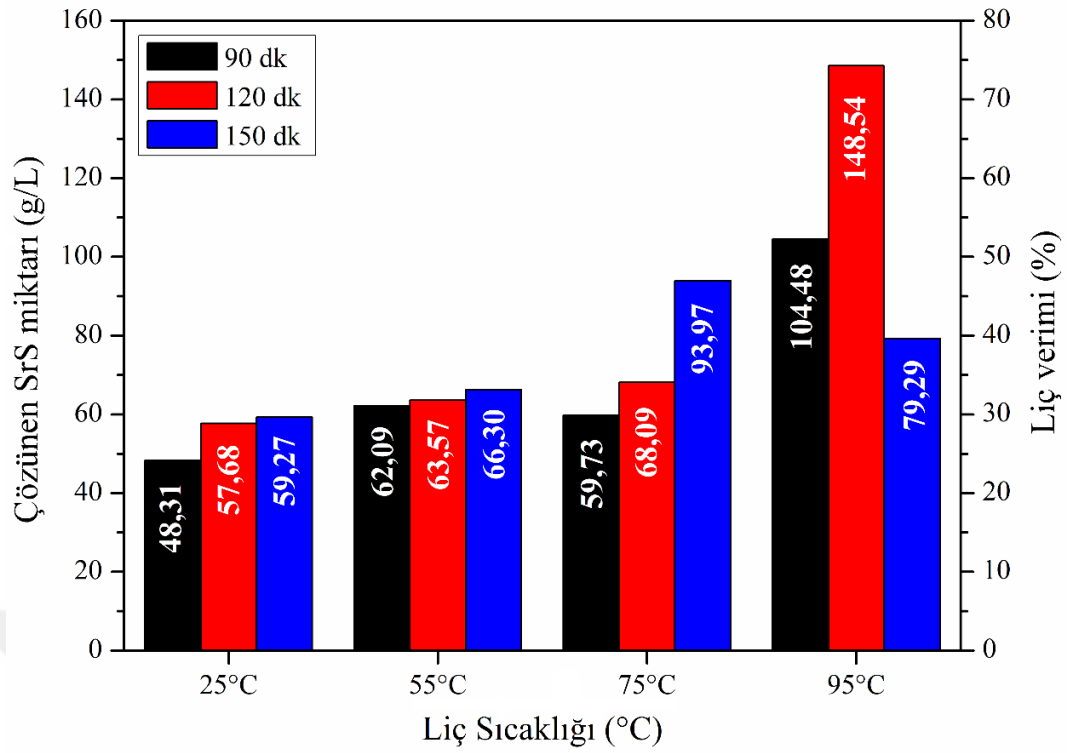
çıkmiştir. Çünkü SrS çözünmesiyle (Reaksiyon 4.13) çözeltideki $\text{Sr}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu artmaktadır. Çözelti sıcaklığının artmasıyla $\text{Sr}(\text{OH})_2$ çözünürlüğü arttığı için, sıcaklık artışı çözünebilen SrS miktarını artırmaktadır.



Şekil 4.12 : Farklı sıcaklıklarda katı/sıvı oranının SrS çözünürlüğüne etkisi (t:120 dk).

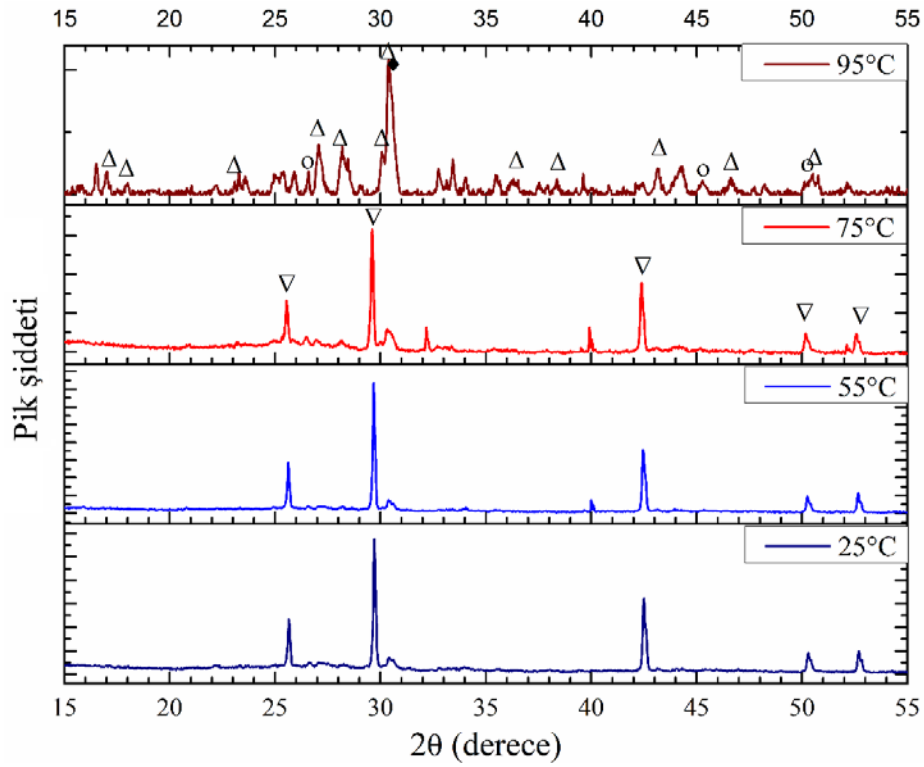
Düşük katı/sıvı oranlarında (1/50 – 1/25), çözeltideki Sr konsantrasyonlarının düşük olması sebebiyle SrS çözünürlüğüne sıcaklığın ve sürenin etkileri kısıtlı olmuştur. Ancak K/S oranının yüksek olduğu deneylerde, çözeltideki $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 'in doygunluk noktasına yaklaşıldığından, sıcaklığın artmasıyla çözünebilen SrS miktarı artış göstermektedir.

Şekil 4.13'te, 1/5 K/S oranıyla farklı sürelerde (90 – 150 dk) ve sıcaklıklarda (25 – 95°C) yapılan SrS çözündürme deneylerinin sonuçları verilmektedir. Çözeltilerden alınan numunelerden yola çıkılarak hesaplanan Sr konsantrasyonları, 25 ve 55°C'de süreye ve sıcaklığa bağlı olarak oldukça yavaş artmaktadır. Liç süresinin 90 dakikadan 150 dakikaya ilerlemesi, 25°C'deki çözeltide Sr konsantrasyonunu 48,31 g/L'den 59,27 g/L'ye çıkarabilmektedir. Çözünebilen SrS oranı açısından bakıldığında, çözünme verimini % 24,16'dan % 29,64'e çıkarmaktadır. Sıcaklığın 55°C'ye çıkarılması, liç verimini 150 dakika sonunda ancak % 33,15'e çıkarabilmektedir.



Şekil 4.13 : Farklı sürelerde SrS çözünürlüğüne sıcaklığın etkisi (K/S:1/5).

Siyah külün suda çözünmesi sonunda elde edilen liç atıklarının XRD eğrileri Şekil 4.14'te gösterilmektedir.



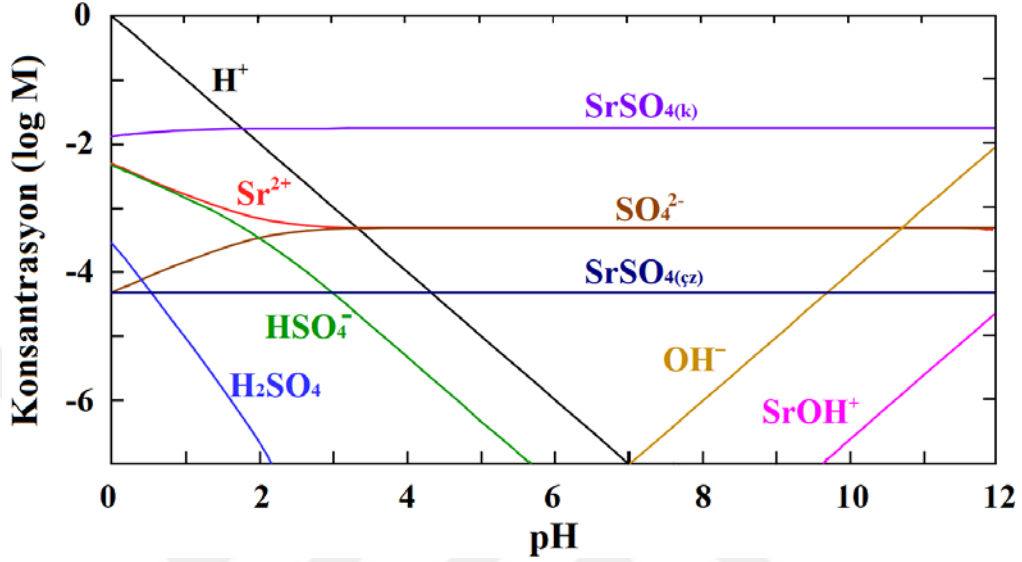
Şekil 4.14 : Liç atıklarının XRD eğrileri (K/S: 1/5)
(∇: SrS, Δ: Sr(OH)₂, o: SiO₂, ♦: SrSO₄).

Çözelti sıcaklığı 75°C iken yapılan çalışmalarda, liç süresinin 90 dakikadan 150 dakikaya ilerlemesi, çözünebilir SrS miktarını 59,73 g/L (% 29,82)'den 93,97 g/L (% 47,99)'ye çıkarmaktadır. Yüksek sıcaklıkta (95°C) çözünen SrS miktarı, hızlıca yükselerek malzemenin % 52,24'ü 90 dakikada, % 74,27'si 120 dakikada çözünebilmektedir. Sürenin artmasıyla, 95°C'de SrS çözünürlüğünü hızlıca arttırmasına rağmen, 150. dk verisinde aşırı düşüş görülmektedir. Çünkü son örnekler (150 dk) çözelti filtre edildikten sonra alındığı için, filtrasyon sırasında çözeltinin sıcaklığı düştüğünden, Sr(OH)₂ çözünürlüğü azalmıştır. Bu sebeple çözünen SrS'ün bir kısmı Sr(OH)₂ şeklinde kristalleşerek filtre kâğıdının üzerinde katı fazda kalmıştır. Şekil 4.14'teki XRD eğrilerinde, 95°C'de elde edilen liç atığında, SrS pikleri tamamen kaybolmakta ancak Sr(OH)₂'ye ait pikler belirmektedir.

4.2 Klorür Çözeltilerinde Selestitin Liçi

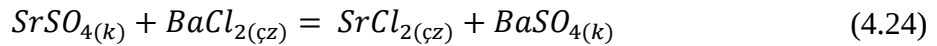
Selestit konsantrasyonunun klorürlü ortamda liçi için selestit, 250 mL stokiometrik miktardaki BaCl₂ ile hazırlanan klorür çözeltisinde, 25 – 85 °C arası sıcaklıklarda farklı konsantrasyonlarda çözümlendirilmiştir. Katı/sıvı oranı 1/300 – 3/300 arasında değişen çalışmalarda kullanılan selestit konsantrasyonu, halkalı öğütücüde öğütülerek < 45 µm tane boyutuna elenmiştir. Klor konsantrasyonunun selestit çözünürlüğüne etkisini incelemek için, HCl 0 – 1 M, NaCl ise 0,5 – 1,5 M arası konsantrasyonlarda kullanılmıştır. Her bir çalışmada 30 dk aralıklarla çözeltilerden 1 mL örnek alınarak, AAS ile Sr konsantrasyonu belirlenmiştir.

SrSO₄ saf suda çözünürken çözeltinin pH'ına bağlı olarak SrSO_{4(cz)}, Sr²⁺, SO₄⁻, HSO₄⁻ ve H₂SO₄ açığa çıkar. Şekil 4.15'te oda sıcaklığında saf suya 3,32 g/L SrSO₄ eklendiğinde, çözeltideki iyonların pH'a bağlı olarak konsantrasyonları verilmektedir. Katı SrSO₄'ın yalnızca küçük bir bölümü ($K_{SrSO_4} = 10^{-6,62}$) çözünebilmektedir (Reaksiyon 4.18), dolayısıyla SrSO_{4(k)} çözünmeden varlığını sürdürmektedir. Çözünme sonucunda açığa çıkan Sr²⁺ ve SO₄⁻ iyonları, reaksiyon 4.19'a göre birleşerek SrSO_{4(cz)}'ı oluşturmaktadır. Asidik çözeltilerde (pH < 7) çözeltideki SO₄⁻ iyonları, proton (H⁺) alarak HSO₄⁻ iyonlarına dönüşmektedir. Yüksek asitli çözeltilerde (pH < 2) H₂SO₄ oluşumu, (4.20) ve (4.18) nolu reaksiyonların sağa doğru ilerlemesini sağlayarak SrSO_{4(k)} çözünürlüğünü arttırmaktadır (Reaksiyon 4.21).

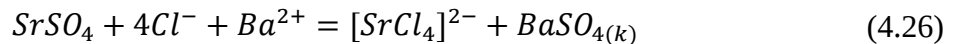
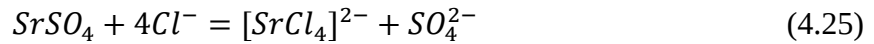


Şekil 4.15 : Saf suda selestitin çözünürlüğü (MEDUSA).

Çözeltideki SO_4^{2-} iyonlarının konsantrasyonunun azalması, $SrSO_{4(k)}$ 'in çözünürlüğünü arttırabilmektedir. $BaSO_4$ 'ın ($K_{\zeta z BaSO_4} = 10^{-9.96}$) çözünürlüğü, $SrSO_4$ 'a göre çok daha düşüktür. Çözeltiye eklenen $BaCl_2$ hızlıca çözünerek Ba^{2+} ve Cl^- iyonlarına ayrılmaktadır (Reaksiyon 4.22). Çözeltideki Ba^{2+} ve SO_4^{2-} iyonları, $BaSO_4$ şeklinde çökerek (Reaksiyon 4.23) Cl^- iyonlarını Sr^{2+} iyonlarıyla bırakmaktadır. Sistemdeki toplam reaksiyon 4.24'teki gibi değerlendirilebilir.

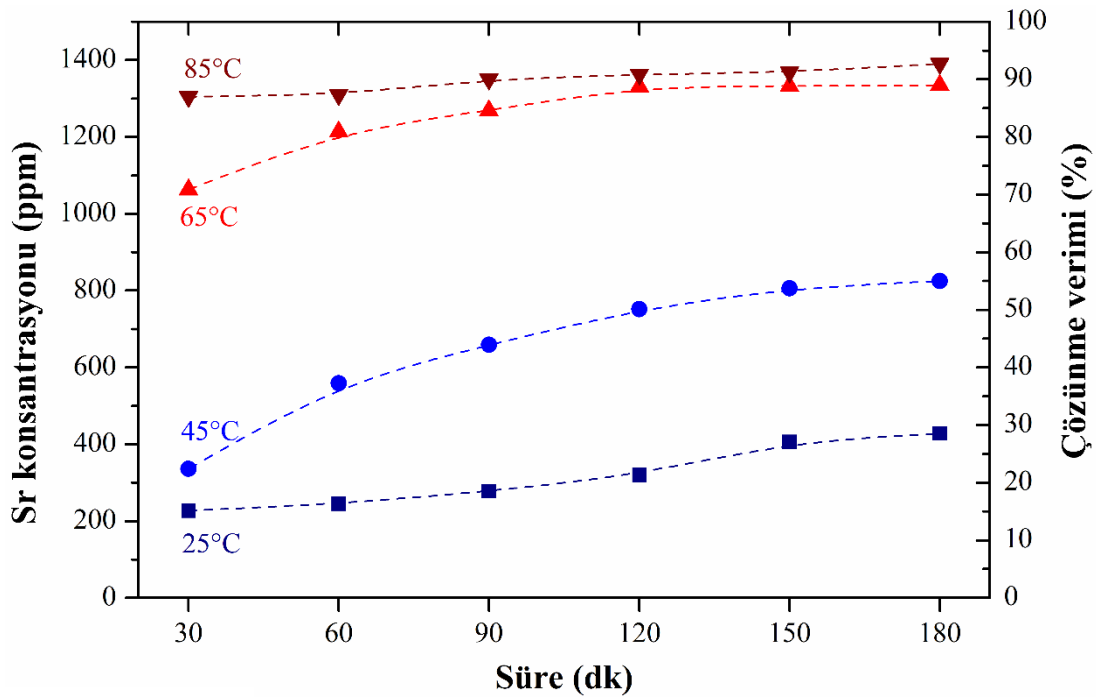


$NaCl$ ve HCl ile hazırlanan yoğun klorürlü ortamdaki $SrSO_4$, Cl^- iyonlarının stronsiyum tetraklorür ($[SrCl_4]^{2-}$) kompleks bileşikler oluşturması sayesinde çözünmektedir (Reaksiyon 4.25). Asidik çözeltideki Ba^{2+} iyonları sayesinde $BaSO_4$ hızlıca çökelmektedir (Reaksiyon 4.26).



4.2.1 Sıcaklığın SrSO_4 çözünürlüğüne etkisi

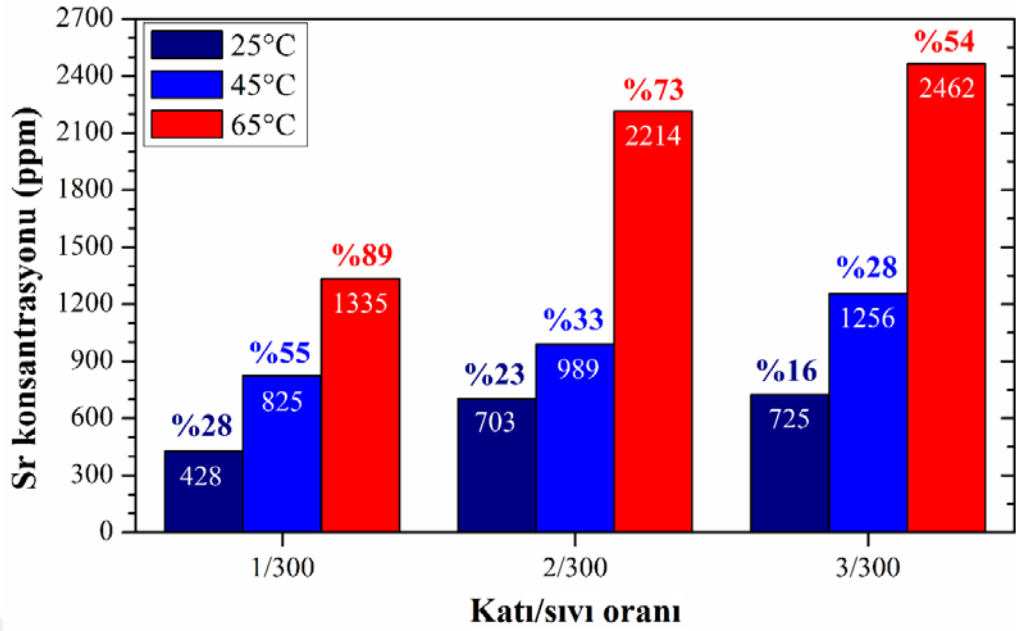
Selestitin saf sudaki çözünürlüğü, sıcaklık artışıyla düşüş göstermesine rağmen, alkali tuz çözeltilerinde artmaktadır (Monnin, 1999). Klorürlü çözeltilerin sıcaklığının artması, çözünebilir selestit miktarını arttırmaktadır. Özellikle 45°C 'den yüksek sıcaklıklarda (65°C ve 85°C 'de) çözeltideki Sr konsantrasyonu, 1300 ppm'in üzerine çıkmaktadır. Düşük liç sıcaklıklarında çözeltiye geçen Sr miktarı, sürenin ilerlemesiyle artmaya devam etmektedir. Ancak 85°C 'de 30. dakikada selestitin % 87'si çözünmektedir. Devam eden sürelerde Sr konsantrasyonundaki artış yavaşlayarak, 180 dakika sonunda 1391 ppm'e (% 92,7) ancak ulaşabilmektedir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16 : Farklı sıcaklıklarda çözünmüş Sr miktarı (0,5 M HCl, 1 M NaCl, 1/300).

4.2.2 Katı/sıvı oranının SrSO_4 çözünürlüğüne etkisi

Farklı katı/sıvı oranlarında çözeltiye eklenen selestit miktarına bağlı olarak eklenecek stokiometrik BaCl_2 miktarı, reaksiyon 4.24'teki toplam reaksiyona göre hesaplanmıştır. Katı/sıvı oranı 1/300 olan deneylerde, 0,83 g selestitin % 95,5'ine tekabül eden SrSO_4 'ın karşılığı olarak, 0,9 g BaCl_2 250 mL çözeltiye eklenmiştir. Artan K/S oranıyla, BaCl_2 miktarı gereken oranda artırılarak çözelti hazırlanmıştır. Katı/sıvı oranının selestit çözünürlüğüne etkisi, Şekil 4.17'deki grafikte incelenmektedir.



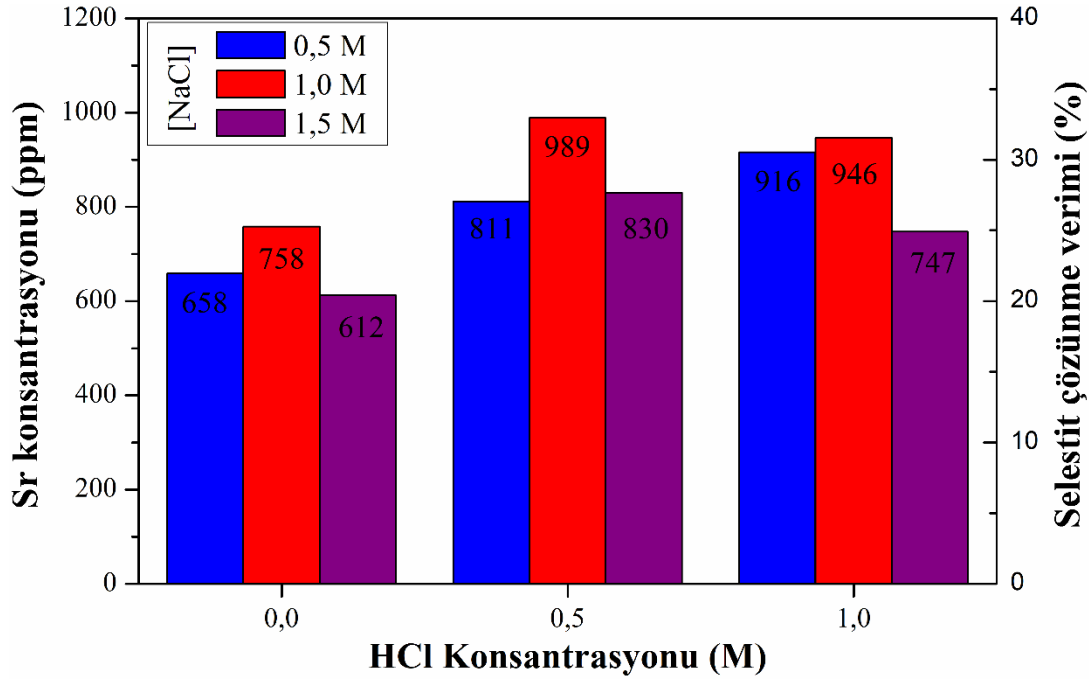
Şekil 4.17 : Farklı katı/sıvı oranında çözünen Sr miktarı (0,5 M HCl, 1 M NaCl).

