

Atık Elektro filtre Manyezit Tozlarının Çözünme Davranışının Optimizasyonu ve Geri
Kullanılabilirliğinin Belirlenmesi

Gözde Ayvazoğluyüksel

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2011

The optimization of dissolution behaviour of electrofilter magnesite dust waste and
determination of its recyclebility

Gözde Ayvazoğluyüksel

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Mining Engineering

July-2011

Atık Elektro filtre Manyezit Tozlarının Çözünme Davranışının Optimizasyonu ve Geri
Kullanılabilirliğinin Belirlenmesi

Gözde Ayvazoğluyüksel

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Cevher Hazırlama Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Haldun Kurama

Temmuz 2011

ONAY

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Gözde AYVAZOĞLUYÜKSEL'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Atık Elektro filtre Manyezit Tozlarının Çözünme Davranışının Optimizasyonu ve Geri Kullanılabilirliğinin Belirlenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Haldun KURAMA

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof Dr. Haldun KURAMA

Üye : Prof Dr. Sabiha KOCA

Üye : Doç Dr. Halil İPEK

Üye : Yrd.Doç.Dr.Derya ÖZ AKSOY

Üye : Yrd.Doç. Dr. H.Levent.HOŞGÜN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Manyezit cevheri ($MgCO_3$) kalsine manyezit, sinter manyezit ve magnezyum alaşımlarının üretiminde temel ham madde olarak önemini korumaktadır. Günümüzde magnezyum, diğer metallere inter-metalik alaşımlar oluşturabilme, yüksek kimyasal reaktivite, düşük yoğunluk gibi kendine has özellikleri nedeniyle alkalin refrakter üretimi, çimento, kireç, kağıt, şeker, cam ve demir-çelik üretimini kapsayan bir çok farklı market ve uygulamada kullanılmaktadır.

Bu çalışmada MAŞ Şirketi (Eskişehir-Türkiye) sinter ünitesinden sağlanan elektro-filtre manyezit tozunun geri kullanılabilirliğinin belirlenmesi için, HCl asit çözeltisi içindeki çözünme davranışının optimizasyonu araştırılmıştır. Deneysel işlem programı için magnezyum ekstraksiyon randımanı üzerinde etkili olan faktörlerin program verisi olarak kullanıldığı “merkezi kompozit dizayn” tekniği kullanılmıştır. Bu çalışmada göz önüne alınan değişkenler; karıştırma hızı, HCl asit konsantrasyonu, işlem sıcaklığı ve reaksiyon süresidir.

İstatistiksel analiz sonuçları değerlendirildiğinde, belirlilik katsayıları ($R-Sq$ ve $R-Sq$ (adj)) sırası ile 98.29% ve 96.46% olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, göz önüne alınan model ile deneysel verilerin uyumluluğunun oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Asıl ve diğer değişkenlerin çözünme verimi üzerindeki grafikleri incelendiğinde, çözünme verimi üzerinde etkili olan temel değişken HCl asit konsantrasyonu olarak belirlenirken, işlem sıcaklığının da çözünme verimi üzerinde etkili bir değişken olarak göz önüne alınması gerektiği tespit edilmiştir. İstatistiksel çalışmalarla desteklenen model kullanılarak %80 çözünme verimi için en uygun işlem koşulları; 500 rpm karıştırma hızı, 298° K işlem sıcaklığı, 0.4 M asit konsantrasyonu ve 1,80365 saat işlem süresi olarak hesaplanmıştır. Araştırma çalışması saf MgCl çözeltisi eldesine yönelik testler ile de desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler

Manyezit

Hidroklorik Asit

Katı sıvı ekstraksiyonu

Merkezi kompozit dizayn (CCD)

SUMMARY

Magnesite (MgCO_3) ore is keeping its importance as a basic raw material for the manufacturing of calcined or dead burning magnesite and magnesium alloys

In this study optimization of the dissolution step of electro-filter magnesite dust samples, supplied from the bag house of sintered unit of MAS Company (Eskisehir-Turkey), in HCl solution was investigated to determine of its recyclability. The central composite design (CCD) was used to design an experimental program to provide data to model the effects of various factors on magnesium extraction recovery. The variables investigated were stirring speed, temperature, HCl concentration, and reaction time.

According to statistical analyses the R-Sq and R-Sq (adj) was calculated as 98.29% and 96.46% respectively. These values clearly indicate a good agreement between experimental and predicted values for response to recovery. The main and interaction effect plots revealed that the extraction efficiency was strongly affected by HCl concentration; however, the positive contribution of the temperature differences could also be concerned. According to optimization analyses by using the CCD model, the optimum conditions for predetermined level of 80% conversion were determined as; stirring speed of 500 rpm, temperature of 298 K, HCl Concentration of 0.4 M and reaction time of 1, 80365 h.

Keywords:

Magnesite

Hydrochloric Acid

Solid-Liquid Extraction

Central Composite Design(CCD)

TEŞEKKÜR

Danışmanım olduğu günden bu yana, her konuda tecrübelerini ve bilgisini benimle paylaşan, ileri görüşüyle bana yön veren, yapıcı eleştirileri ile olumlu katkılar sağlayan Yüksek Lisans tez danışmanım Prof. Dr. Haldun KURAMA'ya çok teşekkür ederim.

Bu tezin gerçekleşebilmesi için sonsuz destek ve katkılarını esirgemeyen, her ihtiyaç duyduğumda yoğun çalışmalarının yanında bana da zaman ayıran, maden mühendisliği bölümü hocalarımın tümüne çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamın yanı sıra, her ihtiyaç duyduğumda bana verdikleri tüm katkı ve emeklerden dolayı, kıymetli dostlarım Fatma KARANFİL ve Nilüfer KÜÇÜKDEVECİ'ye çok teşekkür ederim.

Hayatımın her evresinde maddi ve manevi desteklerini bir an olsun esirgemeyen, her konuda arkamda duran, eğitim ve çalışma hayatımda çok büyük emekleri olan, tez çalışmamın gelişmesi ve sonuçlanması için sabırla beni destekleyen annem, babam, kız kardeşim ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimle...

Gözde AYVAZOĞLUYÜKSEL

Temmuz 2011

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. MAGNEZYUM	3
2.1.Magnezyum Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
2.2. Magnezyum Üretimi	5
2.3. Magnezyum Bileşikleri	6
2.3.1. Magnezyum Karbonat	6
<i>2.3.1.1. Magnezyum Karbonat Üretimi.....</i>	<i>7</i>
2.3.2. Magnezyum Oksit ve Hidroksit	9
<i>2.3.2.1. Magnezyum Oksit ve Hidroksit Üretimi.....</i>	<i>11</i>
2.3.3. Magnezyum sülfat	12
<i>2.3.3.1. Magnezyum sülfat üretimi</i>	<i>14</i>
2.3.4. Magnezyum klorür	14
<i>2.3.4.1. Magnezyum klorür üretimi</i>	<i>15</i>
2.4. Önemli Magnezyum Mineralleri ve Doğada Bulunuş Şekilleri.....	16
2.4.1.Dolomit.....	18
2.4.2.Olivin.....	19
2.4.3. Brusit	19
2.4.4. Buharlaşma ile oluşan Magnezyum Mineralleri	19
2.5. Manyezit.....	20
2.5.1.Manyezitin fiziksel ve kimyasal özellikleri	20
2.5.2. Türkiye’de ve Dünyada manyezit yatakları	21

2.5.3. Manyezitin üretim teknolojisi ve üretim miktarı.....	22
2.5.4. MAŞ tesisinde üretim.....	26
2.5.5. Manyezit ürünlerinin kalitesini etkileyen etmenler	27
2.5.5.1. <i>Kimyasal bileşim</i>	28
2.5.5.2. <i>CaO/SiO₂ oranı</i>	28
2.5.5.3. <i>Dökme özgül ağırlık</i>	28
2.5.5.4. <i>Periklas kristal boyutu</i>	29
2.5.5.5. <i>MgO oranı</i>	29
2.5.5.6. <i>Bor oranı</i>	29
2.6. Magnezyum Mineralleri ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları	29
2.6.1. Refrakter üretimi	30
2.6.2. İnşaat malzemesi üretimi	30
2.6.3. Gübre üretimi	30
2.6.4. Hayvan yemi üretimi	30
2.6.5. İlaç üretimi	31
2.6.6. Lastik ve plastik üretimi	31
2.6.7. Kağıt üretimi	31
2.6.8. Diğer kullanım alanları	32
3.KİMYASAL ÇÖZÜNDÜRME.....	34
3.1. Katı-Sıvı Ayırma Reaksiyon Türleri.....	35
3.1.1. Su ile çözündürülmesi	35
3.1.2. Oksit ve hidroksitlerin, çözündürülmesi	36
3.1.3. Katyon değiştirerek çözündürme	36
3.1.4. Kompleks iyon oluşturarak çözündürme.....	36
3.1.5. Yükseltgeme ve indirgeme ile çözündürme	37
3.2. Liç Süreçlerinin Kinetiği	37
3.3. Katı-sıvı Liç Teknikleri.....	39
3.3.1. Maden yatağında liç	39
3.3.2. Yığın liç.....	40
3.3.3. Süzme liç	40
3.3.4. Karıştırmalı liç.....	41
3.4. Katı-Sıvı Liç Sürecini Etkileyen Etmenler	42
3.4.1. Çözücünün türü	42

İÇİNDEKİLER (Devam)

3.4.2. Tane boyutu	44
3.4.4. Sıcaklık.....	45
3.4.5. Karıştırma hızı.....	45
3.4.6. Bulamaç yoğunluğu ve viskozitesi	46
4. MERKEZİ KOMPOZİT DİZAYN (CCD)	47
4.1. CCD ile İlgili Literatür Taraması	49
5. MANYEZİT VE DÜNYA EKONOMİSİNDEKİ YERİ	51
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	54
6.1. Malzemenin Temini ve Kimyasal Özellikleri	54
6.2. Metot	55
7. SONUÇ ve TARTIŞMALAR	
7.1. Model Geçerliliği ve Atıkların Analizi	57
7.2. Ana Etki ve Etkileşim Grafikleri.....	60
7.3.Varyans Analizi ve Y Cevabı İçin Tahmin Edilen Regrasyon Katsayıları	62
8. KAYNAKLAR DİZİNİ	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Çizelge 2.1.Magnezyum Elementinin Fiziksel Özellikleri	3
Çizelge 2.2.Magnezyum Karbonat ve Magnezyum Karbonat Trihidratın Fiziksel Öz.	6
Çizelge 2.3.Magnezyum Oksidin Fiziksel Özellikleri	9
Çizelge 2.4.Magnezyum Hidroksitin Fiziksel Özellikleri.....	10
Çizelge 2.5.Magnezyum Sülfatın Fiziksel Özellikleri	13
Çizelge 2.6.Magnezyum Klorür ve Magnezyum Klorür Hekzahidratın Fiziksel Öz	14
Çizelge 2.7.Bazı Önemli Magnezyum Mineralleri	17
Çizelge 2.8.Dünya Yıllık Manyezit Üretim Miktarları (1000 ton)	25
Çizelge 3.1.Tane Boyutuna Göre Liç Süreçleri	44
Çizelge 4.1.Merkezi Kompozit Dizayn Tablosu	48
Çizelge 5.1.Manyezitin Ülkelere Göre Dağılımı	52
Çizelge 6.1.Deneylerde Kullanılan Örneğin XRF Analizi.....	54
Çizelge 6.2.Manyezitin Ayrışma İçinde Araştırılan Deneysel Faktörler ve Kademeleri....	56
Çizelge 7.1.Faktör Merkezi Bileşim Dizayn Matrisi ve Tepki Fonksiyonun Değeri	59
Çizelge 7.2.Dönüşüm İçin Analiz Değişkenleri.....	62
Çizelge 7.3. % Dönüşüm Yüzdesi için Kabul Edilebilir Regresyon Katsayıları	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekiller

Şekil 6.1. Deneylede Kullanılan Örneğin XRD Analizi	55
Şekil 7.1. Y için Deneysel ve Tahmini Grafikler	58
Şekil 6.2. Deneysel Parametrelerinin Mg % dönüşüm tekli etkileri.....	61
Şekil 6.3 Deneysel parametrelerinin Mg % dönüşümü üzerine ikili etkileri.....	61

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

M	Molekül ağırlığı,g/mol
T	Sıcaklık, C, K
t	Zaman, s, st
V	Molar hacim, cm ³ /mol
µm	Mikro metre
Ø	Ortalama tane boyutu

Açıklama

Kısaltmalar

A	Angstrom
ABD	Amerika Birlesik Devletleri
ASTM	American Society for Testing and Materials
cm	Santimetre
çöz.	Çözelti
dk	Dakika
DPT	Devlet Planlama Teskilatı
et al.	Ve digerleri (yabancı kaynaklara ait)
g	Gram
k	Katı
kcal	Kilokalori
kg	Kilogram
MAS	Manyezit Anonim Şirketi
l	Litre
M	Molarite
ml	Mililitre
s	Saniye
st	Saat
XRD	X ısıtı difraksiyonu
XRF	X-ray fluoerсан

Açıklama

1.BÖLÜM

GİRİŞ

Periyodik sistemin ikinci grubunun ikinci toprak elementi olan magnezyum elementinin simgesi Mg, atom numarası 12, atom ağırlığı 24,32, erime noktası 651°C ve kaynama noktası 1110°C dir. Magnezyum yer kabuğunda en çok bulunan elementler arasında sekizinci sıradadır. Magnezyum kimyasal olarak çok aktif olduğundan doğada çeşitli bileşikler şeklinde yaygın olarak bulunur. Magnezyumun belli başlı mineralleri; dolomit, manyezit ve karnalittir. Magnezyum doğada deniz suyunda, yeraltı tuzlu sularında ve tuz yataklarında klorür şeklinde de mevcuttur.

1808 yılında Sir Humphry Davy bir civa katot kullanarak magnezyum oksidin elektrolizle indirgenmesi ile amalgam şeklinde magnezyum üretimini gerçekleştirmiştir. 1828 yılında Bussy, potasyum metali ile magnezyum klorür eritip, ilk kez magnezyum metalini üretmiştir. Faraday 1833 yılında magnezyum klorürden elektrolizle indirgeme ile magnezyum metalini elde etmiştir. 1886 yılında Almanya'da ilk defa magnezyum üretimi magnezyum klorürün elektroliziyle endüstriyel ölçekte gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel olarak magnezyum; en çok kullanılan ve ucuz yöntem olan elektroliz yöntemiyle magnezyum klorürün indirgenmesiyle %99,9 saflıkta üretilir (Kirk-Othmer, 1978).

Endüstride kullanılan en önemli magnezyum bileşikleri; magnezyum karbonat, magnezyum oksit ve hidroksit, magnezyum sülfat ve magnezyum klorürdür. Magnezyum mineralleri ve bileşikleri refrakter, inşaat malzemesi, gübre, hayvan yemi, ilaç, lastik, plastik ve kağıt üretimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Magnezyum ve magnezyum bileşiklerinin en önemli kaynaklarından biri manyezittir. Manyezit minerali bir magnezyum karbonat minerali olup, teorik olarak %47,7 MgO ve %52,3 CO₂ içeren, özgül ağırlığı 2,9-3,1 olan bir mineraldir. Rengi beyaz, sarı veya gri ve kahverengi arasında değişir. Mineral doğada genellikle jel-amorf ve iri kristalli olmak üzere iki şekilde oluşur. Manyezitin 900°C'deki kalsinasyonundan

elde edilen ürüne kalsine manyezit denir. Manyezitin 1650°C'nin üstündeki bir ısı ile işlenmesi sonrası elde edilen ürüne de sinter manyezit (tam yanmış manyezit) adı verilir (DPT, 2001).

Ülkemiz manyezit potansiyeli açısından toplam 160 milyon ton rezerv ile, dünyada sırasıyla Çin, Kuzey Kore, Eski Sovyetler Birliği Ülkeleri, Brezilya ve Avusturya gibi ülkelerin ardından 6. sırada bulunmaktadır. Türkiye'de manyezit yatakları Kütahya-Eskişehir-Bursa, Konya-Güney Anadolu Bölgesi ve Orta-Doğu Anadolu Bölgesi olmak üzere üç ayrı bölgede bulunmaktadır (Sarıiz ve Nuhoglu, 1992).

Eskişehir Manyezit İşletmelerinde (MAŞ) 500000 ton/yıl cevher zenginleştirilerek 180000 ton/yıl sinter manyezit üretilmektedir. Manyezitin refrakter malzeme üretiminde kullanılabilmesi için cevherdeki MgO oranının %48, SiO₂ oranının %2,5 ve CaO oranının %3 ve Fe₂O₃ oranının %1 olması istenmektedir. Bu nedenle ocaktan çıkarılan cevher zenginleştirme işlemine tabi tutulur. Elle ayıklama, optik ayırma, flotasyon, ağır ortam ayırması gibi yöntemlerle zenginleştirilir. Ocaktan çıkarılan elle ayıklama ile ayrılan ve kuvars-kalsit damarlı manyezitler ise tesis içerisinde kullanılmayıp, stoklanmakta ve hiçbir şekilde değerlendirilmemektedir. Bu manyezit artığının değerlendirilmemesi ülke ekonomisi için bir kayıptır. Bu nedenle bu artıkların değerlendirilmesi için yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada sinter manyezit tesisi atığının değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için manyezit atığından magnezyumun, hidroklorik asit çözeltisi ile liç edilerek kazanılmasına çalışılmıştır. Katı-sıvı liç sürecine sıcaklık, asit derişimi, karıştırma hızı ve sürenin etkileri araştırılmıştır.

2.BÖLÜM

MAGNEZYUM

Bu bölümde öncelikle magnezyum elementinin özelliklerine değinilmiş, magnezyum üretimi, magnezyum bileşikleri, önemli magnezyum mineralleri ve doğada bulunuş şekillerinden bahsedilmiştir. Daha sonraki bölümlerde Türkiye’de ve dünyada manyezit yatakları, manyezit üretim teknolojisi, magnezyum mineralleri ve bileşiklerinin kullanım alanlarından bahsedilmiştir.

2.1. Magnezyum Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Periyodik sistemin ikinci grubunun ikinci toprak alkali elementi olan magnezyum elementinin simgesi Mg, atom numarası 12 ve atom ağırlığı 24,32’dir. Magnezyum elementinin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir (Perry,1984).

Çizelge 2.1. Magnezyum Elementinin Fiziksel Özellikleri

Özellik	Değeri
Simgesi	Mg
Atom numarası	12
Atom ağırlığı	24,32
Elektron düzeni	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
İyon değeri	2
Yoğunluk (g/cm ³)	1,74
Erime noktası (°C)	651
Kaynama noktası (°C)	1110
Kristal yapısı	hekzagonal
Özgül ısı (cal/g°C)	0,25
Isıl iletkenliği (cal/cm.s.°C)	0,38 (oda sıcaklığı)
Elektrik iletkenliği (μ.ohm)	0,224

Magnezyum elementinin erime noktası 651°C, kaynama noktası ise 1110°C'dir. Magnezyum çok hafif, gümüş beyaz renkte, parlak bir metaldir. Magnezyum metali havada hemen mat renkli ince bir oksit tabakası ile kaplanır. 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ısıtılırsa parlak bir alev ile yanarak MgO (magnezya) 'e dönüşür. Kolayca şekil verilip ince plaka haline getirilebilir. Magnezyum elementinin oksijene olan yüksek ilgisinden dolayı oksijen ile oluşturduğu MgO, 2800°C sıcaklıklara kadar erimeyip katılığını devam ettirmesi nedeniyle refrakter malzeme özelliğine sahiptir.

Tabiatta en yaygın oksijen bileşiği olan SiO₂ ile daha kolay bileşik oluşturabilmektedir. Yüksek kimyasal reaksiyona girme kabiliyetinden dolayı tabiatta saf olarak magnezyuma rastlanmamaktadır. Tabiatta bilinen magnezyum minerallerinin 2/3'ü silikatlardan oluşmaktadır.

Normal koşullarda magnezyum, su ile magnezyum hidroksit oluşturmak üzere tepkimeye girer.



Magnezyum metali nötral veya bazik çözeltilerde yavaş hızda tepkimeye girer. Hidroklorik asit gibi epeyce derişik asit çözeltileri veya hatta seyreltik çözeltilerinde, asit'in hidroksit katmanının oluşmasını engellemesi nedeniyle tepkimelere rahatça girer. Ayrıca, birçok elementi orta değerliğe indirgeyebilir.

Hidroflorik asit (HF) dışında bilinen bütün asitler magnezyum metalini kolayca etkileyebilir. Hidroflorik asit'e maruz kaldığında film oluşur.



Magnezyum ve demir oksit karışımı tutuşturulursa, ısı üreterek şiddetle tepkimeye girer.



Magnezyum metali halojenlerle organik çözücü ortamında veya oksijen veya azot olmayan ortamda yüksek sıcaklıklarda halojenlerle doğrudan birleşir.





Yüksek sıcaklıklarda oksijen veya azotun biraz bulunduğu veya hiç bulunmadığı ortamda diğer magnezyum tepkimeleri aşağıda verilmiştir:



Magnezyum, alaşım haline getirilmeden yapım malzemesi şeklinde yaygın olarak kullanılamaz. Alüminyum, manganez, toryum, lityum, kalay, çinko ve zirkonyum gibi elementlerin ilavesi ile çeşitli kullanım alanları için uygun mekanik özelliklerde alaşımları üretilir.

2.2. Magnezyum Üretimi

Magnezyum, elektroliz veya ısıl indirgeme ile üretilebilir. En çok kullanılan ve en ucuz üretim yöntemi olan elektroliz sürecinde elektroliz hücresine magnezyum klorür beslenir. Isıl indirgeme yönteminde indirgeyici olarak ferrosilikon kullanılır.

Elektroliz yönteminde hammadde olarak magnezyum klorür,

1- Deniz suyu

2- Yer altı tuzlu suları

3- Magnezyum hidroksit hidroklorik asit ile tepkimesinden elde edilir.

Elektroliz yöntemi ile üretim yapılan Down sürecinde hammadde kaynağı olarak deniz suyu kullanılır. Deniz suyundaki MgCl_2 kireç ile Mg(OH)_2 olarak çökeltilir. Oluşan magnezyum hidroksit hidroklorik asit ile tepkimeye sokularak magnezyum klorür heksahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oluşturulur. Buharlaştırma ile $\text{MgCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ve MgCl_2 üretilir. Ancak MgCl_2 kullanıldığında Cl_2 kaybı riski olduğundan $\text{MgCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ elektroliz hücresine gönderilir. Elektroliz hücresinde oluşan klor, su ile yüksek

sıcaklıkta hidroklorik aside dönüştürülür. Erimiş magnezyum katotta açığa çıkar ve %99,9 saflıkta magnezyum metali üretilir (Çataltaş,1983).