Şekil 4.17’de farklı K/S oranlarında 180 dk sonunda elde edilen Sr konsantrasyonları ve selestitin çözünme verimleri görülmektedir. K/S oranının artmasıyla, çözeltiliye geçen Sr miktarı artmasına rağmen, selestitin çözünme verimi azalmaktadır. Çözelti içindeki selestit partikülleri, çözündükçe küçülmekte ve dolayısıyla da çözünme reaksiyonun gerçekleştiği yüzeylerin alanlarının toplamı küçülmektedir. Böylece çözünme reaksiyonu yavaşlamaktadır. Bunun yanı sıra, liç işlemi boyunca çökelen BaSO_4 selestit tanelerinin yüzeyinde katılaşarak çözeltili ile temasını engellemektedir. Bu sebeple konsantrasyon yoğunluğunun daha fazla olduğu (yüksek K/S oranı) deneylerde verim azalmaktadır.

4.2.3 NaCl konsantrasyonunun SrSO_4 çözünürlüğüne etkisi

Sulu çözeltilerde selestitin çözünürlüğü, iyonik şiddetin veya tuz konsantrasyonun yükselmesiyle artmaktadır. Ancak bu artış belirli bir konsantrasyon değerine (limit) kadar olmaktadır (Risthaus ve diğ., 2001). Şekil 4.18’de değişen NaCl ve HCl konsantrasyonları için, çözeltildeki Sr konsantrasyonu ve çözünme verimleri gösterilmektedir. NaCl konsantrasyonu 0,5 M’den 1 M’a arttırıldığında çözünme oranı artmakta, ancak NaCl konsantrasyonu 1,5 M’a ulaştığında çözünme tekrar azalmaktadır. Özellikle 1 M HCl konsantrasyonunda, NaCl konsantrasyonunun limit değeri aşması, selestit çözünürlüğünü aşırı derecede düşürmektedir. Çözeltildeki NaCl’ün yanı sıra eklenen HCl de klor konsantrasyonunu ve aynı zamanda iyonik

şiddeti de arttırmaktadır. Bu nedenle, yüksek asit kullanımı da klor konsantrasyonunun limit değere daha kolay ulaşmasına sebep olarak tuz kullanımını kısıtlamaktadır.



Şekil 4.18 : Farklı klor konsantrasyonlarında çözünen Sr miktarı (45°C, 2/300 K/S).

4.2.4 HCl konsantrasyonunun SrSO₄ çözünürlüğüne etkisi

Liç çözeltilerinde NaCl ile birlikte eklenen HCl, klor konsantrasyonunu artırarak iyonik şiddetin artmasına yardımcı olmaktadır. Fakat asıl önemli etkisi, çözelti pH'ını düşürmesidir. Liç çözeltisinin pH'ı, HCl (0,5 ve 1 M) ilavesiyle yaklaşık pH = 1 seviyesine inmektedir. Çözeltiye asit ilavesi, selestit içindeki demir ve kalsit gibi empüritelerin çözünerek, çözelti ile SrSO₄'ın temas yüzeyini genişletmektedir. Ayrıca HCl ilavesiyle artan H⁺ iyonları, reaksiyon 4.20 uyarınca çözeltideki SO₄⁻ iyonlarını tutarak, SrSO₄'ın çözünme reaksiyonunu ilerletmektedir (Reaksiyon 4.18). Şekil 4.18'de görüldüğü gibi asit kullanılmayan deneylerde, çözeltiye geçen Sr konsantrasyonu maksimum 758 ppm seviyesinde kalmaktadır. Asit konsantrasyonunun 0,5 M'a çıkarılması (1 M NaCl), Sr konsantrasyonunu artırarak 989 ppm seviyesine çıkarmaktadır. Ancak HCl ve NaCl'ün fazla kullanımı, klorür konsantrasyonunu çok yükseltmesi sebebiyle iyonik şiddet limiti aşılmaktadır. En yüksek çözünme verimi, 0,5 M HCl ve 1 M NaCl ile hazırlanan çözeltilerde elde edilmektedir. Bu değerlerden daha fazla klor konsantrasyonu, selestit çözünürlüğünü olumsuz yönde etkilemektedir.

5. STRONSIYUM KARBONATIN ÇÖKTÜRÜLMESİ

Selestit cevherinden master alaşım üretimine giden yolda ilk aşama olan SrCO_3 'ın üretimine yönelik çalışmalar, bu bölümde incelenmektedir. Hem siyah kül yöntemiyle elde edilen SrS çözeltilerinin hem de selestit konsantrasyonunun direkt dönüşüm yöntemiyle karbonatlanmasıyla SrCO_3 çöktürülmüştür. Öncelikle önceki aşamada elde edilen SrS ve SrCl_2 çözeltilerinden, sodyum karbonat ve amonyum karbonat çözeltileri kullanılarak çöktürme çalışmaları yapılmıştır. Selestit cevherinin direkt dönüşüm metoduyla çöktürülmesi gezegen tip bilyalı öğütücüde mekno-kimyasal dönüşüm ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen SrCO_3 'ın kalsinasyon özellikleri incelenmiştir.

5.1 SrS Çözeltisinden SrCO_3 Çöktürme

Siyah kül yöntemiyle elde edilen SrS çözeltileri, toplanarak 19 L stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltiye HCl ve saf su eklenerek, Sr konsantrasyonu 0,25 M ve pH değeri 11 olacak şekilde ayarlanmıştır. Stok çözelti oda sıcaklığında hava ile teması engellenerek saklanmıştır. Böylelikle SrCO_3 çöktürme çalışmalarında özdeş çözeltiler kullanılmıştır. Karbonatlayıcılar (sodyum karbonat ve amonyum karbonat) farklı konsantrasyonlarda stok çözeltiler halinde hazırlanarak kullanılmıştır.

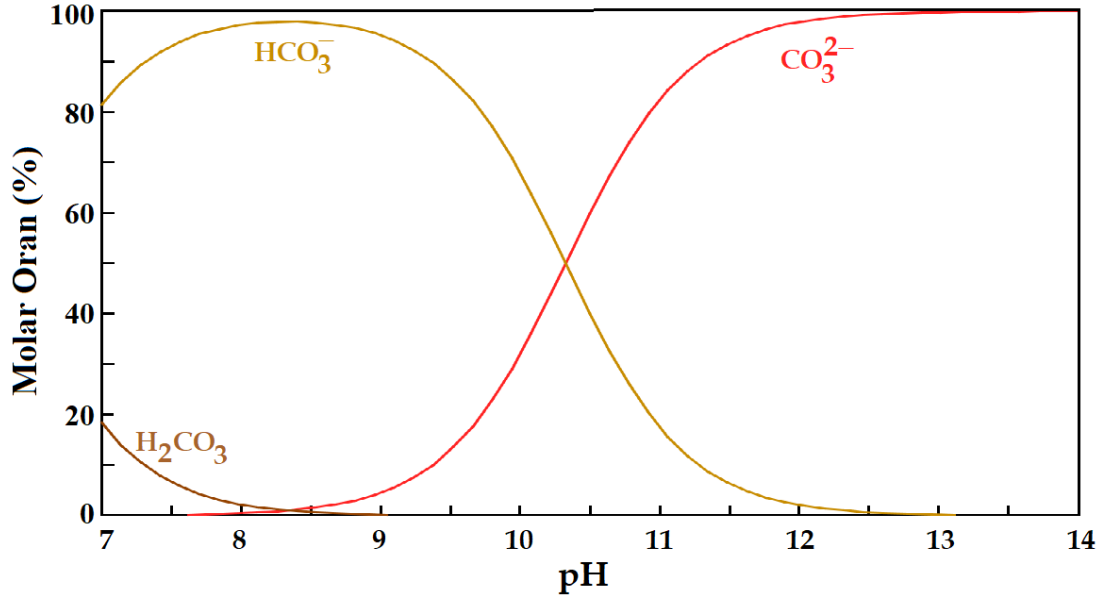
5.1.1 Sodyum karbonat ile çöktürme

Na_2CO_3 suda çözündüğünde, karbonat iyonunun (CO_3^{2-}) bir kısmı polibazik asit (H_2CO_3) ve bikarbonata (HCO_3^-) dönüşür (Reaksiyon 5.1 ve 5.2).



Toplam karbonat konsantrasyonu değişse bile, polibazik asit, karbonat ve bikarbonat iyonlarının mol fraksiyonları sabit pH'da değişmemektedir. Fakat dengede CO_3^{2-} , H_2CO_3 ve HCO_3^- iyonlarının molar oranları, çözeltinin pH'ına bağlıdır (Şekil 5.1).

Çözelti pH'ının 11 olduğu durumda çözeltideki toplam karbonat konsantrasyonunun % 80'ini CO_3^{2-} iyonu oluşturmaktadır. Geri kalan kısmını ise HCO_3^- ve göz ardı edilebilecek oranda H_2CO_3 oluşturmaktadır.



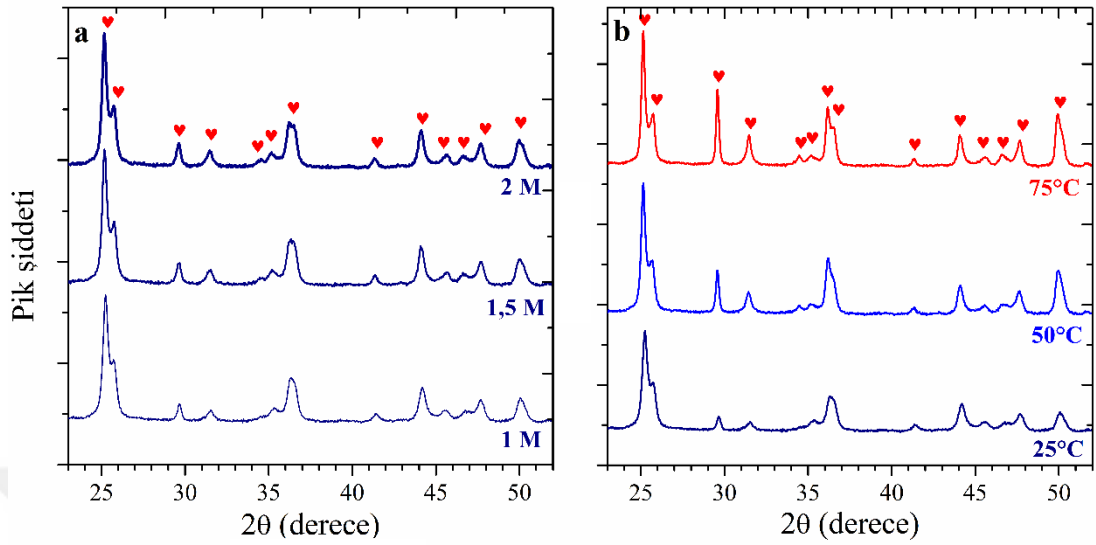
Şekil 5.1 : Karbonat iyonlarının 25°C'de pH'a bağlı molar oranları (MEDUSA).

Sodyum karbonat ile yapılan çöktürme deneyleri, 400 mL SrS çözeltisine 100 mL Na_2CO_3 çözeltisinin eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Karbonat çözeltisi SrS çözeltisine ilave edilirken, SrCO_3 partiküllerinin hızlıca çökeldiği görülmüştür. Karbonatlama reaksiyonu saniyeler içinde tamamlanarak çözeltideki stronsiyum, % 99'un üzerinde verimle çöktürülmüştür. Çözeltideki Sr^{2+} ve CO_3^{2-} iyonları, reaksiyon 5.3'e göre SrCO_3 partiküllerin oluşmasını sağlamaktadır.



Farklı sıcaklık ve Na_2CO_3 konsantrasyonlarında yapılan çöktürmelerde, reaksiyon süresi değişmediği gibi çöktürülen SrCO_3 miktarı da yakın değerlerde olmaktadır. Çöktürülen karbonatların kristalografik incelemeleri XRD ile yapılmıştır (Şekil 5.2). Şekil 5.2a ve b'de verilen eğrilerde tüm pikler, SrCO_3 'a ait olup herhangi bir empüriteye ait pik görülmemektedir. Pik şiddetleri oda sıcaklığında yapılan deneylerde herhangi bir farklılık görülmemektedir. Ancak sabit Na_2CO_3 konsantrasyonunda farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin sonuçlarında, sıcaklık arttıkça pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Çöktürme sıcaklığının artmasının, elde

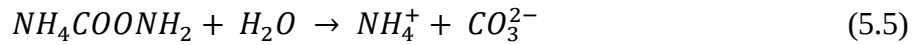
edilen malzemenin kristallik derecesini arttırdığı, piklerin şiddetindeki artıştan anlaşılmaktadır.



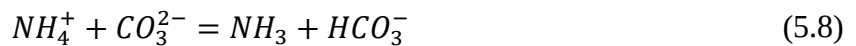
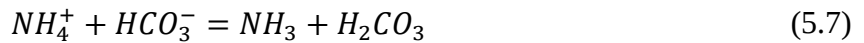
Şekil 5.2 : Na₂CO₃ ile çöktürülen SrCO₃ XRD analizleri, (♥: SrCO₃); **a:** oda sıcaklığında farklı Na₂CO₃ konsantrasyonları, **b:** farklı sıcaklıklarda 1,5 M Na₂CO₃.

5.1.2 Amonyum karbonat ile çöktürme

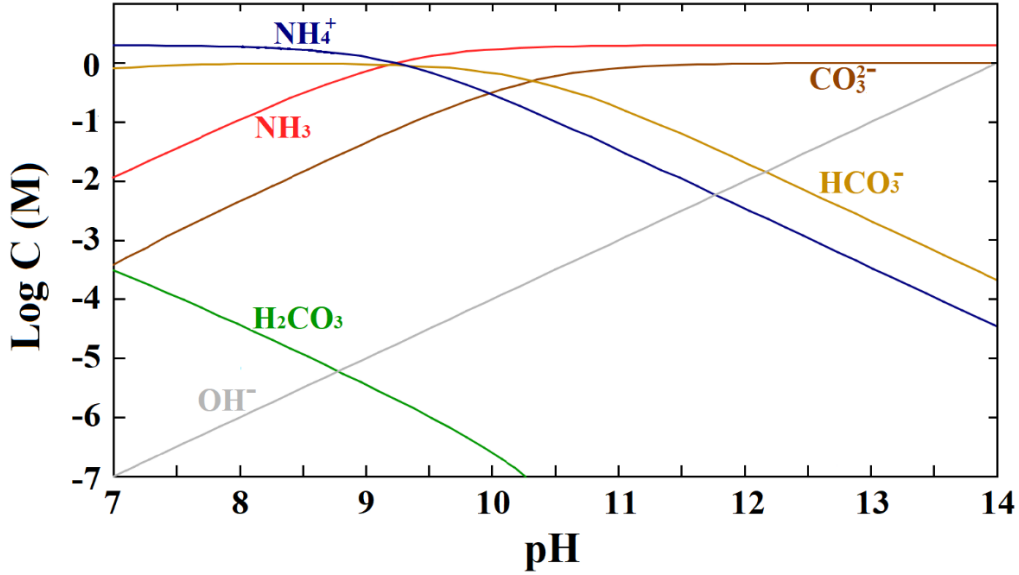
SrCO₃ çöktürmek için kullanılan amonyum karbonat ((NH₄)₂CO₃), eşit miktarda (mol olarak) NH₄HCO₃ ve NH₄COONH₂'ın karışımı şeklinde tedarik edilmiştir. Bir mol amonyum karbonat, suda çözündüğünde çözeltiye bir mol reaktif karbonat iyonu vermektedir. NH₄HCO₃ (Reaksiyon 5.4) ve NH₄COONH₂'ın (Reaksiyon 5.5) suda çözünmesiyle CO₃²⁻, HCO₃⁻ ve NH₄⁺ açığa çıkar.



NH₄⁺ iyonlarının dissosiasyonu (Reaksiyon 5.6) ile açığa çıkan H⁺ iyonları, CO₃²⁻ ve HCO₃⁻ tarafından tüketilmektedir (Reaksiyon 5.1 ve 5.2). Bu reaksiyonların yanı sıra çözeltideki karbonat ve amonyak dengesi (5.7) ve (5.8) nolu reaksiyonlar ile sağlanmaktadır.



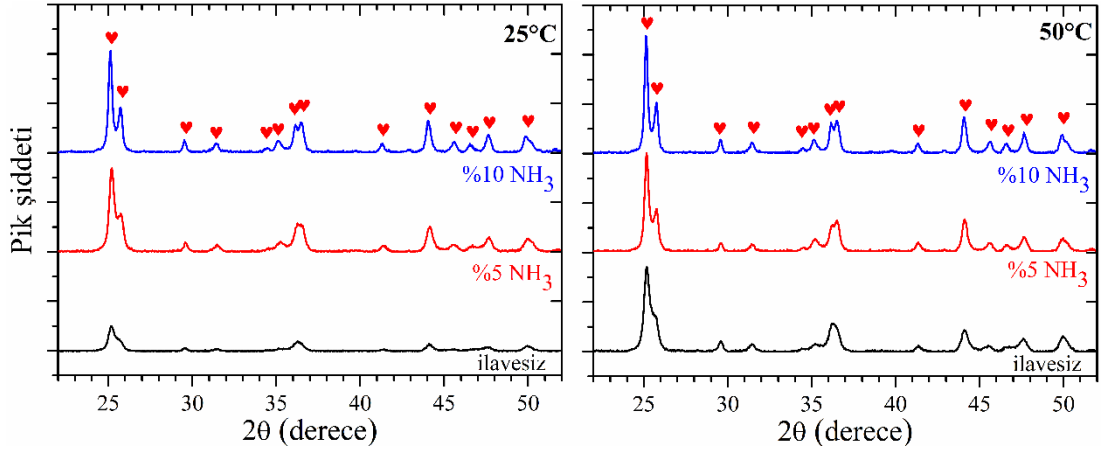
Oda sıcaklığında 1 mol amonyum karbonatın 1 L saf suda çözünmesiyle, çözeltideki iyonların pH'a göre değişimi Şekil 5.3'te gösterilmektedir. Deneysel çalışmalarda yüksek pH'lı (> 11) çözeltilerde çalışıldığı için kullanılan amonyum karbonatın çözünmesiyle (5.7) ve (5.8) nolu reaksiyonların sola doğru ilerlediği ve bunun sonucunda CO_3^{2-} iyonlarının baskın olduğu görülmektedir.



Şekil 5.3 : Amonyum karbonat çözeltisindeki iyon konsantrasyonları (MEDUSA).

Amonyum karbonatla SrS çözeltisinden SrCO_3 çöktürmek için yapılan deneyler, 300 mL SrS (0,25 M) çözeltisine 130 mL amonyum karbonat (1 M) çözeltisi eklenerek, 25 ve 50°C sıcaklıklarda yapılmıştır. Çözeltinin pH değerini sabitlemek ve CO_3^{2-} konsantrasyonunu yüksek tutmak için karbonat çözeltisinin % 5'i ve % 10'u kadar amonyak ilave edilmiştir. Tüm deneylerde çözelti hacmi saf su ile 500 mL'ye tamamlanmıştır. SrS çözeltisi ile karbonat çözeltisinin karıştırılmasıyla SrCO_3 partikülleri hızlıca çökelmeye başlamıştır. Çözeltideki stronsiyumun tamamı kısa sürede (< 5 dk) çökelmiştir. Çökelen SrCO_3 tozlarının filtrasyonu sonrasında çözeltide AAS sonuçlarına göre 15 ppm'den daha az Sr kalmaktadır.

Yıkayıp kurutulmuş SrCO_3 tozlarının içeriği XRD analizi ile tespit edilmiştir (Şekil 5.4). Çökelen örneklerde, SrCO_3 haricinde herhangi bir empüriteye ait pike rastlanmamaktadır. Oda sıcaklığında, sadece amonyum karbonat çözeltisi ile yapılan çökeltme sonucunda elde edilen tozların pik şiddetleri oldukça düşük kalmaktadır. Amonyak ilavesi, çökelen tozların kristallik derecesini artırarak, pik şiddetlerinin yükselmesini sağlamaktadır. Ayrıca çözelti sıcaklığının artması da amonyak miktarındaki artışla benzer etki göstererek, kristallik derecesini arttırmaktadır.



Şekil 5.4 : Amonyum karbonat ile çöktürülen tozların XRD analizleri (♥: SrCO₃).

5.2 Asidik Klorürlü Çözeltiden SrCO₃ Çöktürme

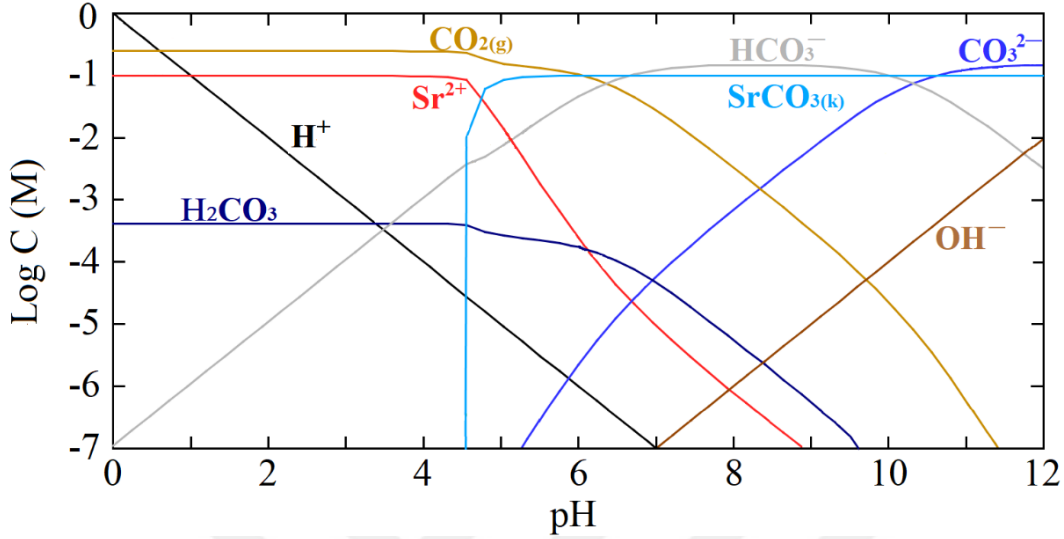
Asidik klorürlü çözeltilerde selestitin çözömlendirilmesiyle elde edilen çözeltiler, toplanarak 5 L stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltide kalan baryum, H₂SO₄ eklenerek BaSO₄ şeklinde çöktürölmüştür. Baryumdan temizlenen çözeltinin Sr konsantrasyonu 7,25 g/L olarak AAS ile belirlenmiştir. Stok çözeltiden alınan 250 mL çözeltiye, 250 mL Na₂CO₃ (0,25 M) çözeltisi yavaş yavaş eklenerek önce çözeltinin pH değeri yükseltildi ve daha sonra SrCO₃ çöktürölmüştür.

Çalışılan çözeltiler, yüksek asit konsantrasyonu sebebiyle çok düşük (~ 1) pH değerindedir. Düşük pH'larda SrCO₃ çöktürmek mümkün değildir. Bu sebeple çözelti pH'ı öncelikle yükseltilmelidir. Eklenen Na₂CO₃ çözeltisindeki CO₃²⁻ iyonları, asidik çözeltideki H⁺ iyonlarını tüketerek, çözeltinin pH'ını yükseltmektedir (Reaksiyon 5.9). Bu reaksiyon ile yükseltgenen karbonat iyonları, CO₂ gazı olarak çözeltiden uzaklaşmaktadır. Böylece çözeltinin pH'ı yükselmektedir.



Stronsiyum ve karbonat iyonlarının çözelti pH'ına göre değişimi Şekil 5.5'te verilmektedir. Düşük pH'larda karbonat iyonlarının tamamına yakını, karbondioksit (CO₂) gazı olarak çözeltiden ayrılmaktadır. Yüksek asitli çözeltilerdeki stronsiyumun tamamı, Sr²⁺ iyonu şeklinde bulunmaktadır. Asitlik derecesinin azalmasıyla 5.9 nolu reaksiyon yavaşlayarak karbonat iyonlarının çözeltideki miktarı artmaya başlar. Çözeltinin pH değeri yaklaşık 5'in üzerine çıktığında SrCO₃ kararlı hale geçerek çökler. Deneyisel çalışmalarda eklenen Na₂CO₃ (0,25 M) çözeltisi miktarı yaklaşık

150 mL'yi geçtiğinde, çökelen SrCO_3 partikülleri stabil kalmaktadır ve gaz çıkışı durmaktadır. Bu noktadan sonra eklenen Na_2CO_3 çözeltisi, çözeltideki Sr^{2+} iyonlarının çökmesini sağlamaktadır.

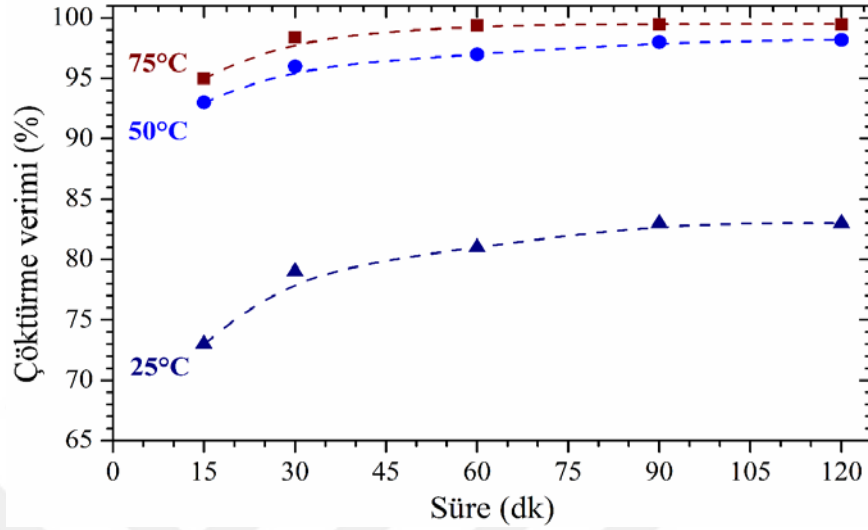


Şekil 5.5 : Çözelti pH'ına bağlı olarak karbonat ve stronsiyum iyonlarının konsantrasyonları (MEDUSA).

Asidik klorürlü çözeltilerden SrCO_3 çöktürme deneyleri, 3 farklı (25, 50 ve 75°C) sıcaklıkta yapılmıştır. Çift cidarlı reaktörde ısıtılan stronsiyum çözeltisine, aynı sıcaklıktaki Na_2CO_3 çözeltisi, hızlıca ilave edilerek süre tutulmuştur. Her bir sıcaklıktaki deney süresince aralıklarla çözeltilerden 1'er mL örnekler alınarak, Sr konsantrasyonu AAS ile belirlenmiştir. Çözeltide kalan Sr konsantrasyonundan yola çıkarak, çökelen SrCO_3 miktarı hesaplanmıştır (Şekil 5.6). Oda sıcaklığında yapılan çöktürme deneylerinde, karbonat ve asidik çözeltilerin birleştirilmesinden 15 dk sonra, çözeltideki stronsiyumun % 73'ü çökelerек ortamdan uzaklaşmaktadır. Geriye kalan iyonların büyük bir kısmı, 30. dakikada çökelmekte ve çökeltme verimi % 79'a ulaşmaktadır. Ancak bu noktadan sonra çökeltme reaksiyonu oldukça yavaşlamaktadır. İki saat süren çöktürme deneyi sonunda, oda sıcaklığında çökeltme verimi ancak % 83'e ulaşabilmektedir. Çözelti sıcaklığının 50°C'ye yükselmesiyle, 15'inci dakikadaki çökeltme verimi % 93'e kadar artmaktadır. Fakat reaksiyon verimindeki artış, sürenin ilerlemesiyle oldukça yavaşlamaktadır. İki saatlik proses sonucunda çöktürme verimi % 98'e ulaşmaktadır.

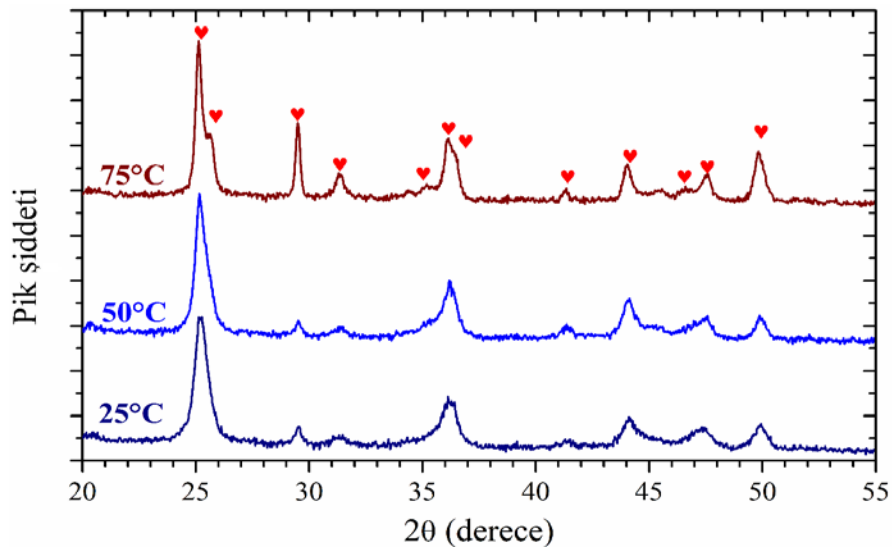
En yüksek sıcaklık olan 75°C'de yapılan çöktürme deneylerinde, çöktürme verimi 15'inci dakikada % 95'e ulaşarak, 90 dk sonunda maksimum değere (% 99,5) ulaşmaktadır. Eğrilerden de anlaşılacağı üzere, oda sıcaklığında çökeltme reaksiyonu

yavaş gerçekleşmekte ve yüksek verim elde etmek zorlaşmaktadır. Ancak reaksiyon sıcaklığının 50°C veya 75°C olması, hem reaksiyon hızını hem de elde edilen verim değerini arttırmaktadır.



Şekil 5.6 : Asidik klorürlü çözeltiden farklı sıcaklıklarda SrCO_3 çöktürme verimi.

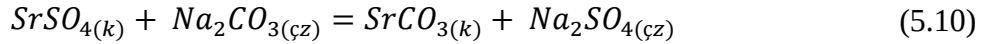
Farklı sıcaklıklarda yapılan çöktürme deneylerinde, 120 dakika sonunda elde edilen tozlar, yıkanıp kurutulduktan sonra XRD ile incelenmiştir (Şekil 5.7). Her üç reaksiyon sıcaklığında da elde edilen tozlarda, yalnızca SrCO_3 pikleri görülmektedir. Herhangi bir empüriteye rastlanmamıştır. Çökelen SrCO_3 tozlarının XRD eğrilerinde, reaksiyon sıcaklığının belirgin bir etkisini olmadığı görülmektedir. Artan sıcaklıkla, elde edilen tozların kristallik derecesi bir miktar artmakta, bunun sonucu olarak da XRD eğrilerindeki pik şiddetlerinde kısmen artış görülmektedir.



Şekil 5.7 : Asidik klorürlü çözeltiden farklı sıcaklıklarda çöktürülen tozların XRD eğrileri (♥: SrCO_3).

5.3 Mekano-kimyasal Dönüşüm

Stronsiyum sülfatın ve stronsiyum karbonatın sudaki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Ancak SrCO_3 'ın (K_ç: $5,6 \times 10^{-10}$), SrSO_4 'a (K_ç: $3,44 \times 10^{-7}$) nazaran daha düşük çözünürlük sabitine sahip olması, karbonatlı çözeltilerde selestitten SrCO_3 üretimine imkân tanımaktadır (Haynes, 2014). Selestit, sodyum karbonat çözeltisi içinde stronsiyum karbonat'a dönüşmektedir (Reaksiyon 5.10).



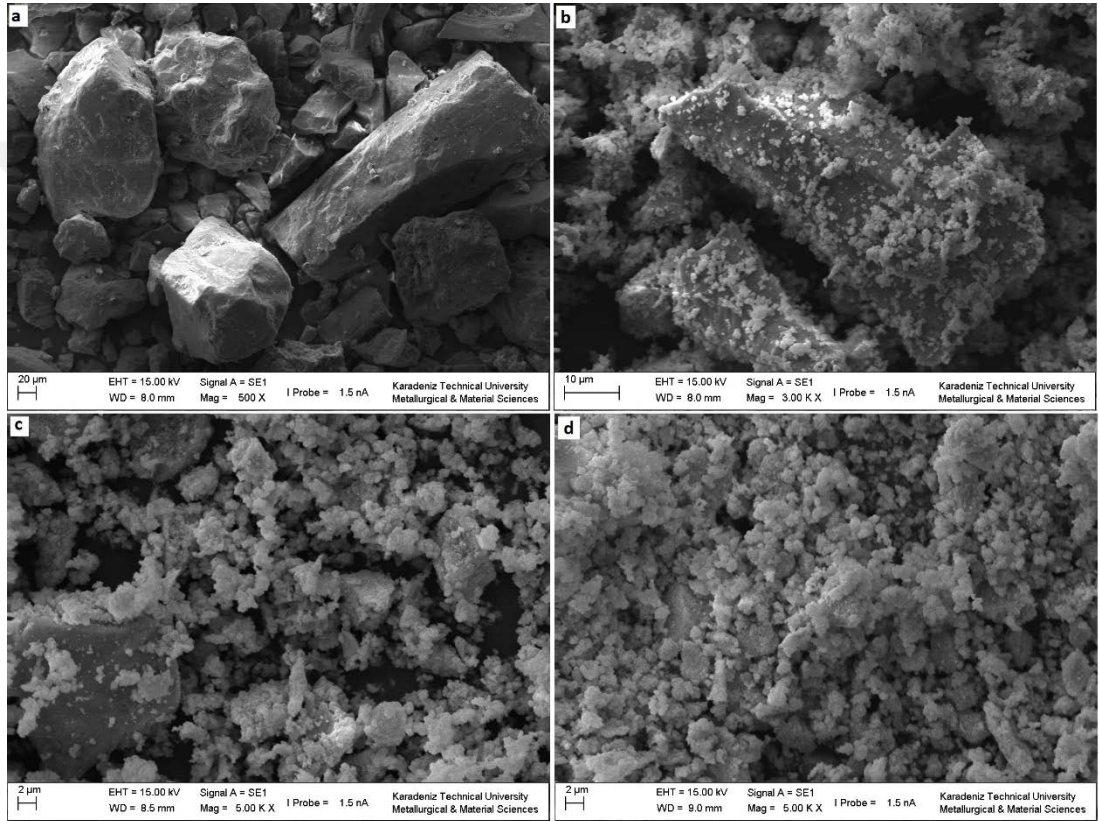
Na_2CO_3 'ın tamamen çözünmesiyle açığa çıkan CO_3^{2-} iyonları, SrSO_4 'ın kısmi çözünmesiyle çözeltilere geçen Sr^{2+} iyonları ile reaksiyona girer ve böylece SrCO_3 katı parçacıkları çökler. Dönüşüm reaksiyonu, selestit parçacıklarının yüzeyinde, CO_3^{2-} iyonlarının gözenekli SrCO_3 tabakasındaki difüzyonu sayesinde devam eder. Geleneksel yöntemlerle sulu karbonat çözeltilerinde selestitin, tamamen veya yüksek oranda SrCO_3 'a dönüşebilmesi için, yüksek sıcaklık ($50 - 75^\circ\text{C}$), aşırı karbonat konsantrasyonu ($2 - 6 \text{ M}$) ve uzun liç sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır (Castillejos ve diğ., 1996; Iwai ve Toguri, 1989). Ancak, mekano-kimyasal süreçler yardımıyla, daha düşük karbonat konsantrasyonları ile daha kısa sürede yüksek dönüşümler elde edilebilmektedir (Balaz, 2003).

Deneyisel çalışmalarda, farklı öğütme süresi, öğütme hızı ve karbonat konsantrasyonunun, mekano-kimyasal dönüşüm verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Öğütme için kullanılan çözelti hacmi, reaksiyon 5.10'a göre 25 g SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüştürülmesini sağlamak için, gereken stokiometrik Na_2CO_3 (1 M) çözeltisinin hacminin hesaplanmasıyla belirlenmiştir. Deneylerin yapıldığı üç farklı konsantrasyon; 1, 1,25 ve 1,5 M, hesaplanan karbonat ihtiyacının katları olacak şekilde belirlenmiştir. Her bir öğütme işlemi, sıcaklık artışından kaçınmak için 5 dakika öğütme ve 2 dakika soğutma döngülerinin tekrarı şeklinde gerçekleştirildi. Sistem sıcaklığının 30°C 'yi aşmadığı tespit edilmiştir. Öğütme işleminden sonra, santrifüj ile katı/sıvı ayrımı yapılmıştır. Reaksiyonlar sonrasında sıvı fazların pH'ı ortalama 11 olarak ölçülmüştür.

5.3.1 Selestitin dönüşüm sürecindeki yapısal değişimi

Mekano-kimyasal dönüşüm sonrasında yıkanmış ve kurutulmuş tozlar, SEM-EDS ile morfolojik olarak analiz edilmiştir (Şekil 5.8). Orijinal selestit mineralinin şekli

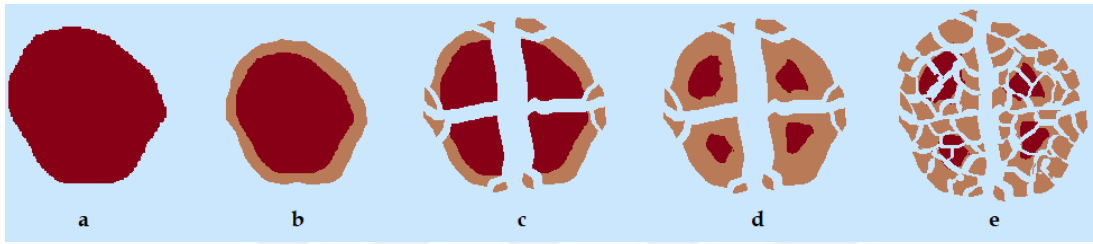
köşelidir (Şekil 5.8a). Ancak öğütme hızı, süre ve karbonat konsantrasyonu arttıkça, keskin köşeli SrSO_4 taneciklerinin hacmi ve sayısı azalmaktadır. Eş zamanlı olarak yeni oluşan ve ufalanan, ince ve yuvarlak SrCO_3 tanecikleri (genellikle görüntülerde daha parlak tanecikler olarak görünür) yaygınlaşmaktadır (Şekil 5.8b - d). Öğütme sayesinde çözelti içindeki selestit parçacıkları ufalanmakta ve böylece reaksiyonun gerçekleştiği yüzey alanı genişlemektedir. Ayrıca, selestit yüzeyinde oluşan SrCO_3 partikülleri, öğütmenin etkisiyle ufalanarak yüzeyden ayrılmaktadır. Böylece reaksiyonun devam etmesi için yeni SrSO_4 yüzeyi açığa çıkmaktadır (Şekil 5.9).



Şekil 5.8 : Selestit ve elde edilen tozların SEM fotoğrafları;
a) orjinal selestit, b) 1 M, 150 rpm, 15 dk, c) 1.25 M, 300 rpm, 30 dk,
d) 1.5 M, 450 rpm, 45 dk.

Selestitin karbonat çözeltilerindeki SrCO_3 'a dönüşümünün, daralan çekirdek modeline uygun olduğu literatürde birçok araştırmacı tarafından belirtilmektedir. (Bingöl ve diğ., 2010; Carrillo ve diğ., 1995; Castillejos ve diğ., 1996; Iwai ve Toguri, 1989; Zorağa ve Kahraman, 2014). Bu modele göre, selestit içindeki SrSO_4 , çözeltideki karbonat iyonları ile reaksiyona girer ve partikül yüzeyinde gözenekli bir SrCO_3 tabakası oluşturur (Şekil 5.9b). Yüzeyde oluşan SrCO_3 tabakası, çekirdek içinde kalan SrSO_4 'ın çözeltideki karbonat iyonlarıyla reaksiyonu devam ettiği sürece büyümeye devam

eder. Prosesin devamındaki (en yavaş) aşama, reaktif CO_3^{2-} iyonlarının, SrSO_4 çekirdeğine ulaşması için SrCO_3 kabuğundan geçmesi ve tersi yönde SO_4^{2-} iyonlarının kabuğu geçerek çözeltiye doğru ilerlemesidir. Bu nedenle, çözeltideki CO_3^{2-} konsantrasyonu çok yüksek olsa bile, dönüşüm reaksiyonu giderek daha zor hale gelmektedir. Mekano-kimyasal dönüşümde, darbenin etkisi ile yeni yüzey açılması, reaksiyonun tekrar hızlanmasını sağlar. Buna ek olarak yüzeyde oluşan SrCO_3 tabakası çarpmalarla ufalanarak dağılır ve incelir (Şekil 5.9c). Dönüşüm reaksiyonu, açılan yeni selestit yüzeylerinde ve incelmış kabukların altında hızla devam eder (Şekil 5.9d). Devam eden çarpmalarla tüm süreç kendini tekrarlar (Şekil 5.9e).



Şekil 5.9 : Selestitin direkt dönüşümü.

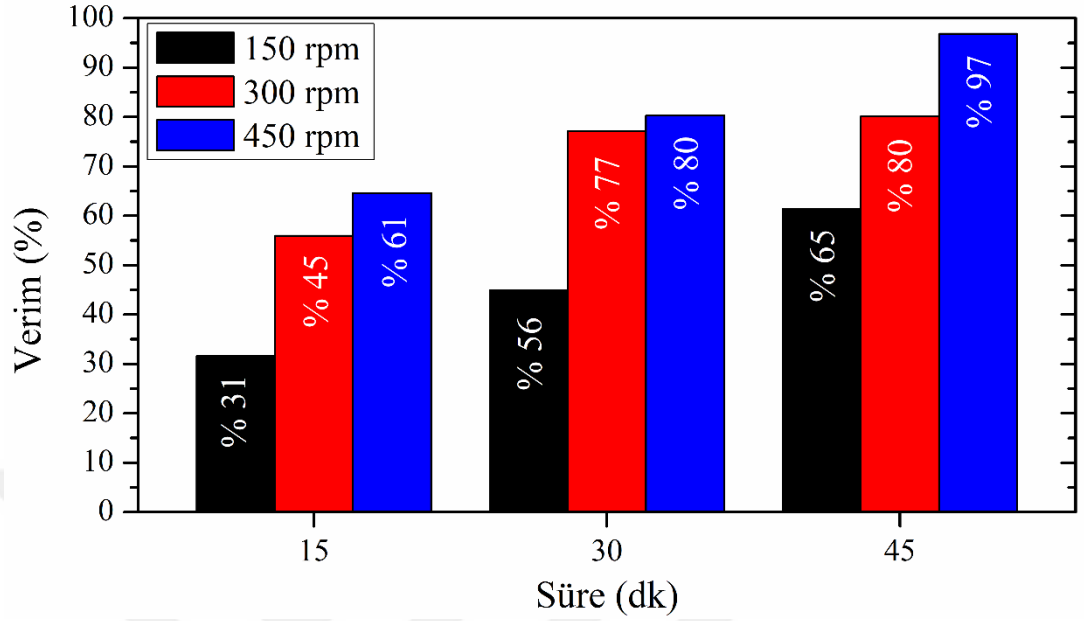
Dönüşüm reaksiyonun gerçekleştiği yüzey alanı SrCO_3 kabuklarının ufalanarak dökülmesi ve incelmesi sayesinde genişler. Bunun sayesinde geleneksel yöntemlerdekine nazaran daha düşük karbonat konsantrasyonlarında çok daha kısa sürelerde dönüşüm tamamlanabilmektedir.

5.3.2 Dönüşüm verimi

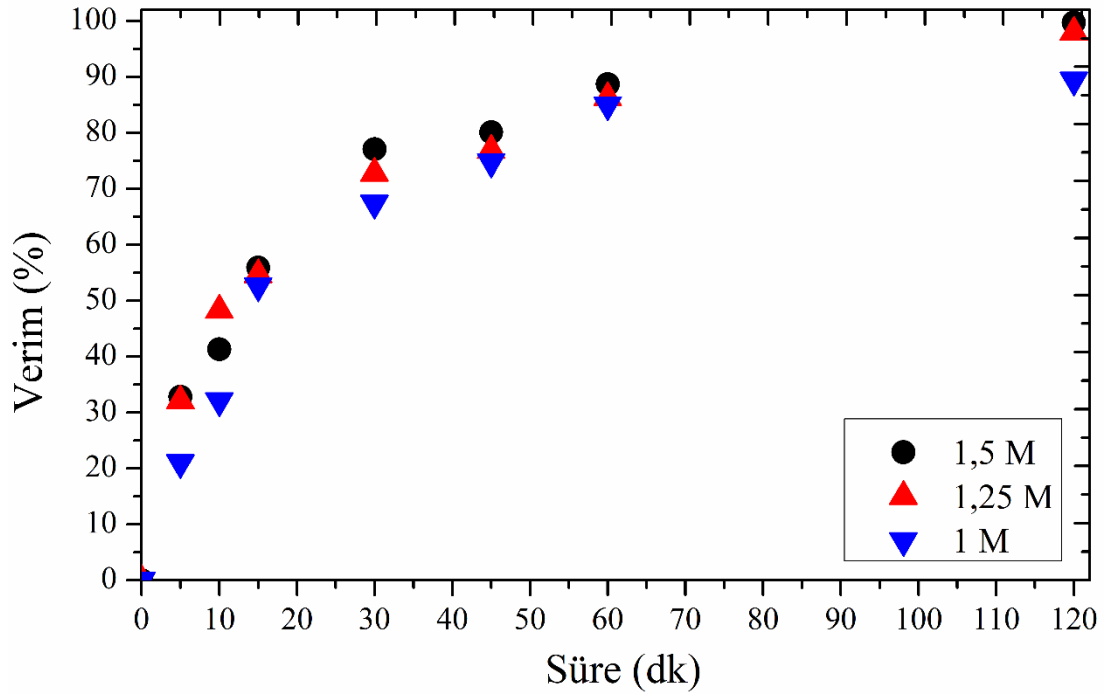
Mekano-kimyasal yöntemle elde edilen tozlardaki SrCO_3 oranı hesaplanarak, selestitin dönüşüm verimi belirlenmiştir. Her bir çalışmadan elde edilen tozlardan alınan 1 g örnek, 100 mL 1 M HCl çözeltisinde çözülerek, AAS ile Sr konsantrasyonu ölçülmüştür. Elde edilen Sr konsantrasyonundan SrCO_3 oranı hesaplanarak dönüşüm verimi tespit edilmiştir. Şekil 5.10'da farklı öğütme hızlarındaki, Şekil 5.11'de de farklı çözelti konsantrasyonlarındaki dönüşüm verimi öğütme süresine bağlı olarak verilmektedir.