2.3. Magnezyum Bileşikleri

Magnezyum bileşikleri en çok kullanılan ve yaygın bulunan bileşiklerdir. Endüstride kullanılan en önemli magnezyum bileşikleri; magnezyum karbonat, magnezyum oksit ve hidroksit, magnezyum sülfat ve magnezyum klorürdür.

2.3.1. Magnezyum karbonat

Magnezyum karbonat ($MgCO_3$) ticari olarak en önemli magnezyum bileşiklerinden biridir. Magnezyum karbonat içeren mineraller magnezyum metali ve diğer magnezyum bileşiklerinin üretiminde hammadde olarak kullanılır. Magnezyum karbonat ve magnezyum karbonat hidratin fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Magnezyum Karbonat ve Magnezyum Karbonat Trihidratın Fiziksel Özellikleri

Özellik	$MgCO_3$	$MgCO_3 \cdot H_2O$
Kristal şekli	trigonal	rombik
Kafes parametresi (A°)	a=5,61	
Renk	beyaz	renksiz
Kırınım indeksi	1,717; 1,515	1,495; 1,501; 1,526
Yoğunluk (g/cm^3)	3,037	1,850
Erime noktası ($^\circ C$)	350	165
Kaynama noktası ($^\circ C$)	900 (bozunma)	

Isıl iletkenlik(cal/cm.s.°C)		
100 °C	0,00023	
300 °C	0,00025	
Çözünürlük (g/100 g H ₂ O)	0,003425 ^{25°}	0,129 ^{25°}

Magnezyum karbonat MgCO₃.5H₂O, MgCO₃.3H₂O ve MgCO₃.H₂O hidratlarını oluşturur. Bu hidratlar sadece karbondioksit ortamında kararlıdır. Hava ile temas ettiklerinde bazik karbonata (5MgO.4CO₂.xH₂O) yavaş bir şekilde dönüşürler. Bazik magnezyum karbonat, magnezyum karbonat trihidrat çözeltisinin 50°C'nin üzerinde sıcaklıkta ısıtılması ile çökeltilebilir. Magnezyum karbonatın sudaki çözünürlüğü karbon dioksit basıncının artışı ve sıcaklığın azalması ile artar. 18 atm CO₂ basıncında kararlı olmayan kristal bikarbonat oluşur. Magnezyum karbonat MgCO₃.MgCl₂.7H₂O, 2MgCO₃.MgBr₂.8H₂O ve 2MgCO₃.MgBr₂.7H₂O gibi çift tuzları ve MgCO₃.K₂CO₃.8H₂O, MgCO₃.KHCO₃.4H₂O, MgCO₃.(NH₄)²CO₃.4H₂O, MgCO₃.Rb₂CO₃.4H₂O, MgCO₃.RbHCO₃.4H₂O ve MgCO₃.Na₂CO₃ alkali çift tuzlarını oluşturur. Çoğu doğal manyezit 450 ve 500°C sıcaklıklar arasında karbon dioksit vererek bozunur. 600°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hızla tamamen bozunur.

Magnezyum karbonat doğada magnezyum bileşiklerinin üretimi için en önemli hammaddelerden biri olan manyezit (MgCO₃) ve dolomit (MgCO₃.CaCO₃) şeklinde oluşur. Seyrek olarak da nesquehonit (MgCO₃.3H₂O); lansfordit (MgCO₃.5H₂O) ve hidromanyezit (3MgCO₃. Mg(OH)₂.3H₂O) olarak oluşur.

2.3.1.1. Magnezyum karbonat üretimi

Magnezyum karbonat manyezit ve dolomit gibi doğal cevherler ve magnezyum hidroksit veya magnezyum oksit hidrat bulamaçları olmak üzere belli başlı iki kaynaktan üretilir. Doğal manyezit genellikle refrakter, magnezyum metali veya diğer ürünlerin üretiminde kullanılmayacak kadar çok safsızlık içerir. Talk ve silis gibi safsızlıklar eleme gibi mekanik zenginleştirme yöntemleri ile ayrılabilir. Flotasyon daha detaylı saflaştırma sağlar. Sodyum silikat silis ve serpantini bastırmak için kullanılırken,

oleat veya oleik asit manyeziti toplamak için kullanılır. Manyezit ile safsızlık oluşturan mineraller arasındaki yoğunluk farkından yararlanarak ağır ortamlarla ayırma gerçekleştirilir. Ağır ortam oluşturmak için $6,7-6,9 \text{ g/cm}^3$ yoğunlukta ferro silikon taneleri kullanılır.

Oldukça saf manyezitin gerekli olduğu ticari uygulamalarda, mekanik zenginleştirme yöntemleri ile üretilen ürünün saflığı yeterli olmayabilir. Bu durumda saflaştırma çok sayıda kimyasal yöntemle yapılabilir. Ancak en yaygın kullanılan yöntem, kalsine edilmiş cevherin magnezyum bikarbonat çözeltisi oluşturmak üzere karbonlanmasıdır. Bu yöntemle %99 saflıkta magnezyum karbonat elde edilir. Magnezyum karbonat üretiminde en çok kullanılan hammaddelerden biri dolomittir. Dolomit döner fırında kalsine edilip oluşan kalsine ürün (CaO.MgO) suda bulamaç haline getirilir ve kalsinasyon gazları ile karbonlanır. Karbonlama mümkün olduğunca düşük sıcaklık ve genel olarak 5 atm basınçta yapılır. Sonuçta bulamaç içinde magnezyum bikarbonat çözeltide olup, kalsiyum karbonat ve diğer safsızlıklar katı fazdadır. Bulamaç süzülür ve süzüntü ısıtılarak, bazik karbonat çöktürülür.

Bazik magnezyum karbonat magnezyum hidroksit bulamacının doğrudan karbonlanması ve $\text{MgCO}_3.3\text{H}_2\text{O}$ 'un kaynatılması ile de hazırlanabilir. Deniz suyunu kullanan tesislerde magnezyum hidroksit, düşük karbon dioksit içeren baca gazları ile karbonlama sıcaklığına bağlı olarak doğrudan $\text{MgCO}_3.3\text{H}_2\text{O}$ veya $5\text{MgO}.4\text{CO}_2.6\text{H}_2\text{O}$ şeklinde katı faza dönüştürülür.

Magnezyum oksit yalıtım malzemesi gibi kimyasal saflığın çok önemli olmadığı ürünlerin üretiminde magnezyum hidroksit veya magnezyum oksit hidrat çözeltileri doğrudan karbonlanır. Karbonlama süresince sıcaklık ve derişimin dikkatli kontrol edilmesiyle ince kristalli $\text{MgCO}_3.3\text{H}_2\text{O}$ çökeleği elde edilir. Bu yoğun bulamaç hemen kalıplara gönderilip, $5\text{MgO}.4\text{CO}_2.6\text{H}_2\text{O}$ oluşturulur. Karbonlamadan önce kalsiyum karbonat gibi dolgu malzemeleri magnezyum hidroksit bulamaca ilave edilir. Kurutmadan sonra buhar borularının yalıtımında kullanılan çok hafif ve dayanıklı ürün elde edilir.

2.3.2. Magnezyum oksit ve hidroksit

Magnezyum oksit seyrek olarak doğada periklas olarak oluşur. Magnezyum oksit çok sayıda magnezyum bileşiklerinin ısıl bozunması sonucunda oluşan bir uç üründür. Saf magnezyum oksidin fiziksel özellikleri Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Ticari magnezyum oksidin fiziksel ve kimyasal özellikleri; hammaddesinin tabiatı, bozunma süresi ve sıcaklığı ile büyük ölçüde değişir. Kalsinasyon sıcaklığı artışı ile yoğunluğu artar ve reaktivitesi azalır. 400-900°C sıcaklık aralığında hazırlanan magnezyum oksit seyreltik asitlerde kolayca çözünebilir ve soğuk suda bile hızlıca hidratlaşır.

Ergitilmiş magnezyum oksit (fused) derişik asitlerde çözünmez. Su ile kolayca hidratlaşan 900°C’nin altındaki sıcaklıklarda hazırlanan oksitler kostik-kalsine magnezyum oksit (caustic-burned magnesia) olarak bilinir. Daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen reaktif olmayan magnezyum oksit, sinter magnezyum oksit (dead-burned 10 veya sinter magnesia) olarak bilinir. Magnezyum oksit düşük sıcaklıklarda zayıf elektriksel iletkenliğe sahipken, sıcaklık artışıyla iletkenliği hızla artar.

Magnezyum oksidin reaktif sınıfının hidratasyonu ile magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) oluşur. Saf magnezyum hidroksitin fiziksel özellikleri Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Magnezyum Oksidin Fiziksel Özellikleri

Özellik	Değer
Kristal şekli	kübik
Kafes parametresi (Å)	a=4,20
Renk	renksiz
Kırınım indeksi	1,736

Yoğunluk (g/cm ³)		3,58
Sertlik (Mohs)		5,5-6,0
Erime noktası (°C)		2800
Kaynama noktası (°C)		3600
Isıl iletkenlik (cal/cm.s.°C)	100°C	0,086
Elektriksel direnç (μ.Ω.cm)	850°C	2x10 ¹⁴
	980°C	3x10 ¹³
	2100°C	4,5x10 ⁸
Erime ısısı (cal/mol)	2642°C	18500
Özgül ısısı (cal/mol.K)	273-2073°K	10,86 + 0,001197 T-208700/T ²
Çözünürlük (g/100 ml H ₂ O)		0,00062 ²⁰
		0,0086 ³⁰

Magnezyum hidroksit 350°C sıcaklığın üzerinde bozunmaya başlar. Magnezyum oksit ve magnezyum hidroksitin her ikisi de havadan nemi ve karbon dioksiti absorplar. Magnezyum oksit ve hidroksitin yeteri kadar süre hava ile temas edilmesi sonucu bazik karbonata (5MgO.4CO₂.xH₂O) dönüşür. Magnezyum hidroksit genel olarak periklas ile birlikte brusit olarak bulunur.

Çizelge 2.4. Magnezyum Hidroksitin Fiziksel Özellikleri

Özellik	Değer
Kristal şekli	trigonal
Kafes parametresi (A°)	a=3,11
Renk	renksiz
Kırınım indeksi	1,559; 1,580
Yoğunluk (g/cm ³)	2,38

Sertlik (Mohs)	2,5
Erime noktası (°C)	350

2.3.2.1. Magnezyum oksit ve hidroksit üretimi

Magnezyum oksit magnezyum karbonat veya magnezyum hidroksitin kalsinasyonu ile üretilir. Ayrıca magnezyum klorür veya magnezyum sülfatın bozunması ile de ekonomik olarak üretilebilir. Magnezyum oksit çeşitli kullanım alanları için farklı özelliklerde üretilir. Sinter magnezyum oksit refrakter tuğla üretiminde yaygın olarak kullanılan yüksek yoğunlukta bir üründür. Saf magnezyum oksit 2000°C sıcaklığın üzerinde sinterleşme sıcaklığına sahiptir. Alümina, silis, kalsiyum oksit ve demir oksit gibi katkıları sinterleşme sıcaklığını epeyce düşürür. Doğal manyezit yoğunlukla 1400 °C sıcaklıkta sinter magnezyum oksit elde edilecek kadar safsızlık içerir.