Öğütme süresi ve hızı arttıkça dönüşüm verimi de artmaktadır. Öğütme hızı 150 rpm iken, verimdeki artış lineere yakın ve düşük olmasına rağmen, 300 ve 450 rpm hızlarındaki verim oldukça yüksek olmaktadır. Özellikle 450 rpm öğütme hızında, ilk 15 dakikada, selestitin % 65'i SrCO_3 'a dönüşmektedir. Selestitin büyük oranda

(% 97) dönüşümü, 450 rpm öğütme hızında 45 dakikalık prosesle mümkün olabilmektedir.



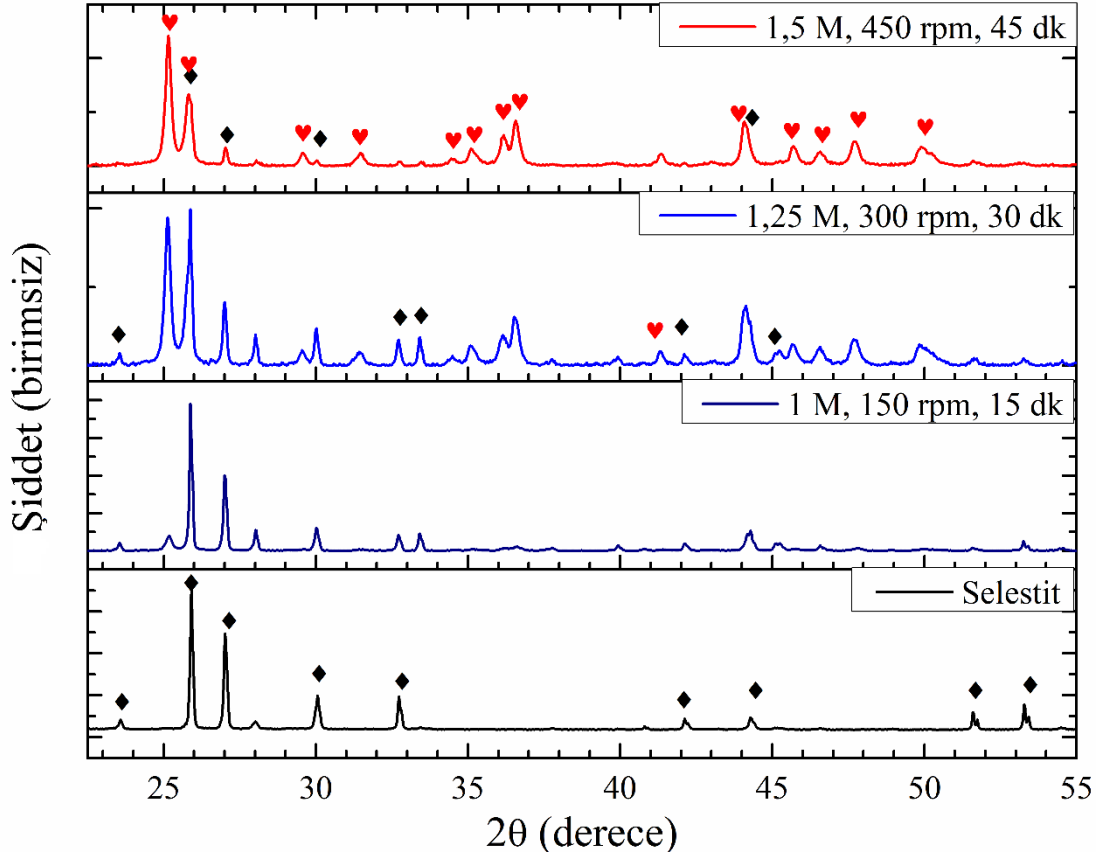
Şekil 5.10 : Farklı öğütme hızlarında zamana bağlı dönüşüm verimi (1,5 M Na₂CO₃).



Şekil 5.11 : Farklı konsantrasyonlarda zamana bağlı dönüşüm verimi (300 rpm).

Dönüşüm sonrası elde edilen tozlar XRD ile incelenmiştir (Şekil 5.12). Selestit cevherinin analizinde yalnızca SrSO₄'a ait pikler görülmektedir. Öğütme hızı, öğütme süresi ve karbonat konsantrasyonunun artmasıyla malzeme içindeki SrSO₄/SrCO₃ oranı azaldığı için SrCO₃'a ait pikler baskın hale gelmektedir. Ancak mekano-kimyasal

dönüşümde, öğütmenin uyguladığı yüksek mekanik enerji, malzemelerin kristalografik yapısını deforme etmesi sebebiyle SrSO_4 ve SrCO_3 piklerinin şiddetleri azalmıştır.



Şekil 5.12 : Mekano-kimyasal proses ile elde edilen tozların XRD eğrileri, (♥: SrCO_3 , ♦ SrSO_4).

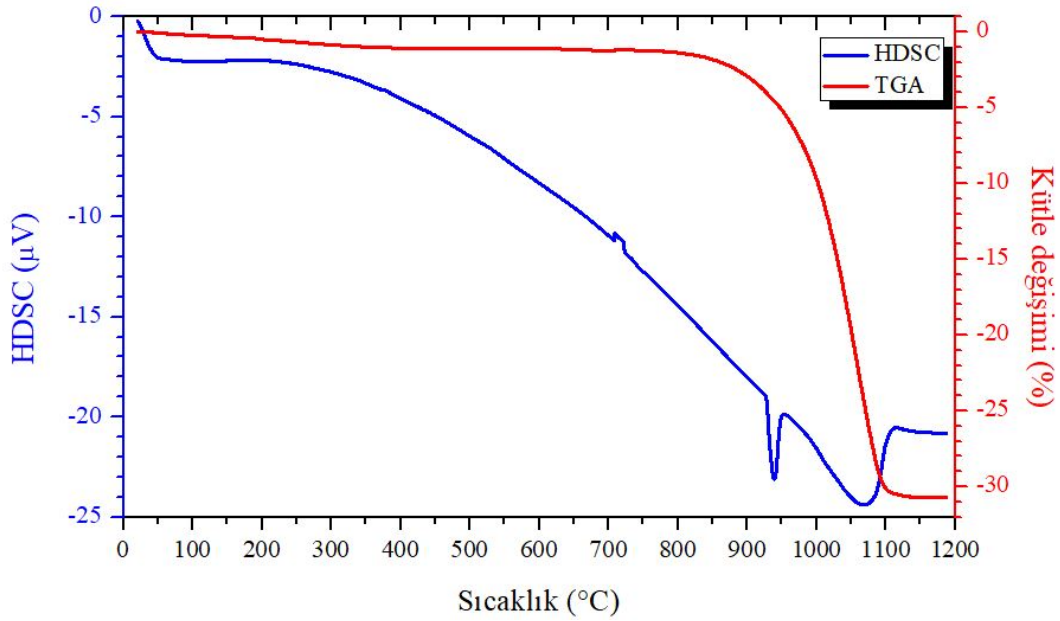
Selestitin karbonat çözeltilerinde yüksek enerjili öğütme ile SrCO_3 'a dönüşümünde en yüksek etkiyi öğütme süresi ve öğütme hızı göstermiştir. Çözeltideki karbonat konsantrasyonunun dönüşüm verimine etkisi ise oldukça düşük kalmıştır.

5.4 SrCO_3 'ın Kalsinasyonu

Gerek direkt dönüşüm gerekse siyah kül metoduyla üretilen SrCO_3 , atmosferik koşullarda 1000°C üzeri sıcaklıklarda kalsine edilerek SrO ve CO_2 'e parçalanmaktadır. SrCO_3 'ün kalsinasyonu, daralan çekirdek modeline uygun olarak, önce yüzey tabakasından CO_2 'nin ayrılması ve SrO kabuğunun oluşmasıyla başlar (Arvanitidis ve diğ., 1999). Bu aşamada, reaksiyon hızı, kimyasal reaksiyon ve ortamdaki CO_2 'nin difüzyon ile transferi tarafından kontrol edilmektedir. Reaksiyon

iç kısımlara ilerledikçe, reaksiyon ürünü CO₂'in kabuktaki poröz SrO tabakasındaki difüzyonu, reaksiyon hızını belirleyen en yavaş aşama haline gelmektedir.

Endüstriyel uygulamalarda SrCO₃'ün kalsinasyonu, genellikle döner fırınlarda yapılmaktadır. Döner fırında ilerlerken artan sıcaklıkla SrCO₃, yaklaşık 950°C sıcaklıkta rombohedral yapıdaki α fazından, hekzagonal yapıdaki β fazına dönüşmektedir (Arvanitidis ve diğ., 1997; Ptacek ve diğ., 2015). Şekil 5.13'te verilen DSC-TG eğrisinde faz dönüşümü, 950°C'deki keskin endotermik pik ile görülmektedir. Yaklaşık 900°C'de başlayan kalsinasyon (Reaksiyon 5.11) faz dönüşümünden sonra hızlanarak 1067°C'de maksimum hıza ulaşmaktadır. DSC eğrisindeki yayvan endotermik pik ile uyumlu olan ağırlık azalışı (TG eğrisi), kalsinasyon sonucunda açığa çıkan CO₂'in yapıdan uzaklaştığını göstermektedir.

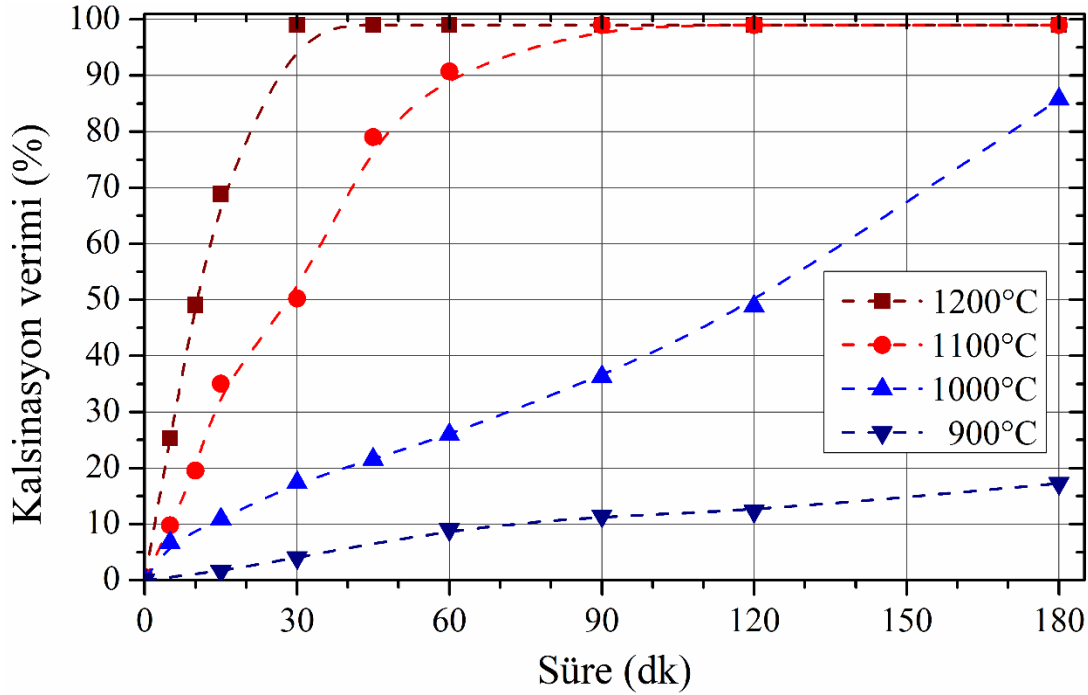


Şekil 5.13 : SrCO₃'ün DSC-TG analizi.

5.4.1 Sıcaklığın kalsinasyon üzerindeki etkisi

Siyah kül yöntemiyle elde edilen SrCO₃'tan alınan 2 g örnek, alümina krozede 900 – 1200°C arası sıcaklıklarda farklı sürelerde bekletilerek kalsinasyon verimi hesaplanmıştır. Krozelerdeki SrCO₃ tozlarının ilk ve son ağırlıkları arasındaki farktan yola çıkarak hesaplanan kalsinasyon verimi, süreye bağlı olarak Şekil 5.14'teki grafikte gösterilmektedir. Kalsinasyon süresinin artmasıyla verimdeki artış, maksimum noktaya doğru lineer olarak artmaktadır. Kalsinasyon, 900°C'de oldukça

yavaş gerçekleşmektedir; 3 saat sonunda krozedeki SrCO_3 'ın sadece % 17'si kalsine olabilmektedir. Sıcaklık artışı, kalsinasyon hızını arttırmaktadır. DSC eğrisindeki pik sıcaklığının (1050°C) altında kalan 1000°C 'de 180 dk sonunda % 85 verime ulaşılmıştır. Pik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda ise, reaksiyon hızındaki artış oldukça yüksektir. Maksimum kalsinasyon verimine (% 99) 1100°C 'de 90 dakikada, 1200°C 'de ise 30 dakikada ulaşılmıştır.



Şekil 5.14 : SrCO_3 'ın farklı sıcaklıklarda süreye bağlı olarak kalsinasyon verimi.

5.4.2 Kömür ilavesinin kalsinasyon verimine etkisi

Stronsiyum karbonatın döner fırında kalsinasyonu, pratik uygulamalarda 1300°C 'ye kadar çıkılan sıcaklıklarda yapılmaktadır. Kalsinasyon sırasında $1100 - 1150^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda, CO_2 kısmi basıncına bağlı olarak, ergimeler gerçekleşmekte ve ergiyen tozların fırın çeperlerine yapışması sebebiyle de, ilerleyen aşamalarda halka (ring) oluşmaktadır. Kalsinasyon veriminin % 85'in üzerinde olduğu proseslerde CO_2 kısmi basıncı, kritik değerin ($0,4 \text{ atm}$) üzerine çıktığında malzemede ergimeler başlamaktadır. Ortamdaki CO_2 basıncını düşürmek için, vakum uygulanan veya ortama hidrojen vb. gazların üflendiği sistemler kullanılmaktadır. Böylesi pahalı sistemler yerine Coatney ve ekibi (1975) tarafından geliştirilen yöntemde SrCO_3 'a karbon ilavesi ile ergimelerin önüne geçilmiştir (Coatney ve diğ., 1975).

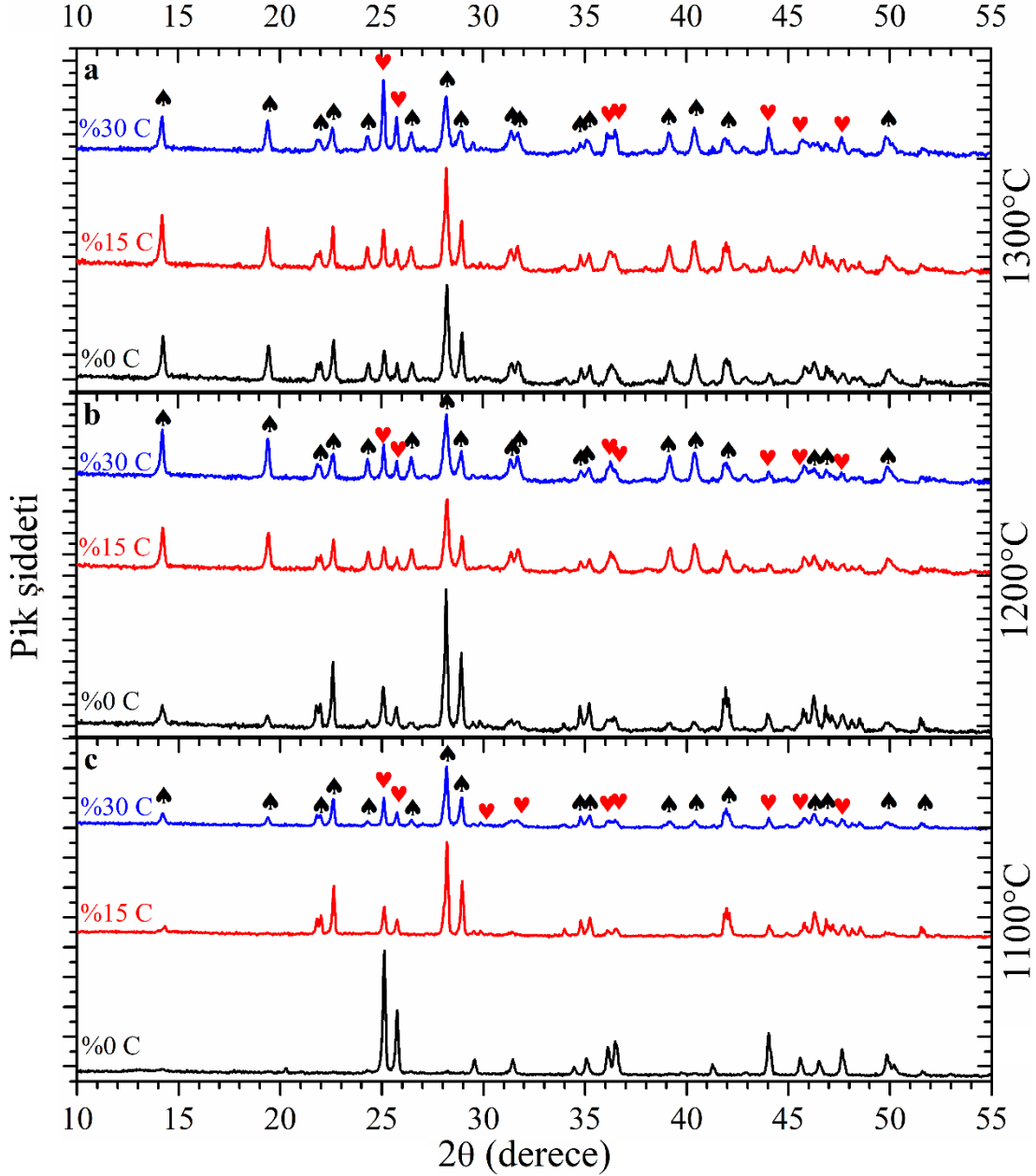
Laboratuvar tipi döner fırının kullanıldığı kalsinasyon deneylerinde, ortamdaki CO₂ basıncının kritik değere ulaşmaması sayesinde, ring oluşumu veya herhangi bir ergimeye rastlanmamıştır. Ancak fırın boyunun kısa olması sebebiyle, tozların fırında kalma süreleri (kalsinasyon süresi) yeterli olmamaktadır. Deneysel çalışmalarda uygulanan, 3° fırın eğimi ve 2 rpm dönme hızı sabit tutularak, kalsinasyon süresi 14 dk olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda (1100 – 1300°C) yapılan kalsinasyon deneyleri neticesinde elde edilen tozlarda, kalsine olmamış SrCO₃ tespit edilmiştir (Şekil 5.15). Kalsinasyon verimini arttırmak için SrCO₃ tozları, fırına beslenmeden önce farklı oranlarda (% 15 – 30) ince öğütülmüş (< 250 µm) metalurjik kok ile karıştırılmıştır. Kalsinasyon ürünü olan CO₂, metalurjik koktaki C ile indirgenerek (Reaksiyon 5.12) ortamdaki CO₂ kısmi basıncının azalmasını sağlamaktadır. Bunun sayesinde kalsinasyon reaksiyonunun (5.11) ürünler yönünde ilerlemesine katkıda bulunmaktadır. Ayrıca metalurjik kokun ortamdaki O₂ ile yanması (Reaksiyon 5.13 ve 5.14) sayesinde, fırın içinde ilerleyen toz yığınlarında boşluklar oluşmaktadır. Bu boşluklarda, reaksiyon gazları rahatça hareket ederek ortamdan uzaklaşabilmektedir. Döner fırında yapılan kalsinasyon deneyleri neticesinde elde edilen tozların XRD analizleri Şekil 5.15'te verilmektedir.



Döner fırında 1100°C'de SrCO₃, tamamen kalsine olamamaktadır. Ancak % 15 ve % 30 oranında metalurjik kok ilavesi SrCO₃'ın kalsinasyon verimini arttırmaktadır (Şekil 5.15c). Kok ilavesi yapılmadığında, 1100°C'de döner fırındaki ısı SrCO₃'ın kalsinasyonu için yeterli olmamaktadır. Bu sıcaklıkta ilave edilen koktaki karbonun yanmasıyla açığa çıkan enerji karbonatın parçalanmasını sağlamaktadır.

Döner fırın sıcaklığının 1200 ve 1300°C'ye yükseltilmesiyle, hem katkılı hem de katkısız karbonat tozları, kalsine olabilmektedir. SrCO₃ piklerin en düşük şiddette görüldüğü (en verimli) sonuçlar, % 15 oranda metalurjik kok katkısı yapılan karışımlarla elde edilmektedir. Metalurjik kokun yüksek oranda (% 30) ilave edilmesi durumunda, karbonun yanması sonucunda açığa çıkan CO₂ gazı, fırının soğuma bölgesinde SrO'ın tekrar karbonatlaşmasına sebep olmaktadır. Kalsinasyon sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, CO₂ gazının varlığında kalsinasyon reaksiyonun

(Reaksiyon 5.11) ters yönde (sola) ilerlemesi sebebiyle, SrO tekrar SrCO_3 'a dönüşebilmektedir. Bu sebeple % 30 kok ilavesinin olduğu deneylerin sonucunda (özellikle 1300°C 'de) SrCO_3 'a ait piklerin şiddeti yükselmektedir.