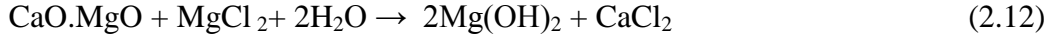
Refrakter ürün elde edilmesi için manyezit ve dolomitin kalsine edilmesinde kullanılan döner fırınlar, 2-3 m çapında ve 120 m uzunluğunda büyük fırınlardır. Fırınlar manyezit veya krom-manyezit tuğla ile kaplıdır. Kalsinasyon sürecinin koşulları dönme hızı, eğim ve besleme hızı ayarlanarak sıkı bir şekilde kontrol edilir. Isıl verim, beslenen malzemenin baca gazları ile ön ısıtılması ile artırılabilir. Fırın zıt akımla çalışır ve maksimum sıcaklığa boşaltma ucunun yakınında ulaşılır.

Kostik kalsine magnezyum oksit 900°C'den düşük sıcaklıklarda manyezit, dolomit veya magnezyum hidroksitin kalsine edilmesi ile üretilir. Kostik kalsine malzeme reaktiftir ve magnezyum klorür, magnezyum oksiklorür çimentosu, renk giderme reaktifi üretiminde kullanılır.

Manyezit 600-700°C sıcaklıklar arasında ve dolomit 700-900°C sıcaklıklar arasında hızla bozunur. Magnezyum karbonatın bozunması için maksimum sıcaklık 800°C, kalsiyum karbonat için ise 900°C 'dir. Magnezyum oksit magnezyum klorür veya sülfattan asidik bileşenlerle birlikte üretilebilir. Magnezyum klorür, 1300 ve

1700°C sıcaklıklar arasında tamamen bozundurulabilir. Magnezyum sülfat genellikle S, H₂S, H₂ veya CO gibi indirgen gazlarla bozundurulur. Magnezyum sülfat 1100°C'den 1200°C'ye kadar sıcaklıklarda bozundurulur.

Magnezyum hidroksit magnezyum tuzlarının çözeltilerinin çöktürülmesiyle veya reaktif magnezyum oksit'in söndürülmesiyle üretilir. En önemli endüstriyel yöntem deniz suyundan ve tuzlu sulardan magnezyum hidroksit'in çökeltilmesidir. Çökeltici olarak derişik kireç bulamaçları, kuru kireç tozları ve kalsine edilmiş dolomit kullanılır. Kalsine dolomit deniz suyundaki magnezyum klorür ile aşağıdaki gibi tepkimeye girer.



Deniz suyu ve tuzlu su belirli miktarda çözünmüş ve askıda katı safsızlık içerir. Bu safsızlıklar ön işleme alınmalıdır. Safsızlıklar, kalsiyum oksit veya kalsiyum hidroksit ile besleme çözeltilisindeki magnezyumun bir kısmının çökeltilmesiyle giderilir. Bu ön çökelek kalsiyum karbonat, silis, demir oksit ve diğer safsızlıkları içerir ve çöktürmeden sonra bulamaç olarak alınır. Esas çökeltme belirli miktarda kalsiyum hidroksit ile artırılmış tuzlu su veya deniz suyunun karıştırılmasıyla gerçekleştirilir ve büyük çökeltme tanklarında magnezyum hidroksit çökeleği deriştirilir. Çökeltme tankından alınan derişik bulamaç yaklaşık %10-15 magnezyum hidroksit içerir. Çözünebilir safsızlıklar, çöktürme tanklarına benzer tanklarda taze su ile zıt akımla yıkama ile alınır. Artırılmış alt akım, döner vakum filtrelerinde süzülür. Filtre keki % 25-50 Mg(OH)₂ içerir. Filtre keki kurutulur veya doğrudan kalsine edilir. Eczacılıkta kullanılacak Mg(OH)₂, yıkanmış bulamacın sprey kurutucu ile kurutulmasıyla elde edilebilir.

2.3.3. Magnezyum sülfat

Magnezyum sülfat (MgSO₄) çözeltiden elde edilemez, sadece magnezyum sülfat hidratlarından birinin dehidratasyonu ile üretilir. En bilinen magnezyum sülfat hidratları doğada kieserit olarak oluşan magnezyum monohidrat (MgSO₄.H₂O) ve

epsomit minerali şeklinde bulunan magnezyum heptahidrattır ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Magnezyum sülfatın fiziksel özellikleri Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Magnezyum Sülfatın Fiziksel Özellikleri

Özellik	Değer
Renk	renksiz
Yoğunluk (g/cm^3)	2,66
Erime noktası ($^{\circ}\text{C}$)	1124
Erime ısısı (cal/mol) 1127 $^{\circ}\text{C}$	3500
Özgül ısısı (cal/mol.K) 296-372 $^{\circ}\text{K}$	26,7
Çözünürlük ($\text{g/100 ml H}_2\text{O}$)	26 ^{0°} 73,8 ^{100°}

Magnezyum sülfat, karbon ile yaklaşık 750 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta aşağıdaki tepkimeye göre magnezyum oksite dönüştürülebilir.



Susuz magnezyum sülfat higroskopiktir ve nemli hava ile temas ettiğinde $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ’a dönüşür. Sülfürik asit ile magnezyum sülfat çözeltilerinden asit sülfat ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$) kristalleri elde edilebilir. Magnezyum sülfat çözeltisi ile MgO’in etkileşmesi ile veya magnezyum sülfat hidratin ısı bozunması ile bazik magnezyum sülfatlar üretilir. Doymuş magnezyum sülfat çözeltilerinde MgO’in dağıtılması ile $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{MgO} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{MgO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kristalleri hazırlanabilir.

2.3.3.1. Magnezyum sülfat üretimi

Saf magnezyum heptahidrat, MgO veya Mg(OH)₂ veya 5MgO.4CO₂.xH₂O'un sülfürik asit ile nötrleştirilmesiyle üretilir. MgO'in fazlası demir ve diğer safsızlıkları çöktürmek için ilave edilir. Çözelti süzülüp 1,35 özgül ağırlığına kadar buharlaştırılır ve soğutma ile MgSO₄.7H₂O kristallenir. Teknik sınıf magnezyum sülfat, kieserit (MgSO₄.H₂O), langbeinit (K₂SO₄.2MgSO₄), brusit (Mg(OH)₂), magnezyum hidroksit bulamaçları, potasyum endüstrisinin tuzlu suları, doğal tuzlu sular, deniz suyu salamuraları ve manyezitten elde edilebilir. Alçı taşı ve magnezyum sülfattan aşağıdaki tepkimeye göre magnezyum sülfat üretilir.



Tepkime tersinir olup, oluşan magnezyum sülfat sistemden sürekli alınmazsa tepkime tamamlanamaz.

2.3.4. Magnezyum klorür

Magnezyum klorür (MgCl₂) en önemli ticari bileşiklerden biridir. Susuz ve hegzahidrat (MgCl₂.6H₂O) şeklinde bulunur. Fiziksel özellikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Magnezyum klorür ve magnezyum klorür hegzahidratın fiziksel özellikleri

Özellik	Magnezyum klorür	Magnezyum klorür hegzahidrat
Kristal şekli	hegzagonal	monoklinik
Kafes parametresi (Å)	6,22	9,90; 7,15; 6,10
Renk	parlak beyaz	renksiz

Kırınım indeksi	1,675; 1,59	1,495; 1,507; 1,528
Yoğunluk (g/cm ³)	2,316	1,56
Erime noktası (°C)	708	116-118
Kaynama noktası (°C)	1412	bozunma
Çözünürlük (g/100 g H ₂ O)	52,8 ^{0°}	28 ^{10°}
	73 ^{100°}	918 ^{100°}

Susuz magnezyum hidroksit ve hegzahidratın her ikisi de sulanır ve nemli ortamda doymuş çözeltilerini oluştururlar. Magnezyum klorür 2, 4, 6, 8 ve 12 mol su ile hidratlarını oluşturur. Ancak sadece hegzahidrat ticari öneme sahiptir. Hegzahidrat sadece -3,4 ve 116,7 °C sıcaklıklar arasında kararlıdır.

Magnezyum klorür potasyum ve amonyum klorürün sulu çözeltileri ile çift tuzlar oluşturur. Karnalit (KCl.MgCl₂.6H₂O), MgCl₂.6H₂O'un önemli bir kaynağıdır. Amonyum karnalit (NH₄Cl.MgCl₂.6H₂O) susuz MgCl₂ vererek ısıl olarak bozundurulur. Magnezyum klorür amonyakla MgCl₂.6NH₃, MgCl₂.2NH₃ ve MgCl₂.NH₃ bileşiklerini oluşturur. MgO ile çok sayıda oksiklorürler (MgCl₂-MgO-H₂O) meydana gelir.

Magnezyum klorür deniz suyunun belli başlı bileşiklerinden birisidir. Bundan dolayı, çoğunlukla deniz suyunun buharlaşması ile oluşan tuzlu sularda ve tuz yataklarında bulunur. Seyrek olarak da doğada bischofit (MgCl₂.6H₂O) ve karnalit (KCl.MgCl₂.6H₂O) minerali şeklinde oluşur.

2.3.4.1. Magnezyum klorür üretimi

Magnezyum klorür; karnalit veya potasyum endüstrisinin tuzlu suları, yeraltı tuzlu suları, deniz suyu ve karbon veya karbonlu bileşikler varlığında çeşitli kaynaklardan elde edilen magnezyum oksitin klorlanması gibi dört ana kaynaktan üretilir. Magnezyum metali ile TiCl₄ ve benzer metal klorürlerin indirgenmesi sırasında yan ürün olarak da üretilir.

Karnalitten potasyum klorür kazanıldıktan sonra ana çözelti %28'e kadar magnezyum klorür içerir. Ana çözeltideki potasyum klorür, sodyum klorür ve magnezyum sülfatın kristallenmediği koşullarda magnezyum klorürün derişimi artırılarak saflaştırılır. Saflaştırılmış tuzlu suyun 1,435 yoğunluğa kadar buharlaştırılmasıyla ergitilmiş magnezyum klorür elde edilir ve soğutulmasıyla camısı ürüne katılır. Tuzlu sularından kalsiyum hidroksitle çökeltme ve karbon dioksitle bulamacın karbonlanması gibi çok sayıda yöntemle magnezyum klorür kazanılabilir. Deniz suyundan magnezyum klorür üretimi, kireç veya dolomitte magnezyum hidroksitin çökeltmesine dayanır. Karbonlu bileşik varlığında magnezyum oksitin klorlanması ile susuz magnezyum klorür üretilir. Magnezyum oksitin doğrudan klorlanması dışında diğer magnezyum klorür kazanım yöntemlerinin hepsinde hidratlı bileşik üretilir.

Magnezyum heksahidrattan susuz magnezyum klorür çok sayıda yöntemle üretilir. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır (Kirk-Othmer, 1978; Çataltaş, 1983) :

1. Hidratasyon suyunun üçte ikisinin havada ve son iki molekülün hidrojen klorür veya klorür ortamında buharlaştırma ile alındığı iki kademeli dehidratasyon,
2. $MgCl_2$ ve NH_4Cl sulu çözeltisinin amonyak ile etkileşmesiyle $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'un $MgCl_2 \cdot 6NH_3$ 'a dönüşmesi ve magnezyum metal taneleri ile karıştırılan bu bileşigi yaklaşık $430^\circ C$ sıcaklıkta susuz magnezyum klorüre bozundurma,
3. Amonyum klorür ve magnezyum klorürün buharlaştırılmasıyla $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'un $NH_4Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'a (amonyum karnalit) dönüştürölüp, ilk basamakta yaklaşık $180^\circ C$ sıcaklıkta kristal suyun buharlaştırılması ve sonra $300-350^\circ C$ sıcaklıkla susuz tuzun ısıtılmasıyla amonyum klorürün giderilmesi.

2.4. Önemli Magnezyum Mineralleri ve Doğada Bulunuş Şekilleri

Magnezyum yerkabuğunda en çok bulunan elementler arasında sekizinci sıradadır. Deniz suyu, magnezyum bileşiklerinin çok önemli kaynağı olduğundan, hammaddeler yaygın şekilde yeryüzüne dağılmıştır. Deniz suyunda %0,11 kadar Mg^{+2} iyonu vardır.

Magnezyum elementinin doğada asıl bulunuş şekli, suda çözünmeyen bir mineral olan, dolomit ((Mg,Ca)CO₃) ve manyezit (MgCO₃) ile suda çözünen ve kaya tuzu maden ocaklarında, kaya tuzunun üzerindeki tabakaları oluşturan MgCl₂ ve MgSO₄ ve bunların potasyum bileşikleriyle yaptıkları çifte tuzlar olan kainit (KCl.MgSO₄.3H₂O), şönit (K₂SO₄.MgSO₄.6H₂O) ve karnalit (MgCl₂.KCl.H₂O)'tir.

Bundan başka magnezyum karışık silikatlar şeklinde talk ve amyant yapısında bulunur. Bazı önemli magnezyum mineralleri Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Aşağıda verilmiş olan magnezyum minerallerinin hepsinden magnezyum elde etmek ekonomik olarak imkansızdır. Takip eden bölümlerde, hammadde olarak üretim yapılabilen magnezyum mineralleri sırası ile verilmiştir.

Çizelge 2.7. Bazı önemli magnezyum mineralleri

Mineral	Formülü
Karnalit	KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O
Bisofit	MgCl ₂ .6H ₂ O
Periklaz (magnezya)	MgO
Sellait	MgF ₂
Spinel grubu	MgO.Al ₂ O ₃
Brusit	Mg(OH) ₂
Manyezit	MgCO ₃
Dolomit	MgCO ₃ .CaCO ₃
Ankerit	(Mg,Fe)Ca(CO ₃) ₂
Artinit	Mg ₂ (CO ₃)(OH) ₂ .3H ₂ O
Hidromanyezit	Mg ₅ (CO ₃)(OH) ₂ .4H ₂ O
Epsomit	MgSO ₄ .6H ₂ O
Asarit	MgHBO ₃

Borasiit	$5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$
Ludvigii	$(\text{Mg,Fe})_2\text{Fe}(\text{BO}_3)\text{O}_2$
Forsterii	Mg_2SiO_4
Olivin	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
Hümit	$\text{Mg}_7(\text{SiO}_4)_3(\text{OH,F})_2$
Pirop	$\text{Mg}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
Enstatii	MgSiO_3
Tremolit	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{SiO}_{11})_2(\text{OH})_2$
Aktinolit	Demirli tremolit
Sepiyolit	Lületaşı - $\text{Mg}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Talk	$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
Serpantin	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Flogopit	Mg'lu mika
Biyotit	Mg'lu mika
Penin	Mg'lu klorit
Vermikülit	Mg kili
Kainit	$\text{KClMgSO}_4 \cdot 1\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$
Polihalit	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Mg}_5\text{O}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2.4.1. Dolomit

Bir kalsiyum-magnezyum karbonattır ((Mg,Ca)CO₃). Teorik olarak %45,65 MgCO₃ içerir. Pratikte bu oran %10 ile %40 arasında değişmektedir. Dolomitten MgO elde etmek için önce Ca ayrılmakta daha sonra ise MgO elde edilmektedir. Bu yöntem ilk olarak 1913'de ABD'de kullanılmıştır. Ancak günümüzde dolomit magnezyum endüstrisinde daha çok deniz suyundan magnezya eldesinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

2.4.2. Olivin

Bir magnezyum-demir silikat ((Mg, Fe)₂ SiO₄) olan ve teorik olarak %23,4 MgO içeren olivin, magnezya eldesinden çok forsterit üretiminde kullanılır. Olivin, forsterit (Mg₂SiO₄) ve fayalit (Fe₂SiO₄) katı eriyik karışımından ibarettir. Rengi zeytin yeşili olduğundan olivin adını almıştır. Mg/Fe oranı 16 arasındadır. Çoğunlukla cevher % 43-49 MgO ve %24-43 SiO₂ içerir. Forsterit, alüminyum ve magnezyum döküm işlerinde, kalıp yapmada yararlanılan özel kum ve gübre olarak kullanılmaktadır.

2.4.3. Brusit

Brusit (Mg(OH)₂), magnezyum hidroksit, magnezyum tuzları ile NaOH çözeltilerinden meydana gelir.



20°C sıcaklıkta suda % 35 çözünen magnezyum klorür ile hidroksit çözeltisinin tepkimesi sonucunda magnezyum hidroksit elde edilir. Suda az miktarda çözünen magnezyum hidroksit, fazla miktarda iyonlarına ayrıştığından kuvvetli asitleri nötrleştirir. Fazla miktarda nem kapıcı özelliği olan magnezyum klorür su ile kaynadığı takdirde yavaş yavaş hidroliz olarak HCl gazı çıkar ve geriye Mg(OH)₂ kalır. Bir magnezyum hidroksit olan brusit, teorik olarak %69,1 MgO ve %30,9 H₂O içermektedir. Ekonomik olarak nadiren işletilir.

2.4.4. Buharlaşma ile oluşan magnezyum mineralleri

Başta karnalit, kieserit, kainit, polihalit olmak üzere yapısında Mg bulunan bazı magnezyum klorür ve sülfatlar buharlaşma ile oluşur. Bu magnezyum mineralleri sondaj eriyiklerinden çözelti madenciliği yöntemi ile elde edilebilir ve daha çok metalik magnezyum üretiminde kullanılırlar. Magnezyum ve magnezyum bileşikleri üretiminde hammadde olarak en çok manyezit cevheri kullanılmakla birlikte, deniz suyundan magnezya ve sonrada magnezyum klorür eldesinde katkı maddesi olarak dolomit, forsterit malzeme üretiminde olivin ve metalik magnezya eldesi için de bu magnezyum

mineralleri kullanılmaktadır. Deniz ve göl sularından da çeşitli süreçler ile metalik magnezyum üretilmektedir.

Önceki bölümlerde bünyesinde magnezyum bulunan önemli magnezyum mineralleri sıralanmış ve bunlar içerisinde hammadde olarak üretilen dolomit, olivin, brusit ve buharlaşma ile oluşan magnezyum mineralleri hakkında genel bilgiler verilmiştir. Bundan sonraki bölümlerde bu çalışmada manyezit artıklarından magnezyumun katı-sıvı ayırma ile geri kazanılması incelendiğinden manyezit minerali hakkında detaylı bilgiler verilmiştir.

2.5. Manyezit

2.5.1. Manyezitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Manyezit; formülü $MgCO_3$ olup, teorik olarak bileşiminde %52,3 CO_2 %47,7 MgO ve çok az miktarda Fe_2O_3 bulunan, sertliği 3,4-4,5 arasında, özgül ağırlığı 2,9-3,1 olan mineraldir. Rengi beyaz, sarı veya gri ve kahverengi arasında değişir. Tabiatta jel-amorf ve iri kristalli olmak üzere iki şekilde oluşur. Sert ve kompleks bir mineral olup, serpantin veya benzeri kayaların bozunma ürünüdür. Jel-amorf manyezit, genellikle saf olarak bulunmakla beraber, bir miktar demir, kireç, alümina ve pek az serbest silis karışmış olabilir. Cevherin kalitesi de içerdiği bileşiklerin miktarlarına göre artar ya da azalır.

Kalsit ve dolomit minerallerinde olduğu gibi, manyezit ısıtılınca bozunup, CO_2 içeriğini kaybetmektedir. $700^\circ C$ ile $1000^\circ C$ arasında ısıtılarak kostik kalsine manyezit, $1450-1750^\circ C$ arasında yapılan ısı işlemi ile %0,5 CO_2 içeren oldukça yoğun ve sert sinter manyezit, %0,1'in altında demir içeren saf manyezit elektrik fırınlarında $1700^\circ C$ 'nin üstünde ısı işleme tabi tutularak çakmaktaşına benzer yoğun bir madde olan ergitilmiş magnezyum oksit elde edilir. Ergitilmiş manyezitin özgül ağırlığı 3,65 olup çok yüksek sıcaklıklara dayanabilmektedir.

Magnezyum, gerek metal olarak ve gerekse bileşik halinde bugünkü teknolojinin önemli bir hammaddesidir. Magnezyum tüketimi, en çok MgO, MgCl₂, Mg(OH)₂, MgSO₄ vb. magnezyum bileşikleri şeklinde gerçekleşmektedir. Bütün bunların başında toplam dünya tüketiminin % 80' ini kapsayan sinter manyezit yüksek ergime noktası nedeni ile refrakter malzeme endüstrisinin en önemli girdisi durumundadır. MgO ve diğer magnezyum bileşiklerinin en önemli kaynağı manyezittir. Manyezit bir magnezyum karbonat minerali olup tabiatta sık rastlanan bileşiklerden birisidir.

Manyezit minerali tabiatta, kullanım alanlarının gereklerine uygun özelliklerde rastlamak oldukça zordur. Çünkü herhangi bir yabancı elementin manyezit içerisinde %0,1 mertebesinden az veya çok bulunması, manyezitin bugünkü teknoloji ile ekonomik olarak değerlendirilip değerlendirilemeyeceğini belirleyebilmektedir.

Manyezitte düşük porozite, yüksek refrakterlik, yüksek mukavemet, hacimsel kararlılık, kimyasal dayanıklılık aranır. Özgül ağırlık 3,0 gr/cm³'den büyük olmalı, bor oranı ise %0,17'den fazla olmamalıdır (Sarıiz ve Nuhoglu, 1992; DPT, 2001).

2.5.2. Türkiye'de ve dünyada manyezit yatakları

Manyezit, amorf-jel manyezit yatakları ve iri kristalli manyezit yatakları şeklinde oluşur: Çok ince kristalli, hatta yer yer amorf olan, hemen hemen hiç demir içermeyen amorf-jel manyezit yatakları, çoğunlukla serpantin kayaçları içinde çeşitli şekil ve boyutlarda bulunur. En önemli örneklerine Türkiye, Yugoslavya ve Brezilya'da rastlanmaktadır. Bu tür manyezitlerin gang mineralleri serpantin, silis mineralleri, demir oksit hidratlar, kil mineralleri, çok seyrek olan kalsit ve dolomittir.