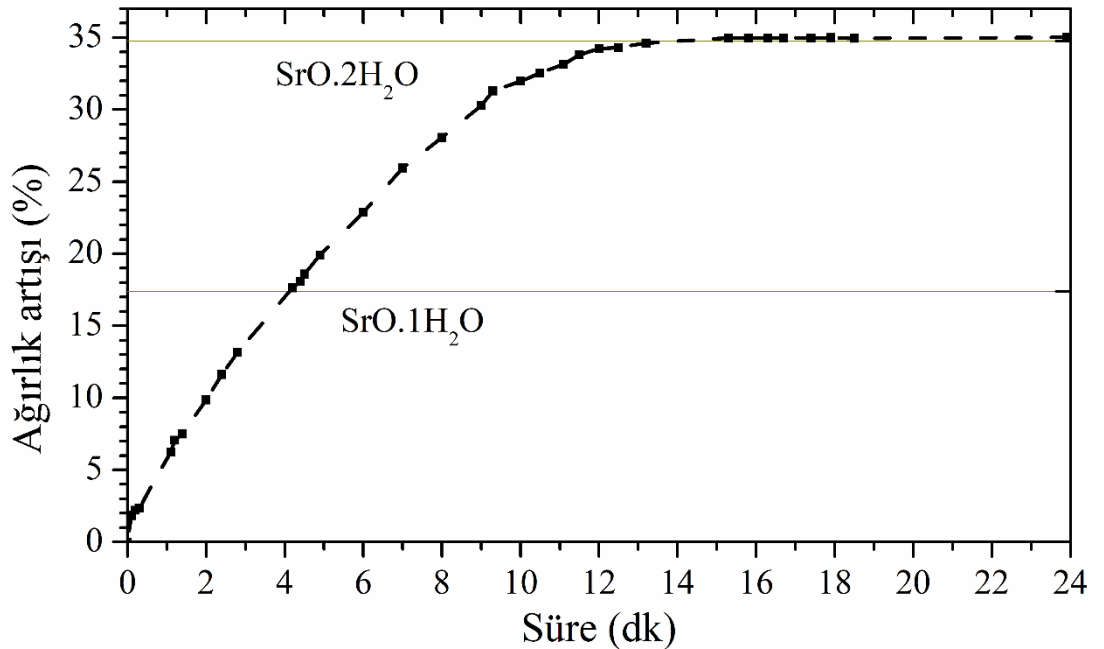
Şekil 5.15 : Döner fırında kalsine edilen tozların XRD eğrileri, (♥: SrCO_3 , ♠: $\text{SrO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

5.4.3 Stronsiyum oksidin hidratasyonu

Stronsiyum oksit atmosferik koşullarda kolaylıkla hidrate olmaktadır. Sulu ortamlarda SrO, önce $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 'e dönüşür. Devamında $\text{Sr}(\text{OH})_2$ çeşitli miktarlarda kristal su ile bağlanarak sonunda, en kararlı hidratı olan oktahidrat ($\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) formuna

dönüşebilmektedir (Carlson, 1954). Literatürde SrO'in hidrofil olduğu birçok yerde belirtilmesine rağmen, hidratasyonu ile ilgili detaylı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Fakat $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ karbondioksitsiz ortamda ısıtıldığı takdirde kalsine olarak sırasıyla $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 'e dönüşür. Isıtılmaya devam ettiğinde 630 – 700°C arası sıcaklıklarda $\text{Sr}(\text{OH})_2$ parçalanarak SrO oluşur (Dinescu ve Preda, 1973).

SrO'in atmosferik koşullarda hidratasyon durumunu anlamak için, tamamen kalsine edilen SrCO_3 , fırından çıkarılarak hızlıca terazi üzerine konulmuş ve ağırlık artışı ölçülmüştür. Şekil 5.16'ta SrO'in normal koşullarda (20°C, % 55 bağıl nem) süreye bağlı olarak % ağırlık artışı verilmektedir. Bir mol SrO, bir mol kristal su aldığı anda ağırlık artışı % 17,38 ($M_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{SrO}}$) olmaktadır. Kalsinasyon sonrasında elde edilen SrO, soğuduktan hemen sonra havadaki su molekülleri ile reaksiyona girerek önce $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 'e dönüşüp devam eden süreçte $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşmektedir. Yaklaşık 15 saat sonra, ağırlık artışı % 34,97'ye ulaşarak bu noktadan itibaren sabit kalmaktadır. Bu sonuçlardan anlaşılabileceği üzere normal koşullarda $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ stabil fazdır. Döner fırında kalsine edilen tozların XRD eğrilerinde (Şekil 5.15) SrO'e ait piklerin görülmemesinin sebebi hızlıca hidrate olmasıdır.



Şekil 5.16 : SrO süreye bağlı ağırlık artışı.

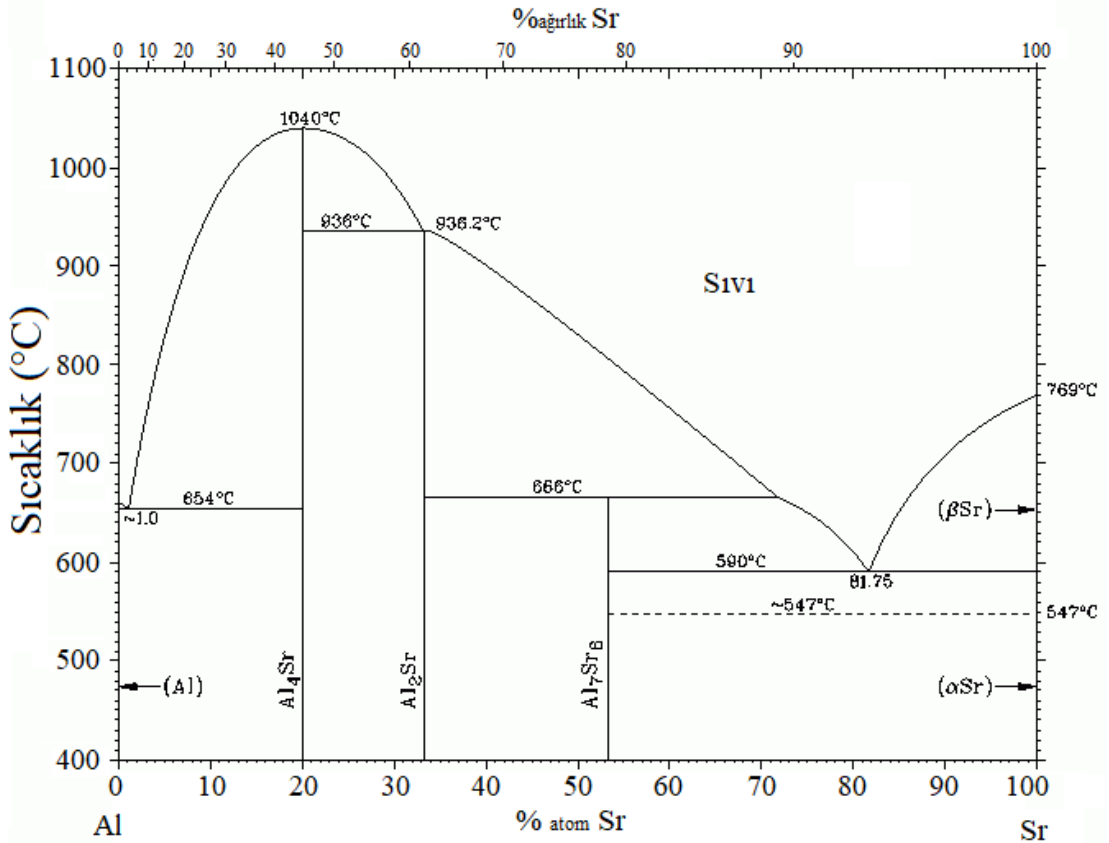


6. METALOTERMİK REDÜKSİYON

Alüminyum-stronsiyum master alaşımların üretimi için geleneksel yöntemde saf stronsiyum metaline ihtiyaç duyulmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarda saf Sr üretimi yapılmaksızın SrCO_3 ve SrO metalotermik redüksiyonu ile doğrudan Al-Sr master alaşımlarına üretimine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

6.1 Ön Deneyler

Çalışmalarda üretilmesi hedeflenen alüminyum-stronsiyum alaşımlarına ait faz diyagramı Şekil 6.1’de verilmektedir.

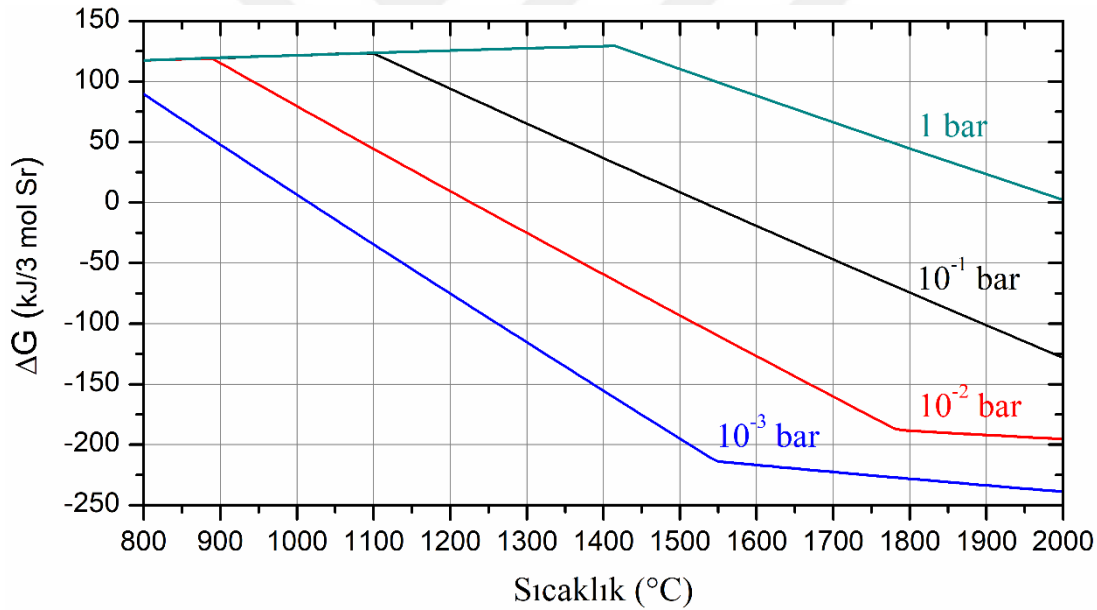


Şekil 6.1 : Al-Sr faz diyagramı (Alcock ve Itkin, 1989).

Al-Sr ikili alaşımlarında yapı genellikle $\alpha\text{-Al}$ veya $\alpha\text{-Sr}$ ile farklı bileşimlerdeki Al_xSr intermetaliklerinden müteşekkildir. Stronsiyumun $\alpha\text{-Al}$ içindeki çözünürlüğü, oda sıcaklığında ancak 54 ppm kadardır. Gerek alüminyumca zengin gerekse stronsiyumca

zengin alaşımlarda α fazının haricinde çeşitli intermetalikler (Al_4Sr , Al_2Sr ve Al_7Sr_8) görülmektedir. Endüstride yaygın olarak kullanılan Al-Sr master alaşımlarında stronsiyum oranı (ağırlıkça) maksimum % 20 ile sınırlı kaldığı için alaşımlarda yalnızca Al_4Sr intermetalik fazına rastlanmaktadır. Ağırlıkça % 45 Al – % 55 Sr içeren Al_4Sr fazının ergime sıcaklığı 1040°C 'dir. Faz diyagramında (Şekil 6.1) alüminyumca zengin kısımdaki ötektik (yaklaşık ağırlıkça % 3,2 Sr) dönüşüm 654°C sıcaklıkta görülür. Bu nedenle, alaşımların ergime sıcaklığı, Sr oranına bağlı olarak, $654 - 1040^\circ\text{C}$ arasındadır.

Stronsiyum, alüminyum gibi oksijen afinitesi yüksek bir metaldir. Stronsiyum oksidin alüminyumla indirgenebilmesi için, alüminyumun oksijen afinitesinin stronsiyumunkine göre daha yüksek olduğu koşullarda çalışmak gerekmektedir. SrO 'in Al ile redüksiyonu için farklı basınç ve sıcaklıklarda hesaplanan reaksiyon (6.1) serbest enerjileri Şekil 6.2'de verilmektedir.



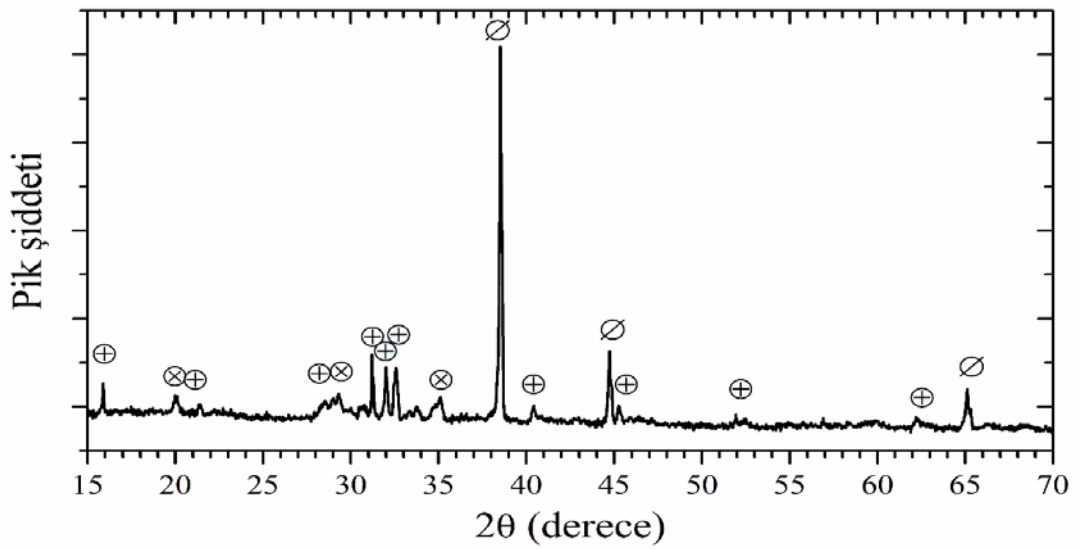
Şekil 6.2 : Farklı basınçlarda metalotermik reaksiyon ($3\text{SrO}+2\text{Al}=3\text{Sr}+\text{Al}_2\text{O}_3$) serbest enerjileri (FactSage).

Atmosferik koşullarda (~ 1 bar) SrO 'i Al ile redükleyebilmek için 2000°C 'nin üzerindeki sıcaklıklara çıkmak gerekmektedir. Basınç düştükçe reaksiyon 6.2'nin serbest enerjisinin negatif değerlere inmesi daha düşük sıcaklıklarda mümkün olabilmektedir. Reaksiyon serbest enerjisi 10^{-1} , 10^{-2} ve 10^{-3} bar basınçlarda sırasıyla 1530 , 1223 ve 1012°C sıcaklıklarda (ve üzerindeki sıcaklıklarda) negatif değerlere inebilmektedir. Ancak ortam basıncının azalmasıyla Sr metalinin kaynama sıcaklığı

da düşmektedir. Dolayısıyla indirgemenin mümkün olduğu sıcaklık ve basınç koşullarında, reaksiyon ürünü Sr, gaz fazında elde edilebilmektedir.

6.1.1 Vakumlu sistemde redüksiyon

Stronsiyum karbonatın alüminyum ile redüklenebilirliğini incelemek amacıyla saf Al (% 99) tozu ile SrCO_3 tozu, mol'ce 10/1 (Al/SrCO_3) olacak şekilde hazırlanmış 1,5 g toz karışımı, vakumlu ($\sim 10^{-3}$ bar) fırında 1050°C 'de 1 saat bekletilmiştir. Bir saatlik işlem sonunda toz karışımı, vakum altında soğutularak XRD ile oluşan fazlar incelenmiştir (Şekil 6.3).



Şekil 6.3 : Vakum metalotermik redüksiyon ile elde edilen tozların XRD analizi, ($\oplus$: Al_4Sr , $\otimes$: SrAl_2O_4 , $\circ$: $\alpha\text{-Al}$).

Vakumlu ortamda SrCO_3 'ün alüminotermik redüksiyonu ile elde edilen malzemenin XRD analizinde en şiddetli pikler $\alpha\text{-Al}$ 'a aittir. Deney öncesinde hazırlanan karışımda yüksek miktarda Al kullanılması, reaksiyon girmeyen Al miktarının yüksek olmasını sağlamıştır. Çalışma sıcaklığında öncelikle SrCO_3 kalsine olarak SrO ve CO_2 'ye ayrılmaktadır (Reaksiyon 6.1). Açığa çıkan CO_2 vakum pompası ile çekilerek sistemden uzaklaştırılmaktadır. Kalsinasyon neticesinde oluşan SrO , sıvı Al tarafından indirgenir (Reaksiyon 6.2). Alüminotermik redüksiyon neticesinde açığa çıkan Sr metali çalışan sistem koşullarında gaz fazındadır. Bu sebeple indirgenen stronsiyumun bir miktarı vakum sebebiyle kaybedilmektedir. Ancak Sr buharının büyük bir bölümü, karışım içinde bulunan fazla Al içinde çözünmektedir. Stronsiyumun $\alpha\text{-Al}$ içindeki çözünürlüğü 54 ppm kadardır, bu oranın üzerindeki çözünmüş Sr, Al_4Sr intermetalğini oluşturur (Reaksiyon 6.3). Kararlı Al_4Sr fazının oluşması sayesinde Sr

kaybı engellenmektedir. Stronsiyum kaybına sebep olan diğer bir etken de reaksiyon ürünü Al_2O_3 'in henüz indirgenmemiş olan SrO ile birleşerek $SrAl_2O_4$ (spinel) oluşturmaktadır (Reaksiyon 6.4). XRD analizinde $\alpha-Al$ piklerinin haricinde görülen Al_4Sr ve $SrAl_2O_4$ pikleri SrO 'in bir kısmının indirgendiğini geriye kalan kısmının ise reaksiyon ürünü Al_2O_3 tarafından bağlandığını göstermektedir.



6.1.2 Vakumsuz ortamda redüksiyon

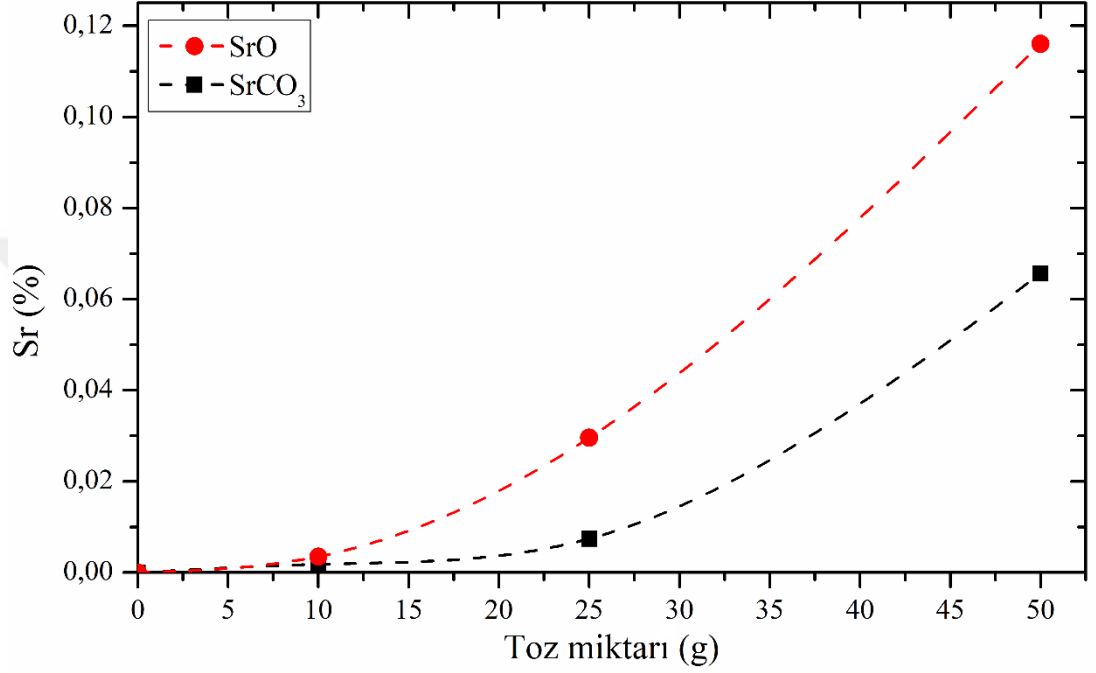
Vakumlu ortamda yapılan çalışmalarda reaksiyon ürünü stronsiyumun gaz fazında oluşması sebebiyle malzeme kaybı yaşanmaktadır. Stronsiyum buharlaşmasını engelleyerek malzeme kaybını azaltmak için metalotermik redüksiyon çalışmaları atmosferik koşullarda yapılmıştır. Ortamdaki oksijen kısmi basıncını düşürmek için deney süresince pota yüzeyine Ar gazı üflenmiştir.

Alüminotermik redüksiyon reaksiyonu (6.2), alüminyumun oksidasyon reaksiyonu (6.5) ile stronsiyum oksidin dissosiasyon reaksiyonunun (6.6) toplamıdır. Her iki reaksiyonda da gaz bileşen sadece oksijen olması sebebiyle reaksiyon serbest enerjisi sadece oksijen kısmi (P_{O_2}) basıncına bağlıdır. Bu sebeple metalotermik redüksiyon, ortam basıncından bağımsız olarak, P_{O_2} 'nin yeterince düşük olduğu koşullarda mümkün olabilmektedir.



Yapılan deneylerde 500 g saf Al indüksiyon ocağında ergitilerek çalışma sıcaklığına ($1000 - 1300^\circ C$) getirilmiştir. Farklı miktarlarda (10 – 50 g) $SrCO_3$ veya SrO alüminyum folyo ile sarılarak paketlenmiş ve ergiyik metale atılmıştır. Deney süresince tozların sıvı metalde dağılması, grafit çubuk ile karıştırılarak sağlanmıştır. Proses tamamlandıktan sonra metal yüzeyindeki cüruf ve dross alınarak kokil kalıba döküm gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle 1000°C’de 500 g sıvı alüminyuma 10, 25 veya 50 g SrCO_3 veya SrO ilave edilerek 30 dk sonunda döküm yapılmıştır. SrO içindeki Sr oranı ($M_{\text{Sr}}/M_{\text{SrO}} = \% 84,56$) SrCO_3 ’teki Sr ($M_{\text{Sr}}/M_{\text{SrCO}_3} = \% 59,35$) oranından daha yüksektir. Bu sayede SrO ilavesi ile elde edilen alaşımlardaki Sr oranları, SrCO_3 ilavesi ile elde edilenlere göre daha yüksek çıkmaktadır (Şekil 6.4). Ayrıca artan toz miktarı ile alaşımlardaki Sr miktarı da artmaktadır.

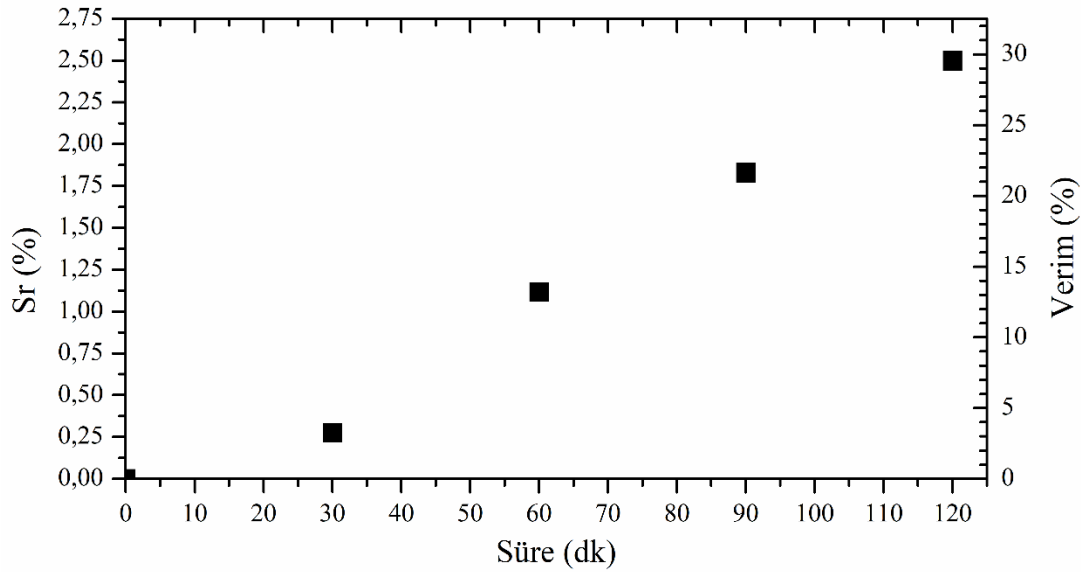


Şekil 6.4 : SrCO_3 ve SrO ’in 1000°C’de redüksiyonu ile elde edilen alaşımlardaki Sr miktarı.

1000°C’de yapılan deneylerde elde edilen redüksiyon oranının az olması sebebiyle reaksiyon sıcaklığı arttırılmıştır. Sıcaklığın etkisini görmek amacıyla 1100 ve 1300°C’de 500 g ergiye 50 g SrO ilave edilerek 30 dk bekletilmiştir. Kokil kalıba dökülen parçaların Sr içerikleri, 1100°C’de % 0,1483 ve 1300°C’de % 0,2759 olarak tespit edilmiştir. Redüksiyon sıcaklığının artmasının SrO ’in redüksiyonunu arttırdığı görülmektedir. Bu sebeple metalotermik çalışmalara yüksek sıcaklıkta devam edilmiştir.

Proses süresinin redüksiyon verimine etkisini incelemek amacıyla 1300°C’de 50 g SrO ile yapılan çalışma, 30, 60, 90 ve 120 dk sürelerde tekrarlanmıştır. Farklı sürelerdeki redüksiyon deneyleri neticesinde alaşımlardaki Sr oranları ve redüksiyon verimi Şekil 6.5’te gösterilmektedir. Sürenin artmasıyla redüklenen Sr miktarı lineer olarak artmaktadır. Otuz dakikalık proses ile % 0,276 Sr elde edilirken proses süresinin

uzaması sayesinde 120 dakika sonunda % 2,497 Sr içeren master alaşım elde edilebilmiştir.



Şekil 6.5 : Farklı sürelerde üretilen alaşımlardaki Sr miktarı ve redüksiyon verimleri.

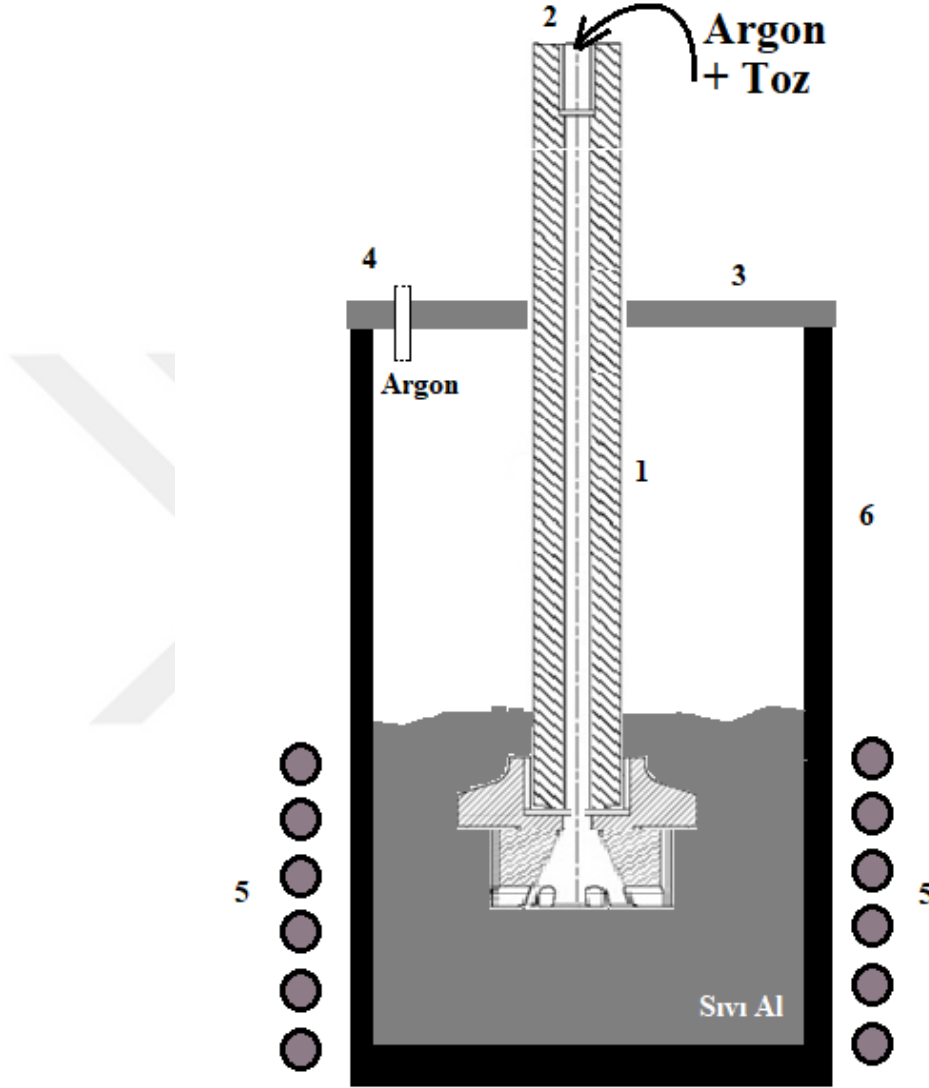
6.2 Karıştırılmalı Sistemde Redüksiyon

Ön deneylerde sıvı alüminyum içinde SrCO_3 ve SrO tozlarının yeterince karışmadığı tespit edilmiştir. Tozların sıvı alüminyum içinde iyice dağılabilmesi için grafit karıştırıcı ile daha iyi beslenebileceği bir sistem kullanılmıştır. Deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 6.6'da verilmektedir. Kullanılan karıştırılmalı sistemde tozlar grafit karıştırıcının (dikey eksenindeki) orta kısmındaki boşluktan argon gazı ile taşınmaktadır. Potanın merkez noktasında sıvı metale giren tozlar, karıştırıcının kanatları ile dağıtılarak sıvı içinde disperse olmaktadır. Böylelikle tozlar ile sıvı Al için reaksiyona girebilecekleri yüzey alanı genişletilmiştir.

6.2.1 Alüminotermik redüksiyon

Karıştırılmalı sistemde yapılan alüminotermik redüksiyon çalışmalarında 500 g saf Al indüksiyon ile ergitildikten sonra sıcaklığı 1200°C 'de ($\pm 50^\circ\text{C}$) kalacak şekilde ayarlanmıştır. Sıvı metale karıştırıcı yerleştirildikten sonra gaz giderme yapılarak cürufu alınmıştır. Daha sonra potanın kapağı kapatılarak metal yüzeyine argon üflenmeye ve karıştırıcı ile tozlar beslenmeye başlamıştır. Beslenecek toz miktarı 500 g alüminyum ağırlıkça % 5'i ve % 10'u kadar SrCO_3 ve SrO 'in ağırlığının hesaplanmasıyla belirlenmiştir. Sistemde 1,5 L/dk debideki Ar gazı ile taşınan tozların

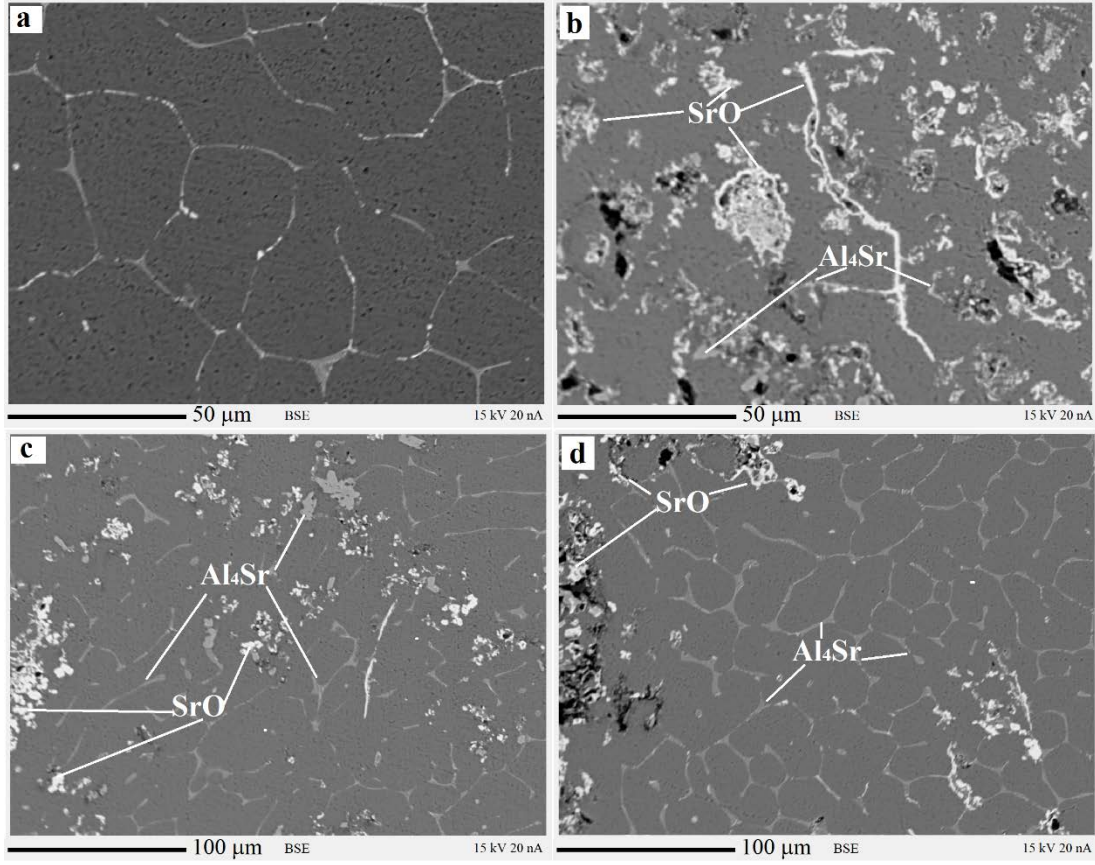
besleme süresi, malzeme miktarına bağlı olarak 4 – 10 dk arasında değişmektedir. Toplam 60 dk süren deney sonrasında sıvı metal yüzeyindeki cüruf ve dross alınarak alaşım kokil kalıba dökülmüştür. Elde edilen alaşımların mikro yapısal incelemesi EPMA ile yapılmıştır, görüntüler Şekil 6.7’de verilmektedir.



Şekil 6.6 : Deney düzeneğinin şematik gösterimi; 1: grafit karıştırıcı, 2: toz girişi, 3: kapak, 4: gaz girişi, 5: indüksiyon bobinleri, 6: grafit pota.

EPMA ile yapılan incelemelerde alaşımlarda reaksiyona girmeyen SrO fazları görülmesine rağmen herhangi bir SrCO_3 fazına rastlanmamıştır. Çalışma sıcaklığının kalsinasyon sıcaklığının üzerinde olması sayesinde SrCO_3 'ın tamamen parçalandığı sonucuna varılmaktadır. Alaşımların yüksek sıcaklıkta dökülmesi sebebiyle malzemelerde çekinti boşlukları ve çatlaklar bolca görülmektedir. Genellikle bu boşlukların yüzeyinde oksit (SrO , Al_2O_3 , SrAl_2O_4) fazları mevcuttur. Redüksiyon miktarına bağlı olarak alaşımlarda irili ufaklı Al_4Sr intermetalik fazları görülmektedir.

Yalnızca % 5'lik SrCO_3 ile yapılan deneyler sonucunda Al_4Sr fazına rastlanmamıştır. Bunun yerine yapıdaki Al-Fe intermetalikleri belirgin olarak görülmektedir (Şekil 6.7a).



Şekil 6.7 : Alüminotermik redüksiyonla üretilen alaşımların EPMA görüntüleri, a: % 5 SrCO_3 , b: % 10 SrCO_3 , c: % 5 SrO, d: % 10 SrO.

Üretilen master alaşımlardan alınan örneklerle yaş analiz yapılarak içerdikleri Sr miktarı hesaplanmıştır (Çizelge 6.1). Redüksiyon verimlerinin oldukça düşük olduğu ancak beslenen toz miktarının artmasıyla redüksiyon veriminin de arttığı tespit edilmiştir. SrO kullanılarak yapılan deneylerde SrCO_3 ile yapılanlara nazaran daha yüksek redüksiyon sağlanmıştır. Çünkü Al tarafından redüklenebilmesi için SrCO_3 'ın öncelikle kalsine olması gerekmektedir. Sıvı metal içinde SrCO_3 'ın kalsinasyonu uzun sürdüğü için redüksiyon daha yavaş gelişmektedir.

Çizelge 6.1 : Alüminotermik redüksiyonla elde edilen master alaşımlardaki Sr miktarı ve redüksiyon verimi.

	SrCO_3		SrO	
	% 5	% 10	% 5	% 10
Sr (%)	0,01	0,03	0,49	1,06
Verim (%)	0,2	0,3	9,8	10,6

Sıvı alüminyum yüzey geriliminin yüksek olması sebebiyle Al ile tozların reaksiyona girmesi zor olmaktadır. Dolayısıyla metalotermik redüksiyon verimi oldukça düşük kalmıştır. Karıştırma hızının yükseltilmesi redüksiyon verimini bir miktar arttırmıştır, ancak yine de yeterli verim elde edilememiştir.

6.2.2 Magnezyotermik redüksiyon

Saf alüminyumun yüzey gerilimi dolayısıyla da ısılatma açısı oldukça yüksektir. Fakat Mg gibi çeşitli alaşım elementlerinin ilavesi yüzey gerilimini düşürebilmektedir (Candan ve diğ., 2011; Garcia-Cordovilla ve diğ., 1986). Bu sebeple alüminotermik redüksiyon deneyleri sıvı metalin yüzey gerilimini düşürmek için Al6Mg alaşımıyla tekrarlanmıştır. Al6Mg alaşımı, saf Al ile saf Mg külçelerinin beraber ergitilmesiyle hazırlanmıştır. Kimyasal kompozisyonu Çizelge 6.2’de verilmektedir.

Çizelge 6.2 : Magnezyotermik redüksiyonda kullanılan Al-Mg alaşımın kimyasal kompozisyonu.

Fe (%)	Si (%)	Cu (%)	Mg (%)	Mn (%)	Zn (%)	Ti (%)	Sr (%)	Al (%)
0,269	0,107	0,029	6,161	0,017	0,015	0,015	0,000	93,375

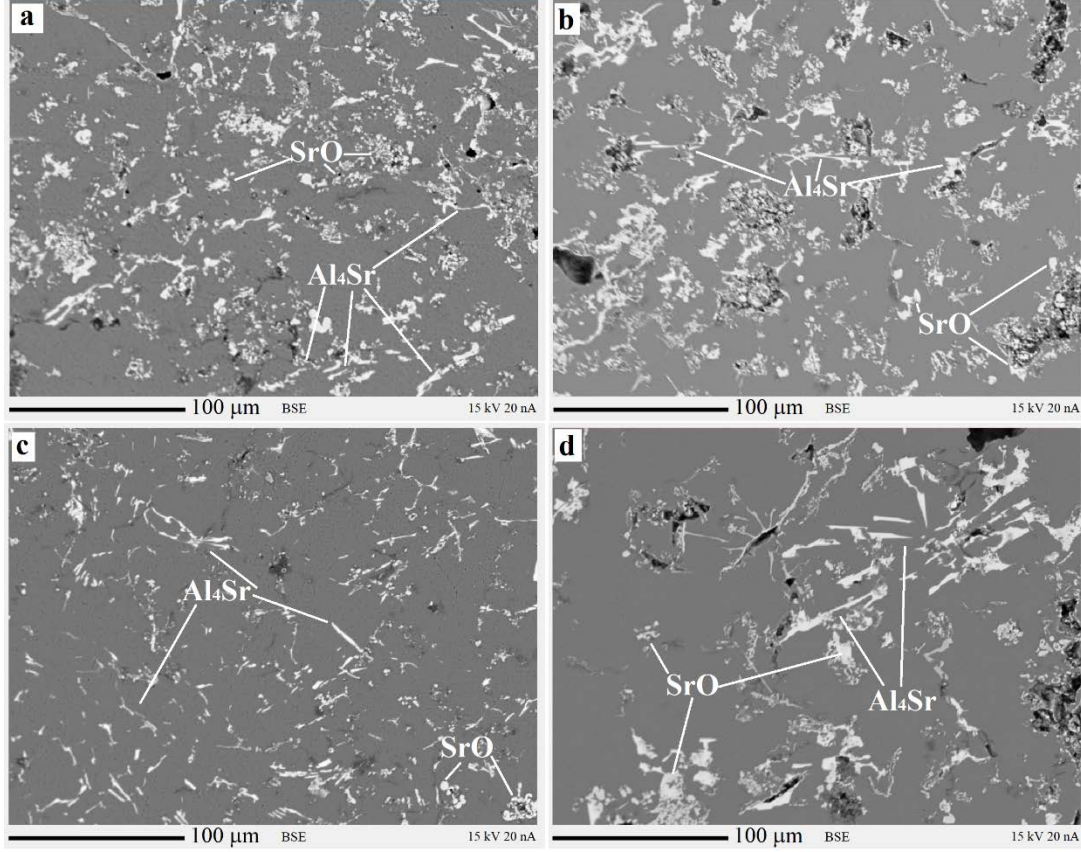
Al-Mg ile yapılan redüksiyon deneylerinde alaşımdaki Mg, sıvı metalin yüzey gerilimini düşürmesinin yanında Mg’un oksijen ilgisinin daha yüksek olması sayesinde redüktan olarak da görev yapmaktadır (Langlais ve Harris, 1992). Ergiyik içindeki Mg, SrO’i redükleyerek metalik Sr elde edilmesini sağlamaktadır (Reaksiyon 6.7).



Al6Mg alaşımıyla yapılan metalotermik redüksiyon sonunda elde edilen master alaşımların EPMA görüntüleri Şekil 6.8’de verilmektedir. Magnezyumlu alaşımla yapılan metalotermik redüksiyonla elde edilen alaşımlarda saf Al ile yapılanlara göre Al₄Sr intermetaliklerinin boyutlarının daha büyük ve miktarlarının da daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra metalik yapı içerisinde kalan redüklenmemiş SrO miktarı ve boyutları azalmıştır. Özellikle % 10 SrO ile yapılan çalışmada intermetalikler yapıda yoğun bir şekilde dağılmıştır (Şekil 6.8d). Magnezyotermik redüksiyonla elde edilen master alaşımların yaş analizi ile % Sr oranları Çizelge 6.3’te verilmektedir.

Sıvı metale Mg ilavesi redüksiyon verimini arttırmasına rağmen SrCO₃ ile yapılan deneylerde redüksiyon verimi oldukça düşük kalmıştır. Bir önceki çalışmadaki

sonuçlarda olduğu gibi SrO kullanıldığında redüksiyon verimi artmıştır. Al6Mg alaşımında SrO'ın indirgenmesi sonucunda elde edilen master alaşımda % 5,15 Sr elde edilmiştir.



Şekil 6.8 : Magnezotermik redüksiyonla üretilen alaşımların EPMA görüntüleri, a: % 5 SrCO₃, b: % 10 SrCO₃, c: % 5 SrO, d: % 10 SrO.

Çizelge 6.3 : Magnezotermik redüksiyonla elde master alaşımlardaki Sr miktarı ve redüksiyon verimi.

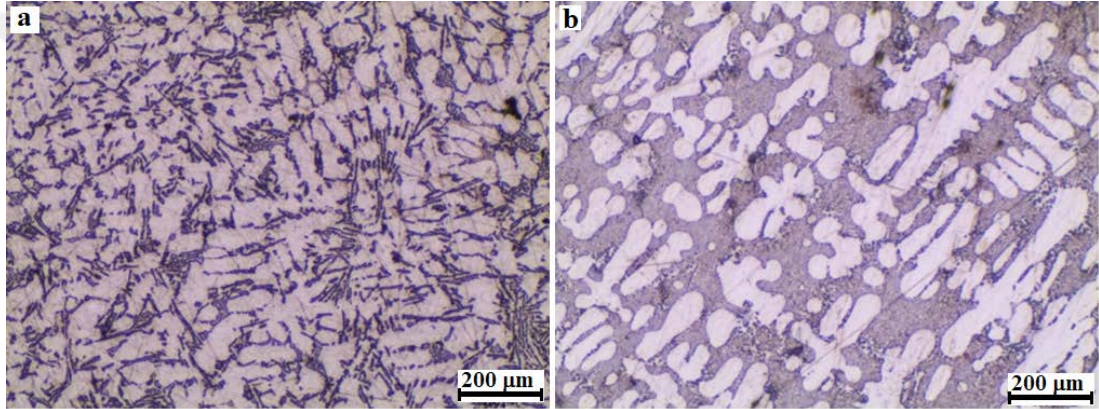
	SrCO ₃		SrO	
	% 5	% 10	% 5	% 10
Sr (%)	0,87	1,45	1,98	5,15
Verim (%)	17,4	14,5	39,6	51,5

6.3 Modifikasyon Deneyleri

Al-Sr master alaşımların kullanım alanı Al-Si alaşımlarının modifikasyonu olması nedeniyle alüminotermik ve magnezotermik deneyler neticesinde üretilen master alaşımların modifikasyon performansları denenmiştir ve konvansiyonel yöntemle üretilen ticari Al5Sr master alaşım ile kıyaslanmıştır. Master alaşımların modifikasyon performansı, modifiye edilmemiş (% 0,000 Sr) ötektik altı Al-Si alaşımıyla (EtiAl 171) araştırılmıştır. Her bir master alaşımdan alınan 2 g numune 725°C'de ergitilen 200 g

EtiAl-171 alaşımına ilave edilmiştir. Master alaşımların tamamen çözünmesi için 15 dk bekledikten sonra alaşımlar kum kalıplara dökülmüştür.