İri kristalli manyezit yatakları, çoğunlukla bol demir içeren ve büyük yataklar şeklinde daha çok, yaşlı kayaçlarla beraber bulunan manyezit yataklarıdır. Yatakların bulunduğu kayaçlar genellikle dolomit, kireçtaşı ve grafitçe zengin kumlu, killi ve silisli şistlerdir. Bu tip manyezit örnekleri Pireneler, Doğu Alpler, Karpatlar ve Urallar ile Sibirya ve Çin'de bulunur. Kireçtaşı veya dolomitte magnezyum bikarbonatlı çözeltilerin etkisi ile oluştuğu sanılan bu tür yataklar, dolomit ve kalsiti de safsızlık

olarak içerirler. Bu manyezitlerin gang mineralleri dolomit ve kalsitten başka talk, klorit, kuvars, hematit, enstatit, diopsit, tremolit ve serpantindir (Uçbaşı, 1991).

Ülkemiz manyezit potansiyeli açısından 160 milyon ton rezervle, dünyada sırasıyla Çin, Kuzey Kore, Eski Sovyetler Birliği Devletleri, Brezilya ve Avusturya'nın ülkelerin ardından 6. sırada bulunur. Dünya toplam rezervinin %4,12'si Türkiye'dedir. Ülkemizdeki manyezit yatakları Kütahya-Eskişehir-Bursa, Konya-Güney Anadolu Bölgesi ve Orta Doğu Anadolu Bölgesi olmak üzere üç ayrı bölgede bulunur.

65 milyon ton ile toplam rezervinin %28'ini içeren Kütahya-Eskişehir-Bursa Bölgesi'nde ocaklar Balıkesir-Bursa, Bilecik, Afyon, Polatlı ve Kütahya ile sınırlanmış alan içinde kalır. Toplam rezervin %50'sine sahip olan Konya-Güney Anadolu Bölgesi'nde ocaklar Konya-Fethiye ve Adana-Gaziantep illerini içine alan kısımda bulunur. 10 milyon ton ile İç-Doğu Anadolu Bölgesi'nde ocaklar Erzincan, Erzurum, Çankırı, Çorum ve Yozgat illerinde mevcuttur (Sarız ve Nuhoglu, 1992).

2.5.3. Manyezitin üretim teknolojisi ve üretim miktarı

Manyezit teknolojisi, maden yatağından cevherin üretimi ile başlar. Maden yatağından genellikle açık işletme yöntemleriyle, nadiren de kapalı işletme yöntemleriyle üretilen cevher genel olarak bir zenginleştirme işlemine tabii tutulur.

Zenginleştirme işlemi; cevheri gang minerallerinden ayırmadan ibarettir. Kristal manyezitin karakteristik gang mineralleri dolomit, biyotit, gröna, talk, kuvars, jel manyezitin ise serpantin ve opaldir. Genel olarak manyezit; el ile ayıklama, ağır ortam, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma, flotasyon ve optik yöntemler ile zenginleştirilmektedir.

Hidratasyon, dereceli kalsinasyon, kalsinasyon ve gravite gibi diğer zenginleştirme yöntemleri de kullanılabilir.

El ile ayıklama, manyezit ile gang mineralleri arasındaki renk farkından yararlanılarak yapılan zenginleştirmedir. Uygulanan tane boyutunun 25 mm'den daha büyük olması gerekmektedir. Optik ayırıcılardan yararlanılarak da ayırma yapmak mümkündür.

Ağır ortamla zenginleştirme, manyezit ile gang mineralleri arasındaki yoğunluk farkından yararlanılarak yapılan zenginleştirme yöntemidir. Ağır ortam kabı olarak koni tambur ve siklon kullanılmaktadır. Ağır ortam oluşturmak için 6,7-6,9 gr/cm³ yoğunluktaki atomize ferrosilikon kullanılmaktadır.

Manyetik ayırma, serpantin manyetik özelliği manyezitten daha fazla olması nedeniyle uygun tane iriliklerinde yapabilmektedir. Örneğin Yunanistan'da Scalistri'ye ait Kakovos yatağında ve Kümaş'ta -15+4 tane boyunda manyezitin serpantinden ayrılmasında 7 ünite, çift modüllü Permroll Model 3A manyetik ayırıcıları başarılı şekilde kullanılmaktadır.

Elektrostatik ayırma, manyezit ile gang mineralleri arasında az da olsa dielektrik katsayı farkı ile gerçekleştirilir. Ancak uygulamada pahalı olduğu için nadiren uygulanır.

Flotasyon ile zenginleştirme yönteminde, karbonatlar, silikatlar ve demir oksit hidratlardan manyezitin ayrılması için toplayıcı olarak genellikle yağ asitleri ve sabunlar kullanılır. Flotasyon hafif alkali ortamda yapılır. Su içinde erimiş bulunan kalsiyumu çöktürmek için soda, kalgon, sodyum silikat gibi maddeler kullanılmaktadır.

Bastırılması istenen gangin cinsine göre sodyum sülfür, sodyum silikat ve tannik asit gibi bastırıcılar kullanılır. Yüzdürülen mineralle yüzmesi istenmeyen mineral benzer kimyasal yapıda olduğundan bastırıcıların dikkatle seçilmesi ve miktarının iyi ayarlanması gerekir.

Hidratasyon yoluyla ayırma işleminde, kalsine manyezit su ve subuharı ile ıslatılarak bekletilir. Bu karışım elekten geçirilerek kısmen temizlenir.

Dereceli kalsinasyon yönteminde, manyezit, kalsit ve dolomitten daha düşük sıcaklık derecelerinde kalsine edilir. Hammadde, manyezitin kalsine olduğu sıcaklıkta kalsine edilir. Bu esnada manyezit sertliğini kaybeder ve daha sert olan kalsit, dolomit ve silikatlardan öğütülerek ayrılır.

Kalsinasyon ve yerçekimi ile ayırma, manyezit ve silisyumlu bileşik içeren hammaddenin derişimi artırılmadan önce 600-900°C sıcaklıklarda kalsine edilir. Bu işlem esnasında manyezit kısmen veya tamamen ayrışarak 1,3-1,9 g/cm³ görünür özgül ağırlık kazanır. Silisyumlu bileşik ise, sadece toplam suyunu kaybeder ve 2,2-2,3 g/cm³ görünür özgül ağırlık kazanır. Böylece yoğunluk farkından yararlanarak ayırma yer çekimi yöntemi ile gerçekleştirilir. Sulu ortamlarda yerçekimi ayırması kostik kalsine manyezitin su almasına ve görünür yoğunluğun 1,9-2,1 g/cm³'e yükselmesine neden olur. Ayırma güçtür fakat oldukça güvenilir sonuçlar verir (Erdoğan ve Yıldız, 1995).

Hammadde olarak manyezit, dünya piyasaların ham parça manyezit, kostik kalsine manyezit, sinter manyezit, refrakter sinter manyezit ve ergitilmiş manyezit gibi ticari ürünler olarak arz edilmektedir. Dünya yıllık manyezit üretim miktarları Çizelge 2.8' de verilmiştir (DPT, 2001).

Eskişehir'de Manyezit A.Ş. 80 000 ton/yıl sinter manyezit, Konya'da Konya Krom Manyezit San. A.Ş. 35 000 ton/yıl sinter manyezit ve Eskişehir, Kütahya Tavşanlı'da Comag San. A.Ş. 40 000 ton/yıl kostik kalsine manyezit üretmektedir (DPT, 2001)

Çizelge 2.8. Dünya yıllık manyezit Üretim Miktarları (1000 ton)

Ülke	Sinter	Ergitilmiş
Kanada		14
Meksika	170	4
ABD	360	30
Avusturya	330	
Fransa		7
Yunanistan	200	
İran	30	
İrlanda	90	
İsrail	60	13
İtalya	130	
Hollanda	130	
Polonya	10	
Rusya	2222	
Sırbistan	200	
Slovakya	301	
İspanya	70	
Türkiye	259	
Ukrayna	120	
İngiltere	80	23
Çin	1765	300
Hindistan	249	
Japonya	350	13
Kuzey Kore	500	
Güney Kore	50	7
Nepal	50	
Avustralya	90	30
Güney Afrika	80	
Brezilya 360	360	4
Toplam	8256	465

2.5.4. MAŞ tesisinde üretim

Manyezit İşletmeleri A.Ş. (MAŞ) 1972 yılında kurulmuş ve 1976 yılında doğal manyezit cevherinden sinter manyezit üretmeye başlamıştır. 1982 yılında, ikinci döner fırını da üretime alan MAŞ, 1990 yılına kadar dünyanın en kaliteli doğal manyezit sinterini üretmeye devam etmiş ve 1990 yılı başlarında, tuğla ve harç üretim tesislerini de kurarak, doğal manyezitten bazik refrakter malzemeler üreten bir kuruluş haline gelmiştir.

Yurtiçi ve yurtdışında demir-çelik, çimento, demir dışı metaller, cam sanayi fırınlarının gereksinmesini karşılayan MAŞ, 180000 ton/yıl üretim kapasitesiyle Türkiye'nin en büyük sinter manyezit üreticisi konumundadır. Yurtiçinde bazik tuğla ve harç üreten diğer kuruluşların sinter manyezit gereksinimini de MAŞ karşılamaktadır.

MAŞ'ın hammadde ocakları, Eskişehir-Bilecik-Kütahya üçgeninde olup 65 milyon ton ham manyezit cevheri rezervine sahiptir. Ham manyezit cevheri, ocaklardan ikisinde kurulu bulunan cevher zenginleştirme tesislerinde zenginleştirilerek fabrikaya kamyonlarla taşınmaktadır. Manyezit ham cevheri, kırma, eleme ve kalıcı manyetik ayırıcılarda ayırma ile zenginleştirilmektedir. Yılda yaklaşık 500000 ton ham cevher zenginleştirilerek sinter manyezit tesislerine gönderilmektedir.

Hammadde ocaklarından zenginleştirilerek getirilen ham cevher, fabrikada kurulu ikinci bir cevher zenginleştirme tesisinde tekrar işlenerek konsantre manyezit haline getirilir. Bu zenginleştirme tesisinde manyezit cevheri, kırma, yıkama, eleme ve kalıcı manyetik ayırıcılarda ayırma işlemiyle konsantre cevher elde edilmektedir.

Tesiste bulunan kurutucuda, döner fırınlardan çıkan baca gazları kullanılmaktadır. Konsantre cevher, her biri 90000 ton/yıl kapasitede olan 2 adet döner fırında 1700°C - 2000°C arasında pişirilerek sinter manyezit üretilmektedir.

On beş çeşit kalitede üretilen sinter manyezit düşük demir oksitli ve yüksek yoğunlukta olduğundan bazik refrakter malzeme üretiminde bütün dünyaca

tanınmaktadır. MAŞ 1977 yılından beri ürettiği manyezitin bir kısmını, Almanya, Rusya, Ukrayna, İtalya, Romanya, Hindistan, İran, Mısır ve benzeri ülkelere ihraç etmektedir.

MAŞ, 1996 yılı sonunda, Türkiye'de ilk defa yerli sinter dolomit tuğla üretimini de gerçekleştirmiştir. Üretilen sinter dolomit, zift ve reçine bağlı dolomit tuğla üretiminde kullanılmaktadır.

Döner fırınlardan çıkan baca gazları ve toz, kurutucudan geçtikten sonra elektro filtreye verilmektedir. Elektro filtrede tutulan tozlar tekrar değerlendirilmektedir.