Ticari Al5Sr master alaşımı ile modifiye edilen ve modifiye edilmemiş EtiAl 171 alaşımlarının döküm sonrası mikro yapıları şekil 6.9’da, kimyasal kompozisyonları Çizelge 6.4’te verilmektedir. Modifiye edilmemiş EtiAl 171 alaşımının yapısında kaba ve iğnesel yapıdaki silisyum yapıları görölmektedir. Ticari master alaşım (Al5Sr) ile yapılan dökümlerde Si yapıları dağılarak ötektik, homojen dentritik yapı oluşturmuştur. Temin edilen EtiAl 171 alaşımında modifikasyona sebep olabilecek herhangi bir Sr içeriği tespit edilmemiştir. Ticari Al5Sr alaşımıyla modifiye edilen alaşımda döküm sonrası 498 ppm Sr tespit edilmiştir.



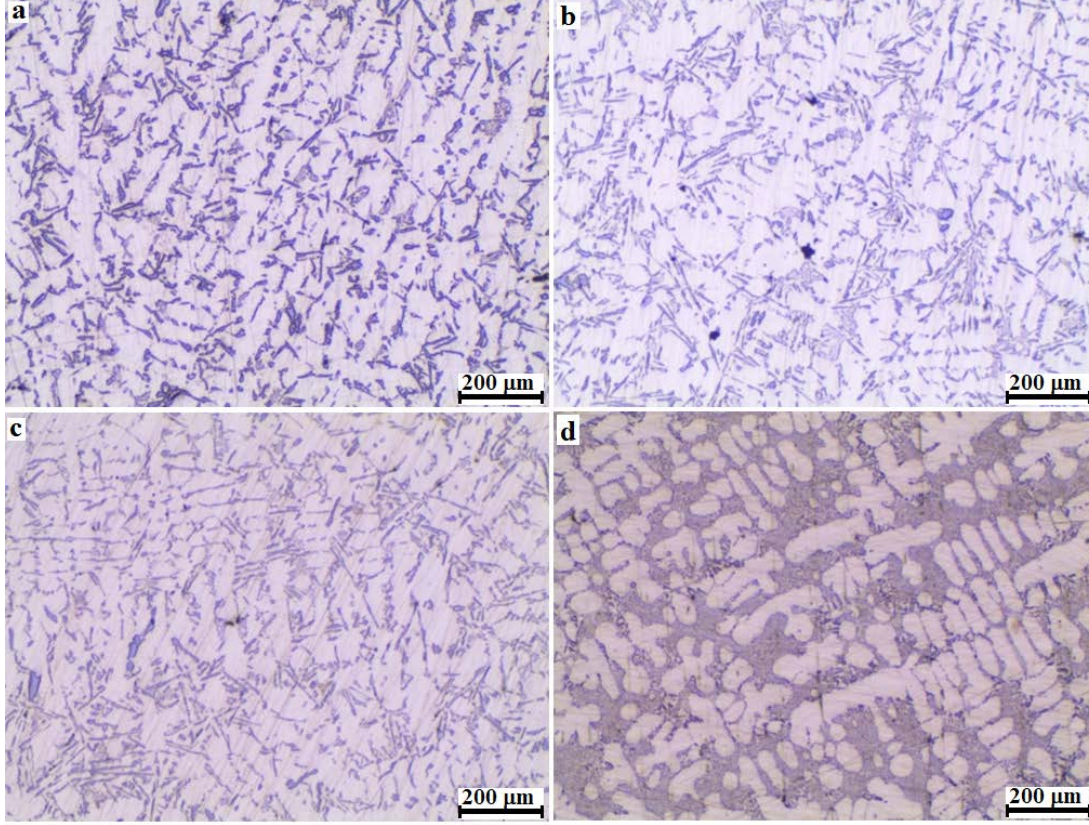
şekil 6.9 : Modifiye edilmemiş EtiAl 171 (a) ve ticari Al5Sr ile modifiye edilen alaşımın (b) optik mikroskop görüntüleri.

Çizelge 6.4 : Al5Sr ile modifiye edilen ve modifiye edilmemiş EtiAl 171 alaşımlarının kimyasal kompozisyonu.

Alaşım	Fe (%)	Si (%)	Mg (%)	Mn (%)	Ti (%)	Sr (%)	Al (%)
Modifiye edilmemiş EtiAl 171	0,145	8,881	0,361	0,475	0,004	0,0000	90,15
Al5Sr ile modifiye edilmiş	0,147	8,508	0,361	0,477	0,004	0,0498	90,41

Alüminotermik redüksiyonla elde edilen master alaşımların mikro yapıları şekil 6.10’da ve kimyasal kompozisyonları Çizelge 6.5’te verilmektedir. Saf Al ile üretilen master alaşımlar EtiAl 171 alaşımlarında modifikasyon etkisi göstermemiştir. Alaşımlardaki Si taneleri yapıda kaba ve iğnemsiz olarak varlıklarını sürdürmektedirler. Mikro yapıları, orijinal Eti-Al 171 mikro yapısı ile benzerlik göstermektedir. Yalnızca

% 10 SrO kullanılarak üretilen master alaşım kısmen modifikasyon sağlamıştır. Alaşımdaki Sr miktarı (51 ppm) homojen modifikasyon etkisi gösterememiştir. İkincil dendritlerin kolları arasında hala kaba Si taneleri bulunmaktadır.



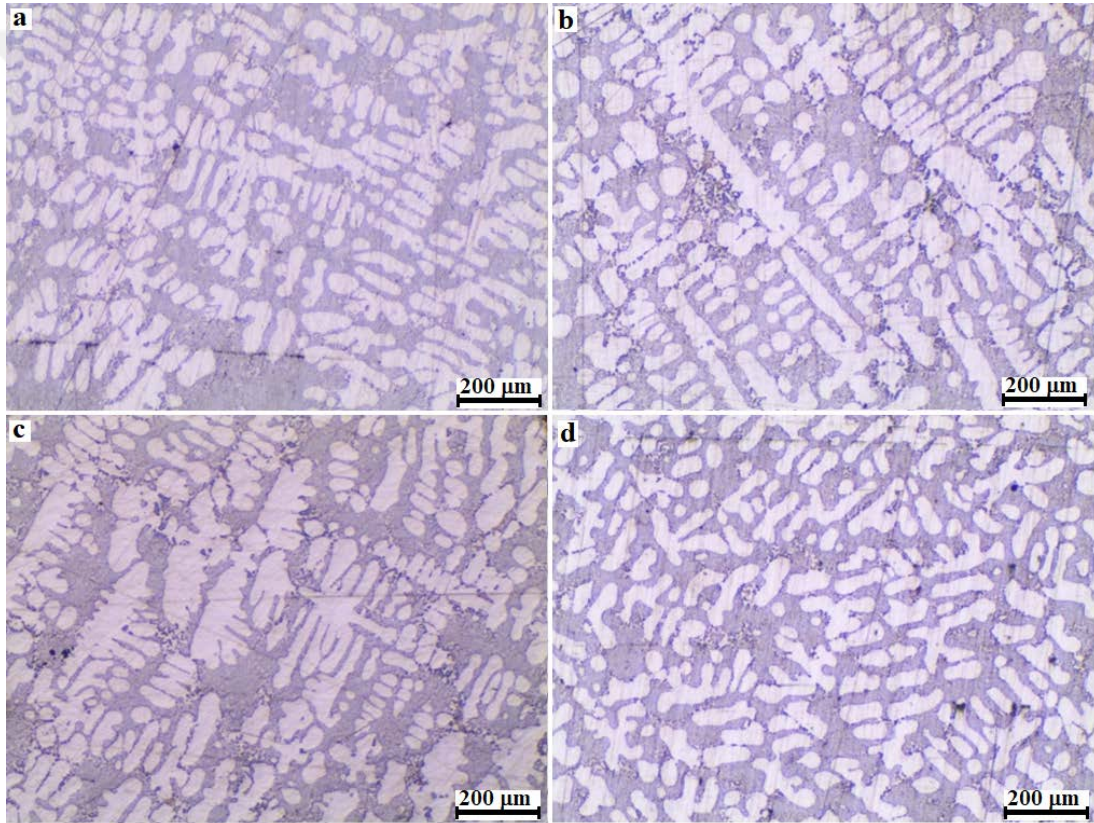
Şekil 6.10 : Alüminotermik redüksiyonla üretilen master alaşımların optik mikroskop görüntüleri; a: % 5 SrCO₃, b: % 10 SrCO₃, c: % 5 SrO, d: % 10 SrO.

Çizelge 6.5 : Alüminotermik redüksiyonla elde edilen master alaşımlarla yapılan modifikasyon sonrası EtAl 171 alaşımlarının kimyasal kompozisyonu.

Master alaşım	Fe (%)	Si (%)	Mg (%)	Mn (%)	Ti (%)	Sr (%)	Al (%)
% 5 SrCO ₃	0,151	8,862	0,349	0,478	0,004	0,0001	90,09
% 10 SrCO ₃	0,154	8,576	0,395	0,493	0,004	0,0004	90,26
% 5 SrO	0,156	8,724	0,368	0,496	0,004	0,0020	90,20
% 10 SrO	0,152	8,748	0,343	0,461	0,004	0,0051	90,22

Magnezyumlu alaşımda yapılan metalotermik redüksiyon sayesinde Sr miktarı daha yüksek master alaşımlar üretilmiştir (Çizelge 6.6). Bu alaşımlar ile yapılan modifikasyonlar neticesinde dökülen EtAl 171 alaşımlarındaki Sr miktarı kritik değer olarak kabul edilen 50 ppm'in üzerinde olduğu için modifikasyon etkileri görülmüştür (Zarif ve diğ., 2010). Modifikasyon deneyleri sonrasında elde edilen mikro yapılarda (Şekil 6.11) kaba Si plakaları alaşımdaki Sr miktarına göre farklı oranlarda dağılmıştır. SrCO₃'ın % 5 ve % 10 oranında, SrO'in ise % 5 oranında kullanıldığı master

alaşımlarla yapılan modifikasyon dökümlerinde yapıdaki Sr (79 – 150 ppm) modifikasyonu başlatmıştır. Ancak, dendritlerin kolları arasında modifiye olmamış bölgelerde iğnemi Si plakaları bulunmaktadır. Yapıda modifikasyon başlamış fakat homojen olarak gerçekleşmemiştir. Yapıdaki Si tanelerinin boyutları farklılık göstermektedir. % 10 SrO'in magnezyotermik redüksiyonu ile elde edilen master alaşımlar ticari Al5Sr ile benzer etki göstererek yaklaşık aynı değerde Sr oranı sağlamıştır. Metalografik incelemelerde, modifikasyon sonrası alaşımda bulunan Si tanelerinin ilk durumlarına göre daha ince fiberli bir yapıda olduğu görülmektedir. İnce ve fiberli yapıda olan Si taneleri ötektik olarak katılaşmışlardır. Ötektik yapının dendritler arasında bir kopukluk olmadan homojen dağıldığı görülmektedir.



Şekil 6.11 : Magnezyotermik redüksiyonla üretilen master alaşımların optik mikroskop görüntüleri; a: % 5 SrCO₃, b: % 10 SrCO₃, c: % 5 SrO, d: % 10 SrO.

Çizelge 6.6 : Magnezyotermik redüksiyonla elde edilen master alaşımlarla yapılan modifikasyon sonrası EtAl 171 alaşımlarının kimyasal kompozisyonu.

Master alaşım	Fe (%)	Si (%)	Mg (%)	Mn (%)	Ti (%)	Sr (%)	Al (%)
% 5 SrCO ₃	0,149	8,328	0,405	0,477	0,004	0,0079	90,57
% 10 SrCO ₃	0,133	8,281	0,394	0,477	0,004	0,0150	90,66
% 5 SrO	0,148	8,462	0,406	0,481	0,004	0,0092	90,44
% 10 SrO	0,152	8,748	0,343	0,474	0,004	0,0517	90,22

Magnezyumlu alaşımda bulunan % 6 Mg, SrO'ı büyük oranda indirgemıştır. Bunun sonucunda MgO olarak yapıdan uzaklaşmıştır. Kalan Mg ise metal sıcaklığının yüksek olması sebebiyle buharlaşarak gaz fazında metalden ayrılmıştır. Bunların sonucunda modifikasyon sonrasında dökülen alaşımlardaki Mg miktarı orjinal EtiAl 171'dekine yakın değerlerde görülmüştür.



7. SONUÇLAR

Yerli selestit cevheri kullanılarak alüminyum döküm sektöründe yaygın olarak kullanılan alüminyum-stronsiyum master alaşımı üretilmiştir. Selestitten master alaşımı üretmek için farklı yöntemler denenmiştir. Bu çalışmalar sırasında ticari değeri selestitten daha yüksek olan, stronsiyum karbonatın da üretimi gerçekleştirilmiştir.

Selestit cevherinden SrCO_3 üretiminde uygulanan ilk yöntemde selestit, metalurjik kok ile redüklenerek siyah kül denilen SrS elde edilmiştir. Selestitin karbotermik redüksiyonu öncesinde yapılan mekanik aktivasyon ile redüksiyon sıcaklığı 965°C 'den 892°C 'ye kadar düşürülmüştür. Gezegen tip bilyalı öğütücü ile gerçekleştirilen mekanik aktivasyon sonunda elde edilen en düşük sıcaklık 892°C iken halkalı öğütücü ile bu değer 915°C 'ye çekilebilmiştir. Hem gezegen tip bilyalı öğütücüde hem de halkalı öğütücüde yapılan mekanik aktivasyon sonucunda tozların boyutlarının küçülmesinin yanı sıra kristal yapılarının deformasyonu da gerçekleşmiştir. Halkalı öğütücü ve gezegen tip bilyalı öğütücüde yapılan 45 dk mekanik aktivasyon sonrasında tozların ortalama tane boyutları sırasıyla $2,22\ \mu\text{m}$ ve $1,30\ \mu\text{m}$ 'ye kadar düşmektedir.

Laboratuvar ölçekli döner fırında selestitin karbotermik redüksiyonu, farklı parameterler ile gerçekleştirilmiştir. Döner fırında yapılan karbotermik redüksiyon sonrasında fırın sıcaklığı, eğimi ve dönme hızına bağlı olarak siyah külde % 19,32'ye varan oranlarda yanmamış karbon kalmaktadır. Aynı zamanda selestitin stronsiyum sülfüre dönüşüm verimi de fırın parametrelerine bağlı olarak % 5 – 75 arasında değişmektedir. En yüksek redüksiyon verimi (% 75), 1100°C 'de, 2° eğim ve 6 rpm dönüş hızında elde edilmiştir.

Karbotermik redüksiyonla elde edilen siyah kül saf suda çözündürülerek cevherden gelen empüritelerden temizlenebilmektedir. Çözelti sıcaklığının artması çözünebilen SrS miktarını arttırmaktadır. Katı/sıvı oranın artması çözeltideki Sr konsantrasyonunu arttırmasına rağmen düşük sıcaklıklarda çözünme verimini azaltmaktadır. Siyah külün 95°C 'de 1/5 katı sıvı oranıyla çözündürülmesi sonucunda 184,54 ppm Sr çözeltiye alınabilmektedir. Fakat liç sonrası yapılan filtrasyon işlemi sırasında çözelti

sıcaklığının düşmesi, çözünürlüğü azalttığı için stronsiyumun büyük bir kısmı çökerek çözeltiden ayrılmaktadır.

SrS çözeltisinden hem sodyum karbonat hem de amonyum karbonat kullanarak % 99'un üzerindeki verimlerle SrCO_3 çöktürülmüştür. SrS çözeltisine eklenen sodyum karbonat çözeltisi çok kısa sürede SrCO_3 'ün çökmesini sağlamaktadır. Beş dakikadan daha kısa süren çökme işleminden sonra çözeltideki Sr konsantrasyonu 15 ppm'den daha düşüktür. Çöktürme için gereken karbonat miktarının SrS çözeltisindeki stronsiyumun stokiometrik karşılığı olması yeterlidir. Karbonat konsantrasyonunun artması SrCO_3 'ün çökmesine herhangi bir etki göstermemektedir. Çözelti sıcaklığı çöktürme verimine etki etmemesine rağmen sıcaklık artışı çökelen SrCO_3 'ün kristallik derecesini arttırmaktadır. SrS çözeltisinden amonyum karbonat ile yapılan çöktürmelerde amonyum karbonatın yanı sıra amonyak (NH_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) ilavesi çöken SrCO_3 miktarını değiştirmemesine rağmen %10 NH_3 ve %1,2 H_2O_2 ilavesi çökelen SrCO_3 'ün kristal yapısını daha belirgin hale getirmiştir.

Suda ve derişik asitlerde çözünürlüğü oldukça düşük olan selestit (SrSO_4), asidik klorürlü ortamda baryum klorür ile çözeltiye alınabilmiştir. Çözelti sıcaklığının yükselmesi selestit çözünürlüğünü arttırmaktadır. Çözeltideki klor konsantrasyonuna etki eden NaCl ve HCl, iyonik şiddeti artırarak selestitin çözünabilirliğine katkı sağlamaktadır. Ancak 1 M NaCl ve 0,5 M HCl üzerindeki konsantrasyonlarda çözünme verimi düşmektedir. En yüksek selestit çözünürlüğü 85°C'de, 1/300 katı/sıvı oranıyla elde edilmiş olup çözeltiye geçen Sr miktarı 1391 ppm olarak (% 92,7 verim) tespit edilmiştir.

Asidik klorürlü stronsiyum çözeltisinden sodyum karbonat ile SrCO_3 başarıyla çöktürülmüştür. Başlangıç pH'ı yaklaşık 1 olan çözeltiye sodyum karbonat ilave edilerek çözelti pH'ı yükseltilmektedir. Çözelti pH'ının 5'in üzerine çıkmasıyla SrCO_3 çökmeye başlamaktadır. Asidik stronsiyum çözeltisine Sr konsantrasyonunun üç katı kadar sodyum karbonat ilave edilerek SrCO_3 çöktürülmüştür. Çözelti sıcaklığının artması hem çökme hızını hem de verimi arttırmaktadır. Yapılan çalışmalar neticesinde 25, 50 ve 75°C'deki çözeltilerde 120 dk sonunda SrCO_3 çöktürme verimi sırasıyla, % 83, 98 ve 99,5 olarak tespit edilmiştir.

Mekano-kimyasal dönüşümle SrCO_3 oluşumu, oldukça hızlı ve yüksek verimle gerçekleşmektedir. Selestit konsantresi, herhangi bir ön işlem yapılmaksızın, gezegen

tip bilyalı öğütücüde % 99,7 verimle SrCO_3 'a dönüştürülebilmektedir. Yapılan çalışmalarda öğütme hızının ve sürenin reaksiyon verimini arttırmada en önemli parametreler olduğu tespit edilmiştir. Ancak karbonat konsantrasyonunun kayda değer bir etkisi gözlenmemiştir. En yüksek mekano-kimyasal dönüşüm verimi, 300 rpm öğütme hızında, 1,5 M Na_2CO_3 çözeltisinde, iki saatlik öğütme ile elde edilmiştir.

Stronsiyum karbonatın kalsinasyonu, 900°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda başlamasına rağmen 1067°C 'ye kadar olan sıcaklıklarda oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Deneysel çalışmalarda 2 g SrCO_3 , 900°C 'de üç saatte % 17 oranında kalsine olabilmektedir. Fakat kalsinasyon sıcaklığı 1100°C 'ye çıkarıldığında 90 dakikada % 99'un üzerinde verim elde edilebilmektedir. 1200°C 'de ise 30. dakikada % 99 verime ulaşılabilir. Döner fırında yapılan kalsinasyon çalışmalarında 1100°C 'de SrCO_3 'ın tam verimde kalsinasyonu sağlanamamıştır. Ancak kalsinasyon öncesinde SrCO_3 'a ilave edilen % 15 ve % 30 oranındaki metalurjik kok, kalsinasyon verimini arttırarak tamamen kalsine olmasını sağlamaktadır. SrCO_3 'ın kalsinasyonu ile elde edilen SrO higroskopik bir malzeme olması sebebiyle atmosferik koşullarda hidrate olabilmektedir. Normal koşullarda SrO, 24 saat içinde 2 mol su alarak $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'e dönüşmektedir.

Stronsiyum karbonat, 1050°C 'de vakum (~ 1 bar) ortamında on katı kadar (mol olarak) saf Al tozu ile redüklenebilmektedir. Redüksiyon prosesinde önce SrCO_3 , SrO ve CO_2 'e parçalanır. Sonrasında Al, SrO'ı redükleyerek metalik Sr buharının oluşmasını sağlar. Sr buharı fazla Al içinde çözünerek Al_4Sr intermetaliklerinin oluşmasını sağlar. Çalışma ortamındaki vakum sebebiyle Sr buharının bir kısmı kaybedilmektedir. Bu sebeple çalışmalar, oksijen kısmi basıncını düşürmek için Ar atmosferinde yapılmıştır. Sıvı metale Ar atmosferinde SrCO_3 ve SrO eklenerek redüksiyon sağlanabilmektedir. Sıvı metale eklenen toz miktarı redüksiyon ile elde edilen Sr miktarını parabolik olarak arttırmaktadır. Redüksiyon sıcaklığı ve süresi arttıkça redüksiyon verimi de artmaktadır.

Sıvı metalde tozların karıştırılması yetersiz olduğu için reaksiyon ara yüzeyi çok düşük kalmaktadır. Bu sorunun üstesinden gelmek için, sıvı metale beslenen tozların karıştırma sistemiyle alüminyuma iyi şekilde dağılması sağlanmıştır. Karıştırmalı sistemde 1200°C 'de yapılan alüminotermik redüksiyon çalışmalarında en iyi redüksiyon (% 1,06 Sr), % 10 SrO'ın redüksiyonu ile elde edilmiştir. Redüksiyon öncesinde sıvı alüminyuma ilave edilen % 6 oranındaki Mg, sıvı alüminyumun yüzey

gerilimini azaltarak redüksiyon veriminin artmasını sağlamıştır. Al6Mg alaşımla yapılan redüksiyon çalışmalarında % 10 SrCO_3 'ın redüksiyonu ile % 1,45 Sr, % 10 SrO redüksiyonu ile % 5,15 Sr içeren Al-Sr master alaşımı elde edilmiştir.

Elde edilen master alaşımlar, içerdikleri Sr miktarına bağlı olarak farklı seviyelerde modifikasyon performansı sergilemektedirler. Saf Al ile üretilen master alaşımlar genel olarak modifikasyon için yeterli olamamıştır. Yalnızca % 10 SrO'nin redüksiyonu ile üretilen master alaşım, EtiAl 171 alaşımını kısmen modifiye edebilmiştir ve modifikasyon sonrasında alaşımdaki Sr miktarı 51 ppm olarak tespit edilmiştir. Al6Mg ile yapılan metalotermik redüksiyon neticesinde elde edilen master alaşımların hepsi EtiAl 171 alaşımını kısmen de olsa modifiye edebilmiştir. % 10 SrO'nin redüksiyonu ile üretilen master alaşım, ticari Al5Sr ile benzer modifikasyon performansı göstermektedir. Bu master alaşım ile gerçekleştirilen modifikasyon sonrası dökülen alaşımdaki Sr miktarı 517 ppm'dir.

KAYNAKLAR

- Abdel Halim, K.S., Ibrahim, S.S. & El-Barawy, K.A.** (2013). Isothermal reduction behaviour of celestite concentrate by solid carbon. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 118(4): 222-226.
- Alcock, C.B. & Itkin, V.P.** (1989). The Al-Sr (aluminum-strontium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 10(6): 624-630.
- Ale Ebrahim, H. & Jamshidi, E.** (2013). Kinetic study of celestite reduction by methane, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 118(4): 194-200.
- Arvanitidis, I., Du, S.C., Sohn, H.Y. & Seetharaman, S.** (1997). The intrinsic thermal decomposition kinetics of SrCO_3 by a nonisothermal technique, *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 28(6): 1063-1068.
- Arvanitidis, I., Xiao, X. & Seetharaman, S.** (1999). Effect of heat and mass transfer on the thermal decomposition of SrCO_3 compacts, *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 30(5): 901-908.
- Aydoğar, S., Erdemoğlu, M., Aras, A., Ucar, G. & Ozkan, A.** (2006). Dissolution kinetics of celestite (SrSO_4) in HCl solution with BaCl_2 , *Hydrometallurgy*, 84(3-4): 239-246.
- Balaz, P.** (2003). Mechanical activation in hydrometallurgy, *International Journal of Mineral Processing*, 72(1-4): 341-354.
- Balaz, P., Balaz, M. & Bujnakova, Z.** (2014). Mechanochemistry in technology: from minerals to nanomaterials and drugs, *Chemical Engineering & Technology*, 37(5): 747-756.
- Bi, S., Yun, X., Pei, J. Zhao, Y., Yan, Z. & Zhang, X.** (2017). Microstructure evolution of Al-Sr master alloy during continuous extrusion, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(2): 305-311.
- Bingöl, D., Aydoğar, S. & Gültekin, S.S.** (2010). Neural model for the leaching of celestite in sodium carbonate solution, *Chemical Engineering Journal*, 165(2): 617-624.
- Bingöl, D., Aydoğar, S. & Bozbaş, S.K.** (2012a). Optimization of the wet mechanochemical process conditions of SrSO_4 to SrCO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ by using response surface methodology, *Metall. and Materi. Trans. B*, 43(5): 1214-1219.
- Bingöl, D., Aydoğar, S. & Bozbaş, S.K.** (2012b). Production of SrCO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ by the dry mechanochemical processing of celestite, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(2): 834-838.

- Boateng, A.A. & Barr, B.V.** (1996). Modelling of particle mixing and segregation in the transverse plane of a rotary kiln, *Chemical Engineering Science*, 51(17): 4167-4181.
- Booth, H.S. & Pollard, E.F.** (1948). Reactions in inert fused substances: conversion of celestite to strontium carbonate, *Industrial & Engineering Chemistry*, 40(10): 1986-1988.
- Buğdaycı, M., Turan, A., Cucurachi, Y. & Yücel, O.** (2016). Strontium production from strontium oxide using vacuum aluminothermic process, *18th International Metallurgy & Materials Congress*, (pp.678-680). Turkey : Istanbul, September 29-October 1.
- Busey, H.M. & Pollard, E.F.** (1948). Conversion of strontium sulfate to carbonate in molten state - effect of alkali halides, *Industrial & Engineering Chemistry*, 40(10): 1988-1990.
- Candan, E., Atkinson, H.V., Turen, Y., Salaoru, I. & Candan, S.** (2011). Wettability of aluminum-magnesium alloys on silicon carbide substrates, *Journal of the American Ceramic Society*, 94(3): 867-874.
- Carlson, E.T.** (1954). Some properties of strontium hydroxide and its monohydrate, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 53(6): 371-372.
- Carrillo, F.R., Uribe, P. & Castillejos, A.H.** (1995). A laboratory study of the leaching of celestite in a pachuca tank, *Minerals Engineering*, 8(4-5): 495-509.
- Castillejos, A.H., delaCruz, F.P. & Uribe, A.** (1996). The direct conversion of celestite to strontium carbonate in sodium carbonate aqueous media. *Hydrometallurgy*, 40(1-2): 207-222.
- Coatney, R.L., Housh, L.M. & Van Dreser, M.L.** (1975). U.S. Patent No. 3,875,298 Retrieved from Google Patents.
- Davy, H.** (1812). *Elements of Chemical Chemistry*. London: J. Johnson and Co.
- Dinescu, R. & Preda, M.** (1973). Thermal decomposition of strontium hydroxide. *Journal of Thermal Analysis*, 5, 465-473.
- Doğan, H., Koral, M. and Kocakusak, S.** (2004). Acid leaching of Turkish celestite concentrate, *Hydrometallurgy*, 71(3-4), 379-383.
- Donatelli, A., Garzone, P. & Iovane, P.** (2015). Discharging granular material from a rotary kiln in a slumping regime: Theoretical and experimental studies. *Particuology*, 23(Supplement C), 56-61.
- Duan, D., Han, H., Chen, S., Zhou, E. & Zhong, L.** (2016). Experiment research on direct reduction of celestine by rotary hearth furnace process, *7th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing-TMS 2016* (pp.297-302). USA : Tennessee, February 14–18,
- Erdemoğlu, M.** (2009). Carbothermic reduction of mechanically activated celestite, *International Journal of Mineral Processing*, 92(3-4), 144-152.

- Erdemoğlu, M., Aydoğan, S. & Canbazoglu, M.** (2007). A kinetic study on the conversion of celestite (SrSO_4) to SrCO_3 by mechanochemical processing, *Hydrometallurgy*, 86(1-2), 1-5.
- Erdemoğlu, M., Aydoğan, S. & Gock, E.** (2009). Effects of intensive grinding on the dissolution of celestite in acidic chloride medium. *Minerals Engineering*, 22(1), 14-24.
- Erdemoğlu, M. & Canbazoglu, M.** (1998). The leaching of SrS with water and the precipitation of SrCO_3 from leach solution by different carbonating agents, *Hydrometallurgy*, 49(1-2), 135-150.
- Erdemoğlu, M., Sarkaya, M. & Canbazoglu, M.** (2006). Leaching of celestite with sodium sulfide, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 27(4), 439-442.
- Erdemoğlu, M. and Canbazoglu, M.** (1998). The leaching of SrS with water and the precipitation of SrCO_3 from leach solution by different carbonating agents, *Hydrometallurgy*, 49(1-2), 135-150.
- FactSage:Thermochemical Software for Windows** (Version 5.1) [Computer software]. Montreal, Quebec: Thermfact Ltd.
- Farahany, S., Ourdjini, A., Abu Bakar, T.A. & Idris, M.H.** (2014). A new approach to assess the effects of Sr and Bi interaction in ADC12 Al-Si die casting alloy. *Thermochimica Acta*, 575, 179-187.
- Fellner, P. & Lubyová, Ž.** (1981). Preparation of master alloy of aluminium with strontium by electrolysis of molten chlorides, *Chemical Papers*, 35(6), 763-767.
- Feng, P., Tang, J., Jin, X., Li, S. & Zeng, D.** (2006). Influences of Preparation conditions and melt treatment procedures on melt treatment performance of Al-5Ti-B and Al-10Sr master alloys, *J. Mater. Sci. Technol.*, 22(01): 50-54.
- Garcia-Cordovilla, C., Louis, E. & Pamies, A.** (1986). The surface tension of liquid pure aluminium and aluminium-magnesium alloy, *Journal of Materials Science*, 21(8): 2787-2792.
- Gruzleski, J.E.** (1989). Aluminum-silicon eutectic modification—sodium or strontium? In: B. Closset (Ed.), *Production and Electrolysis of Light Metals.*, (pp. 131-141). Oxford : Pergamon.
- Habashi, F.**, 1997. Alkaline Earth Metals. In: F. Habashi (Ed.), *Handbook of Extractive Metallurgy* (Vol. 4, pp.2247-2354) Germany : Wiley-VCH,
- Haynes, W.M.** (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, FL : CRC Press.
- Heydenrych, M.D., Greeff, P., Heesink, A.B.M. & Versteeg, G.F.** (2002). Mass transfer in rolling rotary kilns: a novel approach, *Chemical Engineering Science*, 57(18): 3851-3859.
- Hibbins, S.G.** (2000). Strontium and strontium compounds. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/0471238961.1920181508090202.a01>

- Iwai, M. & Toguri, J.M.**, (1989). The leaching of celestite in sodium carbonate solution. *Hydrometallurgy*, 22(1–2): 87-100.
- Janz, A. Gröbner, J., Mirković, D., Medraj, M., Zhu, J., Chang, Y. A., Schmid-Fetzer, R.** (2007). Experimental study and thermodynamic calculation of Al–Mg–Sr phase equilibria, *Intermetallics*, 15(4): 506-519.
- Juarez, R., Flores, A., Ochoa, R., Martinez, L., Torres-Torres, J. & Reyes, A.** (2017). Preparation of Al-Sr master alloys by the aluminothermic reduction of SrO using aluminum scrap at pilot plant scale, *Metallurgical Research & Technology*, 114(5): 512.
- Kori, S.A., Murty, B.S. & Chakraborty, M.**, (2000a). Development of an efficient grain refiner for Al–7Si alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 280(1), 58-61.
- Kori, S.A., Murty, B.S. & Chakraborty, M.**, (2000b). Development of an efficient grain refiner for Al–7Si alloy and its modification with strontium, *Materials Science and Engineering: A*, 283(1–2), 94-104.
- Langlais, J. & Harris, R.** (1992). Strontium extraction by aluminothermic reduction, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 31(2), 127-131.
- Liang, S.M., Engstler, M., Groten, V., Barrirero, J., Mucklich, F., Buhrig-Polaczek, A., Schmid-Fetzer, R.** (2014). Key experiments and thermodynamic revision of the binary Al-Sr system, *Journal of Alloys and Compounds*, 610, 443-450.
- Liao, C., Chen, J., Li, Y., Tu, R. & Pan, C.** (2012). Morphologies of Al₄Sr Intermetallic phase and its modification property upon A356 alloys, *Journal of Materials Science & Technology*, 28(6): 524-530.
- Liu, C., Su, Z., Xu, L., Zhang, L., Xie, T. & Wang, Y.** (2013). Extraction kinetics of strontium with SDS and Twain in celestine, *Chin. J. Geochem.*, 32(3), 269-272.
- Liu, C., Zhang, L., Xu, L., Su, Z., Xie, T. & Wang, Y.** (2014). Sr speciation in producing SrCO₃ with celestite, *Chin. J. Geochem.*, 33(3), 244-247.
- Lu, L., Nogita, K. & Dahle, A.K.** (2005). Combining Sr and Na additions in hypoeutectic Al–Si foundry alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 399(1-2): 244-253.
- MacMillan, J.P., Park, J.W., Gerstenberg, R., Wagner, H., Köhler, K., Wallbrecht, P.** (2000). Strontium and strontium compounds. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Retrieved from https://doi.org/10.1002/14356007.a25_321
- Martínez-L, A., Uribe S, A., Carrillo P, F.R., Coreño A, J. & Ortiz, J.C.** (2003). Study of celestite flotation efficiency using sodium dodecyl sulfonate collector: factorial experiment and statistical analysis of data, *International Journal of Mineral Processing*, 70(1–4): 83-97.
- Martinez, A. & Uribe, A.** (1995). Interfacial Properties of celestite and strontianite in aqueous-solutions, *Minerals Engineering*, 8(9), 1009-1022.

- Meng, J., Liu, G.S., Zhao, H.Y., Wang, L.J. & Yu, J.G.** (2009). Mechanism study on carbon reducing reaction in the preparation process of strontium carbonate (SrCO_3), *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 4(5) 586-589.
- Molina, C.M., Valdés, A. F., Valdez, R.M., Torres, J. T., Rosales, N.R., Estrada, R.G.** (2009). Modification of Al–Si alloys by metallothermic reduction using submerged SrO powders injection, *Materials Letters*, 63(9–10), 815-818.
- Monnin, C.** (1999). A thermodynamic model for the solubility of barite and celestite in electrolyte solutions and seawater to 200°C and to 1 kbar, *Chemical Geology*, 153(1-4): 187-209.
- Muñiz, R., Flores, A., Torres, J., Luna, S. & Rodríguez, N.** (2008). A kinetic study of the strontium extraction by metallothermic reduction using submerged SrO powders injection, *Materials Letters*, 62(4-5): 637-640.
- Setoudeh, N., Zamani, M.A.A. & Welham, N.J.** (2011). Carbothermic Reduction of mechanically activated mixtures of celestite and carbon, *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 5(2): 159 - 162.
- Obut, A.** (2007). Direct conversion of celestine to SrS by microwave heating, *Minerals Engineering*, 20(14): 1320-1322.
- Obut, A., Baláz, P. & Girgin, İ.** (2006). Direct mechanochemical conversion of celestite to SrCO_3 , *Minerals Engineering*, 19(11): 1185-1190.
- Owusu, G. & Litz, J.E.** (2000). Water leaching of SrS and precipitation of SrCO_3 using carbon dioxide as the precipitating agent, *Hydrometallurgy*, 57(1): 23-29.
- Panek, Z. & Fitzner, K.** (1987). Determination of phase-stability in the Sr-S-O system, *Thermochimica Acta*, 113, 359-368.
- Pekgülyüz, M.O. & Gruzleski, J.E.** (1989a). Dissolution of non-reactive strontium containing master alloys in liquid aluminum and A356 melts, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 28(1): 55-65.
- Pekgülyüz, M.O. & Gruzleski, J.E.** (1989b). Dissolution of reactive strontium-containing alloys in liquid aluminum and A356 melts, *Metallurgical Transactions B*, 20(6): 815-831.
- Plewa, J., Steindor, J., Nowakowski, J. & Fitzner, K.** (1989). Kinetics of SrSO_4 reduction with CO, *Thermochimica Acta*, 138(1): 55-66.
- Puigdomenech, I.** (2015). MEDUSA: Chemical Equilibrium Diagrams [Software]. Unpublished instrument. Retrieved May 15, 2017. Available from https://www.kth.se/polopoly_fs/1.386278!/Eq-Diagr_Java.zip
- Popescu, G., Soare, V., Dumitru, M. & Iacob, G.** (2012). Obtaining and characterization of nanostructured Al-Sr master alloys, *Supplemental Proceedings*. (pp. 43-50), Hoboken, NJ :, John Wiley & Sons, Inc.
- Pozdniakov, A.V., Glavatskikh, M.V., Makhov, S.V. & Napalkov, V.I.** (2014). The synthesis of novel powder master alloys for the modification of primary and eutectic silicon crystals, *Materials Letters*, 128, 325-328.

- Ptacek, P., Bartonickova, E., Svec, J., Opravil, T., Soukal, F., Frajkorova, F.** (2015). The kinetics and mechanism of thermal decomposition of SrCO_3 polymorphs, *Ceramics International*, 41(1): 115-126.
- Reardon, E.J. and Armstrong, D.K.** (1987). Celestite ($\text{SrSO}_4(\text{s})$) solubility in water, seawater and NaCl solution, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 51(1), 63-72.
- Rendon-Angeles, J.C., Pech-Canul, M.I., Lopez-Cuevas, J., Matamoros-Veloza, Z., Yanagisawa, K.** (2006). Differences on the conversion of celestite in solutions bearing monovalent ions under hydrothermal conditions, *Journal of Solid State Chemistry*, 179(12): 3645-3652.
- Risthaus, P., Bosbach, D., Becker, U. & Putnis, A.** (2001). Barite scale formation and dissolution at high ionic strength studied with atomic force microscopy, *Colloid Surface A*, 191(3): 201-214.
- Sanchez-Pastor, N., Pina, C.M. & Fernandez-Diaz, L.** (2007). A combined in situ AFM and SEM study of the interaction between celestite (001) surfaces and carbonate-bearing aqueous solutions, *Surface Science*, 601(14): 2973.
- Setoudeh, N. & Welham, N.** (2011). Ball milling induced reduction of SrSO_4 by Al, *International Journal of Mineral Processing*, 98(3-4), 214-218.
- Setoudeh, N. & Welham, N.J.** (2012). Mechanochemical reduction of SrSO_4 by Mg, *International Journal of Mineral Processing*, 104, 49-52.
- Setoudeh, N., Welham, N.J. & Azami, S.M.** (2010). Dry mechanochemical conversion of SrSO_4 to SrCO_3 , *Journal of Alloys and Compounds*, 492(1-2): 389-391.
- Shabestari, S.G. & Ghodrat, S.** (2007). Assessment of modification and formation of intermetallic compounds in aluminum alloy using thermal analysis, *Materials Science and Engineering: A*, 467(1-2), 150-158.
- Singerling, S.A. & Ober, J.A.** (2015). *Strontium*, U. S. Geological Survey, United States.
- Sonawane, R.S., Kale, B.B., Apte, S.K. & Dongare, M.K.** (2000). Effect of a catalyst on the kinetics of reduction of celestite (SrSO_4) by active charcoal. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 31(1): 35-41.
- Srirangam, P., Chattopadhyay, S., Bhattacharya, A., Nag, S., Kaduk, J., Shankar, S.** (2014). Probing the local atomic structure of Sr-modified Al-Si alloys, *Acta Materialia*, 65: 185-193.
- Suárez-Orduña, R., Rendón-Angeles, J.C., López-Cuevas, J. & Yanagisawa, K.** (2004). The conversion of mineral celestite to strontianite under alkaline hydrothermal conditions, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(14), 1331-1344.
- Suárez-Orduña, R., Rendón-Angeles, J.C. & Yanagisawa, K.** (2007). Kinetic study of the conversion of mineral celestite to strontianite under alkaline hydrothermal conditions, *International Journal of Mineral Processing*, 83(1-2): 12-18.

- Sun, X.-y., Lu, G.-m. and Fan, S.-d.** (2014). Electrochemical mechanism of electrolysis codeposition of Mg-Sr alloy in molten salt, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(5): 1629-1634.
- Turianicová, E., Obut, A., Zorkovská, A., Baláž, P., Matik, M., Briančin, J.** (2013). The effects of LiOH and NaOH on the carbonation of SrSO₄ by dry high-energy milling, *Minerals Engineering*, 49: 98-102.
- Wang, C., Jin, Z. & Du, Y.** (2003a). Thermodynamic modeling of the Al–Sr system, *Journal of Alloys and Compounds*, 358(1-2), 288-293.
- Wang, Y., Zhang, Z., Bian, X. & Zhang, J.** (2003b). Effect of rapid solidification on heat capacities of Al-Sr alloys, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 73(1): 323-331.
- Zarif, M., McKay, B., Li, J. & Schumacher, P.** (2010). Study of the effect of strontium (Sr) on the nucleation of eutectic silicon (Si) in high purity hypoeutectic Al-5Si alloys, *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 155, 506-511 pp.
- Zhang, Q.W. & Saito, F.** (1997). Mechanochemical processing of celestine, *Chemical Engineering Journal*, 66(1), 79-82.
- Zhang, Z., Bian, X. & Wang, Y.** (2003). Formation of microstructures of an Al–10 wt.% Sr alloy prepared by electrolysis and mixing, *Materials Letters*, 57(7): 1261-1265.
- Zhang, Z., Bian, X., Wang, Y. & Liu, X.** (2002a). Microstructures and modification performance of melt-spun Al-10 Sr alloy, *Journal of Materials Science*, 37(20): 4473-4480.
- Zhang, Z.H., Bian, X.F. & Wang, Y.** (2002b). Microstructural characterisation of nanoscale eutectics in melt spun Al-10 Sr alloy, *Materials Science and Technology*, 18(10), 1092-1096.
- Zorağa, M. & Kahruman, C.** (2014). Kinetics of conversion of celestite to strontium carbonate in solutions containing carbonate, bicarbonate and ammonium ions and dissolved ammonia, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 79(3): 345-359.
- Zorağa, M., Kahruman, C. & Yusufoglu, İ.** (2016). Conversion kinetics of SrSO₄ to SrCO₃ in solutions obtained by dissolving/hydrolyzing of equimolar amounts of NH₄HCO₃ and NH₄COONH₂, *Hydrometallurgy*, 163, 120-129.
- Zuliani, D.J. & Kulunk, B.** (1999). *U.S. Patent No. 5,882,443*, Retrieved from Google Patents.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Raşit SEZER
Doğum Tarihi ve Yeri : 09/04/1984 Espiye/Giresun
E-posta : rasitsezer@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** :2008, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** :2013, Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2008 – 2012 yılları arasında özel sektörde çeşitli firmalarda Ar-Ge mühendisi olarak çalıştı.
- 2012 yılından itibaren Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.
- 2013 – 2018 yılları arasında İTÜ, Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojileri UYGAR Merkezi'nde araştırmacı olarak çalıştı.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Sezer R.** & Arslan C. (2018). Mechano-chemical conversion of celestite in highly concentrated sodium carbonate media, *Physicochemical Problems in Mineral Processing*, DOI:10.5277/ppmp18134
- **Sezer R.**, Hızlı İ.G., Bilen A., Ertürk S. & Arslan C. (2017). Effect of mechanical activation on roasting of celestite ore", *MT Bilimsel*, (11), 53 – 59.
- Hızlı İ.G., **Sezer R.**, Gürsoy Ö., Ertürk S., Arslan C. & Dışpınar D. (2018). Production of modifier for Al-Si alloys, *1st International Symposium on Light Alloys and Composite Materials (ISLAC'18)*, March 22 – 24, Karabük, Turkey, 78 – 79.
- Hızlı İ.G., Bilen A., **Sezer R.**, Ertürk S. & Arslan C. (2017). Strontium Carbonate precipitation with ammonium carbonate from strontium sulphide solution, *XVIIth Balkan Mineral Processing Congress – BMPC 2017*, November 1 – 3, Antalya-Turkey, 551 – 555.

- Bilen A., Hızlı İ.G., **Sezer R.**, Ertürk S. & Arslan C. (2017). Strontium carbonate precipitation from strontium sulfide solution, *XVIIth Balkan Mineral Processing Congress – BMPC 2017*, November 1 – 3, Antalya-Turkey, 543 – 550.
- **Sezer R.**, Bilen A., Hızlı İ.G., Ertürk S. & Arslan C. (2017) Direct conversion of celestite to SrCO₃ by wet milling, *TMS 2017-146th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings*, February 26 – March 3, San Diego-USA, 609 – 614.
- Ertürk S., **Sezer R.**, Hızlı İ.G., Bilen A. & Arslan C. (2017). Roasting of celestite in laboratory scale rotary furnace", *8th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*, February 26 – March 3, San Diego-USA, 469 – 476.
- Hızlı İ.G., Bilen A., **Sezer R.**, Yilmaz E., Ertürk S. & Arslan C. (2017). Investigating the dissolution characteristics of strontium sulfide, *3rd Pan American Materials Congress*, February 26 – March 3, San Diego-USA, 539 – 545.
- Hızlı İ.G., Bilen A., **Sezer R.**, Ertürk S. & Arslan C. (2017). Production of strontianite from celestite ore in carbonate media, *3rd Pan American Materials Congress*, February 26 – March 3, San Diego-USA, 607 – 613.
- Bilen A., Hızlı İ.G., **Sezer R.**, Ertürk S. & Arslan C. (2016). Investigating the dissolution of celestite in BaCl₂ and MgCl₂ medium, *International Black Sea Mining & Tunneling Symposium*, , November 2 – 4, Trabzon-Turkey, 479 – 484 (in Turkish).