MAŞ, 1990 yılında üretime başlayan bu işletmelerinde modern ve otomasyona dayalı makine ve teçhizatla tuğla ve harç üretmektedir. Preslerde şekillendirilen tuğlalar temperlenmek ve pişirilmek üzere tünel fırınlara gönderilir. Şekillenen pişmiş tuğlalar tam otomasyona sahip ve 1750°C'ye ulaşabilen tünel fırında pişirilmektedir. Magnezya karbon, zift ve reçine bağlı dolomit tuğlalar ise temper fırınında temperlenmektedir.

Üretimi gerçekleştirilen tuğlalar tek tek ölçüleri ve kaliteleri kontrol edilerek ambalajlanmaktadır. Kalite kontrolü yapılarak ambalajlanan ürünler kapalı ve bölümlere ayrılmış ambarda stoklanarak sevkiyata hazır hale getirilmektedir (www.mas.com.tr).

2.5.5. Manyezit ürünlerinin kalitesini etkileyen etmenler

Manyezit ve manyezit ürünlerinin kalitesini etkileyen etmenler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

2.5.5.1. Kimyasal bileşim

Manyezitin içerdiği; kaliteyi etkileyen ve istenmeyen %CaO, SiO₂, Fe₂O₃ oranları amorf-jel manyezit ve kristal manyezit için değişiktir. Amorf-jel manyezitlerde üst sınır % 3CaO, % 3SiO₂ ve %1 Fe₂O₃ olarak bilinmektedir. Bu oranlar kristal manyezitte ise, %5 CaO, % 6SiO₂ ve %11 Fe₂O₃'dir.

Demir oksitin etkisi: İyi bir sinterleşme için manyezitin %4-8 oranında demir oksit içermesi yeterlidir. Bu oran %2-3 olması halinde tuğlanın ateşe ve ani sıcaklık değişmelerine karşı mukavemeti artar. Oran %10 civarında ise tuğlanın erime noktası 2000°C'ye kadar düşer. Manyezitin sinterleşmesi demir oranı azaldıkça güçleşir.

Silisin etkisi: Al_2O_3 erime noktasına çok az etki yapar. Silis miktarının artması ise tuğlanın erime noktasının düşmesine neden olur. Böylece sıcaklık değişimlerine karşı tuğlanın mukavemeti azalır.

Kalsiyum oksidin etkisi: Manyezit tuğla üretiminde manyezit cevherinin içerdiği kalsiyum oksidin serbest halde tuğlaya geçmemesi gerekmektedir. Kalsiyum oksit tuğlanın mukavemetini azaltır.

2.5.5.2. CaO/SiO₂ oranı

Bu oranın refrakterin davranışı üzerinde önemli etkisi olduğu gözlenmiştir. CaO ve SiO₂'nin değişik oranlarında değişik bileşikler oluşmakta ve bu bileşiklerin özelliklerine bağlı olarak refrakter nitelikleri etkilenmektedir. 2CaO.SiO₂ bileşiğinin 2130°C gibi yüksek ergime sıcaklığına sahip olması nedeniyle CaO/SiO₂ oranı genellikle 2,0 olarak istenmektedir. Ayrıca ısıya dayanımı azaltan borun etkisi bu oranda daha az olmaktadır. Bu nedenle fiyatlandırmada bu nitelik çok önemlidir. Diğer yandan bu değerde oluşan Ca₂SiO₄ bağlayıcılık görevi de yapmaktadır.

2.5.5.3. Dökme özgül ağırlık

Dökme özgül ağırlık, refrakter malzemenin fiziksel dayanıklılığı için önemli faktör olup, değerinin 3.39 gr/cm³'ün üzerinde olması durumunda piyasa değeri yüksek olmaktadır.

2.5.5.4. Periklas kristal boyutu

Büyük kristal tane boyu MgO'in curufa karşı reaktivitesini azaltmakta ve aşınma direncini arttırmaktadır. Bu nedenle özellikle refrakter amaçlı sinter manyezitlerde

kristallerin mümkün olduğu kadar büyük fakat düzensiz bir dağılım içinde bulunması istenir.

2.5.5.5. MgO oranı

Refrakter olarak kullanılan sinter manyezitin erime sıcaklığı çok yüksek olması nedeniyle (2800°C) MgO oranı sinter manyezit yapıda bulunan SiO₂, CaO, Fe₂O₃ ve Al₂O₃ oranına bağılı olarak %92 ile %96 arasında değışmektedir.

2.5.5.6. Bor oranı

Doğal jel manyezit için bu oran bir problem oluşturmamaktadır. Bor içeriğı problemi deniz suyundan üretilen sinter manyezit için geçerlidir. Refrakter malzeme üretiminde bu oran en fazla %0,1 olmaktadır. Dünyada manyezitin büyük bir bölümü demir-çelik endüstrisinde refrakter malzeme olarak kullanılmaktadır. Dünya ekonomik krizi nedeniyle çelik üretimi azalmakta, diğeryandan geliştirilen yeni teknolojiler ile örneğın Japonların geliştirdiğı su ile soğutma yöntemiyle çelik üretiminde ihtiyaç duyulan manyezit miktarı azalmaktadır. Son yıllarda manyezit piyasasında Türkiye kendini göstermeye başlamıştır. Ancak genelde daha saf ürünlere doğru bir gidiş vardır. Ruhsat sahalarının çok dağınık olması ve atıl işletilmesi kaliteli ham manyezit temininde sorun oluşturmaktadır (BTS, 1995).

2.6. Magnezyum Mineralleri ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Üretilen manyezit cevherinin %90'dan fazlası kostik kalsine manyezit ve sinter manyezite dönüştürülerek bazık refrakter tuğla yapımında kullanılmaktadır. %10 oranındaki ham manyezit ise, magnezyum tuzları ve bazı ilaç yapımı ile çimento, kağıt ve şeker sanayiinde kullanılır. Aşağıda manyezit ve magnezyum bileşiklerinin başlıca kullanım alanları verilmiştir.

2.6.1. Refrakter üretimi

Sinter manyezit, manyezitin 1400°C nin üzerinde ısıl işlemi ile elde edilir. Dünyada sinter manyezitin %75'i manyezit mineralinden üretilmektedir. Sinter manyezit üretiminin hemen hemen tamamına yakın kısmı refrakter endüstrisinde bazik refrakter tuğla ve sinter malzeme olarak tüketilir. Toplam bazik refrakter tuğla, toplam üretiminin %70'i metalurji endüstrisindeki fırınlar, potalar ile çimento döner fırınları ve çelik endüstrisinde kullanılmaktadır. Sinter harçlar ise fırın ve potalarda dövme, dökme tamir malzemesi olarak kullanılmaktadır. Kostik kalsine manyezit 900°C civarında kalsinasyon işlemiyle elde edilir. Bu ürünün hayvan yeminden uranyum karbonat üretimine kadar geniş bir tüketim alanı vardır.

2.6.2. İnşaat malzemesi üretimi

Magnezyumlu çimentolar, iç duvar panelleri ve aleve dayanıklı sunta yapımında kullanılmaktadır. Bu tür çimentolarda magnezyum oksit, magnezyum klorür veya sülfat kullanılmaktadır.

2.6.3. Gübre üretimi

Klorofil molekülünün bir parçasını oluşturan magnezyum, bitkiler için çok önemli bir elementtir. Bu nedenle magnezyum oksit, mineral gübrelerin temel unsurlarından biri olarak kabul edilmektedir. Ayrıca asit yağmurları nedeniyle bitkilerde ve toprakta ortaya çıkan problemlerin çözümü için de magnezyum oksit kullanılmaktadır. Magnezyum oksit ve magnezyum karbonatın düşük çözünürlüğü, asit bağlayıcılığı ve gübreleme açılarından daha etkili olmalarını sağlamaktadır.

2.6.4. Hayvan yemi üretimi

Magnezyum, birçok enzim fonksiyonu için organizma açısından hayati öneme sahip bir elementtir. Bu nedenle, hayvan yemlerine magnezyum oksit katılmaktadır. İneklerin kanında magnezyum miktarı düşük olduğunda "hipomagnesemia" hastalığı

ortaya çıkmaktadır. İnekler magnezyumu biriktiremediklerinden, her gün almaları gereken magnezyum verdikleri süt ile orantılı olarak 5,3-38,6 gram arasında değişmektedir.

2.6.5. İlaç üretimi

Magnezyum oksit, midede oluşan gastrit asidi bağlamayı sağlayan birçok asidin önemli bir bileşenidir. Magnezyum klorür, safra söktürücü ve kanser ilaçlarında, magnezyum sülfat müşhil olarak, magnezyum peroksit bağırsak ve mide antiseptiği olarak, magnezyum silikatlar, tiyosülfat veya hiposülfat allerjiye karşı, magnezyum sitrat 30-60 gramlık dozlarda müşhil şurubu olarak kullanılır. Organizmadaki magnezyum açığını karşılamak amacı ile birçok vitamin tabletine de magnezyum karbonat katılmaktadır.

2.6.6. Lastik ve plastik üretimi

Kloropren bileşiklerinin ateşte yanmasını önlemek amacıyla toz veya macun şeklindeki yüksek reaktif kalitede magnezyum oksit kullanılmaktadır. Bazik magnezyum karbonat ise lastik bileşiklerinde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Magnezyum hidroksit, kablo izolasyonunda dolgu maddesi olarak ve diğer lastik ürünlerinde alevlenmeyi geciktirici olarak kullanılmaktadır. Plastik işlemede magnezyum oksit veya magnezyum-hidroksit, viskoziteyi kontrol etmek amacıyla kullanılmaktadır.

2.6.7. Kağıt üretimi

Enerji tasarrufu ve çevre etkilerinin giderek daha fazla dikkate alınması nedeni ile, kağıt hamuru üretiminde magnezyum bisülfat sürecinin kullanımı yaygınlaşmıştır. Kağıt üretiminde, pişirme asitlerinin üretimi ve geri dönüş prosesi sırasındaki magnezyum kayıplarının karşılanması amacı ile belirli özelliklerde magnezyum oksit kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan magnezyum oksitte reaktivitenin yüksek, silikat ve kireç içeriğinin düşük olması istenmektedir.

2.6.8. Diğer kullanım alanları

Derinin tabaklanmasında; pH değerinin sürekli bir şekilde artırılması; magnezyum oksidin yavaş çözünürlüğü ve bazı özellikleri, tabaklama işlemi sırasında mükemmel bir pH kontrol maddesi olarak kullanımını sağlamaktadır.

Cam üretiminde; magnezyum oksit cam üretiminde uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Belirli optik özelliklerde cam malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Seramik üretiminde; magnezyum oksitten üretilen seramikler, akım hatları için termal izolatör olarak ve firit imalatında kullanılmaktadır. Metalürjide kullanılan bazı kaplar da magnezyum oksit içeren malzemedен imal edilmektedir. Yüksek yoğunlukta sinterlenen seramik ürünlere stabilizasyon amacı ile sinterleme işlemi sırasında tane büyümesini sınırlamak için magnezyum oksit katılır.

Yapıştırıcı ve conta üretiminde; kloropren bileşiklerine stabilizatör olarak magnezyum oksit veya magnezyum karbonat katılmaktadır. Magnezyum oksit kloroprenden hidroklorik asidin ayrışmasını önler ve bu tür bileşikler içindeki fenolik reçinelerle reaksiyona girerek viskoziteyi ayarlar. Bu alanda kullanılacak magnezyum oksidin aktivitesi, tane büyüklüğü ve çökeltme özelliklerinin dikkatle seçilmesi gerekmektedir.

Korozyon kontrolünde; magnezyum oksit, fuel oil yakılan kazanlarda korozyonu önlemek amacı ile kullanılmaktadır. Yanma sırasında ortaya çıkan ve büyük miktarlarda kükürt içeren asitler nötrleştirilir. İşlem magnezyum oksit tozu alev üflenerek veya fuel oile magnezyum oksit süspansiyonu katılarak gerçekleştirilir. Polimer üretiminde; magnezyum oksit, polimerlerin üretimi sırasında da katalizörlerde kalan halojenlerin nötrleştirilmesinde kullanılmaktadır. Magnezyum hidroksit ateşe dayanıklılık özelliği sağlamak amacı ile polimerlere katılmaktadır. Sürtünme kaplamalarında; sürtünmeli fren pabuçları ve debriyaj kaplamalarının imalatında da magnezyum oksit katılaştırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Magnezyum hidroksit bazı özellikleri nedeniyle asbest yerine de kullanılabilir.

Taşlama diskleri üretiminde; magnezyum oksit, aşındırıcı disklerde ve değirmen taşları üretiminde soral çimentosu olarak magnezyum oksit kullanılır. Özellikle mermer parlatmada kullanılan aşındırıcı diskler magnezyum oksitten yapılmaktadır.

Transformatör çeliği üretiminde; reaktivitesi, tane iriliği ve akışkanlık özellikleri yüksek bir magnezyum oksit tipi, silisyum çeliğinden transformatör levhaları n imalatında kullanılmaktadır. Bu amaçla, çelik magnezyum oksit kaplama ile işlem görür ve böylece magnezyum oksit silisyumla reaksiyona girerek camsı bir seramik film oluşturur. Bu filmin yalıtım özellikleri çok önemlidir ve kullanılan magnezyum oksit ürüne göre değişir.

Matbaa mürekkepleri üretiminde; magnezyum karbonat, matbaa mürekkeplerinin viskozitesini ve yüzey özelliklerini ayarlamak amacı ile kullanılmaktadır.

Atık su arıtılmasında; amonyak ve fosfat içeren atık sular magnezyum oksit katıldığında meydana gelen magnezyum amonyum fosfatın çökertilmesiyle arıtılabilmektedir. Çökelen magnezyum amonyum sülfat yavaş eriyen bir gübre olup fosfatlı gübreler yerine kullanılabilir.

Gazlardaki SO_2 'i sıyırmak amacı ile kullanımında; kalsine manyezitin yeni bir tüketim alanı da gazlardaki SO_2 'nin MgS olarak absorplanması ile ilgili süreçtir. Oluşan magnezyum sülfat $400^\circ C$ 'da kalsine edilerek bünyeden SO_2 alınarak sülfürik asit üretiminde kullanılır (Sarız ve Nuhoğlu, 1992; Altıokka, 1999; DPT, 2001).

BÖLÜM 3. KİMYASAL ÇÖZÜNDÜRME

Sıvı bir çözücü yardımıyla çözünen maddenin çözünmeyen bir katı ile yaptığı karışımdan çözülerek uzaklaştırılmasına katı-sıvı ayırma denir. Çözünen madde inert katı madde ile karışmış bir katı olabileceği gibi inert katı maddenin iç kısmında veya yüzeyinde tutunan bir sıvı da olabilir.

Maden endüstrisi katı-sıvı ayırma işlemini en çok kullanan endüstrilerdendir. Çoğu değerli mineral yüksek oranda istenmeyen madde içeren karışımlar halinde bulunur ve bu minerallerin ayrılması sıkça uygulanan bir ayırma yöntemidir. Örneğin bakır mineralleri sülfürik asit veya amonyak çözeltileri ile cevherlerinden seçimli olarak çözündürülür. Altın da sodyum siyanür çözeltileri ile cevherinden çözündürülerek ayrılır. Katı-sıvı ayırma benzer olarak alüminyum, kobalt, mangan, nikel ve çinkonun metalürjik süreçlerinde de rol oynar. Şekerin sıcak su ile şeker pancarından çözündürülmesi, bitkisel yağların organik çözücüler ile soya fasulyesi ve pamuk çekirdeklerinden alınması, taninin su ile çeşitli ağaç kabuklarından çözündürülmesi ve birçok eczacılık ürünlerinin bitki kökleri ve yapraklarından alınması gibi birçok organik maddenin endüstriyel prosesleri de katı-sıvı ayırma temeline dayandırılmaktadır.

Liç prosesinin verimi, katı üzerine uygulanan kırma, öğütme ve kalsinasyon gibi ön işlemlere sıkı sıkıya bağlıdır. Katı içindeki çözünebilen küçük parçacıkların çözünmeyen madde tarafından tamamen sarılmış olması birçok metalürjik maddede karşılaşılan bir durumdur. Ayırma işleminin sonuçlanabilmesi için çözücünün katı madde içine ve oluşan çözeltilerin de dışarı difüzyonu gerekir.

Bu durumda katı maddenin kırılması ve öğütülmesi katı-sıvı liç işleminin çözünme reaksiyonu hızını oldukça artıracaktır. Örneğin bir bakır cevheri -60 meshe öğütülürse sülfürik asit çözeltisi ile 4-8 saatte, 6 mm taneciklere kırılırsa 5 günde ve 150 mm topaklar halinde olursa 4-6 yılda çözündürülür. Bitkisel ve hayvansal dokular içindeki doğal ürünleri de en kısa zamanda çözünmeyen kısımlardan ayırmak için ilgili doğal maddeler ince dilimler haline getirilir. Böylece çözücü sıvı moleküllerinin, doku

hücrelerine daha kısa zamanda ulaşmaları sağlanır. Çözünen madde, katı parçacık yüzeyinde tutunduğu durumlarda kırma ve öğütme gibi ön işlemlere gereksinim olmadan çözücü ile çözündürülebilir. Bu durumda katı-sıvı teması için gereken tek şey taneciklerin çözücü içinde dağıtılmasıdır.

Çözünmeyen katı bir maddenin bileşenlerinden birini çözünebilecek yapıya dönüştürmek amacıyla kalsine edilmesi gerekebilir. Kalsinasyon, aşağıda sıralanan amaçlar için de liç öncesi uygulanan bir ön işlemdir (Treybal, 1981; Kıpçak, 1999):

1. Çözünebilecek safsızlıkları buharlaştırarak uzaklaştırmak,
2. Çözünmesi istenmeyen bileşikler, çözünmeyen yapıya dönüştürmek,
3. Çözücünün iç merkezlere girebilmesi için, katıyı gözenekli kılmak,
4. SO₃ gibi bazı endüstriyel gazların üretimini sağlamak,
5. Katı maddenin öğütülmesini kolaylaştırmak.

Aşağıdaki bölümlerde katı-sıvı liç reaksiyon türleri, kinetiği ve teknikleri verilmiş, çözücü türleri ve seçimine değinilerek liç sürecini etkileyen etkenler tartışılmıştır.

3.1. Katı-Sıvı Ayırma Reaksiyon Türleri

3.1.1. Su ile çözündürülmesi

Bileşiklerin sulu ortamda çözünürlüklerinin farklı olmasından yararlanır. Sulu ortamda çözünebilir bileşikler, çözünmeyen bileşiklerden su ile liç yöntemi uygulanarak çözeltiliye alınır. Çözünen kısım, çözünmeyen kısımdan süzülerek ayrılır. Çözeltiliye alınan bileşik, gerekirse kristalizasyon yöntemi ile saf bileşik haline dönüştürülür.

Su ile liç süreçlerinde, bileşiklerin çözünürlüklerinin sıcaklık ile değişimlerinden de yararlanır. Bileşiklerin sudaki çözünürlüklerinin sıcaklıkla değişimi, çözünme entalpilerine bağlı olup, genel olarak hidratize olabilen bileşiklerin çözünürlüğü, hidratize olmayan bileşiklerin çözünürlüklerinden daha büyüktür.

Sıcaklık artışı ile hidratize olan bileşiklerin çözünürlüğü artarken, hidratize olmayan bileşiklerin çözünürlükleri ise azalmaktadır (Erdik ve Sarıkaya, 1984).

3.1.2. Oksit ve hidroksitlerin çözündürülmesi

Oksit veya hidroksit halindeki bileşiklerin bazıları suda çözüldüğü halde, çoğunluğu az çözünür veya çözünmezler. Suda az çözünen veya çözünmeyen oksit veya hidroksitlerin asidik veya bazik çözeltilerde ayırma yöntemi uygulanarak çözündürülmesi, yaygın uygulama süreçlerindedir. Oksit veya hidroksitlerin asitli veya bazik ortamda çözünmeleri ortamın pH'ına bağlıdır. Ortamın pH değerinin artışı ile; metal katyon oluşturarak çözünen oksit ve hidroksitlerin çözünürlüğü azalırken, anyon oluşturarak çözünen oksit ve hidroksitlerin çözünürlüğü artmaktadır.

3.1.3. Katyon değiştirerek çözündürme

Alkali metal bileşikleri, çok çözünen bileşiklerdendir. Doğal minerallerde çözünmeyen bileşikleri halinde bulunan grupların katyonları, alkali metal katyonları ile değiştirilerek çözünebilir bileşiklerine dönüştürülür. Doğal mineraldeki katyonun da çözünmeyen bileşik haline dönüştürülmesi sağlanır. Liç sürecinde yaygın olarak alkali metal karbonatları ve sülfatları kullanılır. Şeelit mineralinin sodyum karbonatla çözündürülmesi, bu tür süreçlere bir örnektir.

3.1.4. Kompleks iyon oluşturarak çözündürme

Metallerin kompleks halindeki iyonlarının diğer bileşiklerinin çözünürlüklerinden daha fazla olmasından yararlanır. Doğal mineraldeki metal bileşen, uygun bir kompleksleştirici çözeltili ile çözündürülür. Kompleksleştirici olarak klorür, siyanür, rodanür, tiyosülfat, karbonat, amonyak ve suda çok çözünen bazı organik maddeler kullanılır. Çözünen metal miktarı, kompleksleştirici derişimine ve kompleksin ayrışma sabitine bağlıdır.

3.1.5. Yükseltgeme ve indirgeme ile çözündürme

Metal bileşiklerinin çözünürlüğünün, metalin yükseltgenme basamağına bağlı olarak değişmesinden yararlanır. Doğal mineraldeki metal bileşen, uygun bir indirgen veya yükseltgen madde ile ortamda daha fazla çözünen yükseltgenme basamağına indirgenir veya yükseltgenir. İndirgenme veya yükseltgenme reaksiyonu sonunda, çözünme olayı gerçekleşir. Metalin çözünürleştirilmesi indirgen ve yükseltgen maddenin potansiyeline ve derişimine bağlıdır. Altın cevherinin siyanür çözeltisinde, uranit mineralinin karbonat çözeltisinde, çinko sülfürün asit çözeltisinde, bakır sülfürün ise amonyak çözeltisinde çözündürülmesi bu tür süreçlerdendir (Erdik ve Sarıkaya, 1984; Kıpçak 1999).

Bazı liç süreçlerinde, yukarıda belirtilen olaylardan birden fazlası gerçekleşebilir. Bu tür süreçlerde çözünen metalin miktarı, her bir olayın etkinliği ile farklı boyutta etkilenecektir.

3.2. Liç Süreçlerinin Kinetiği

Liç süreçleri heterojen reaksiyonlardandır. Heterojen reaksiyonlar iki veya daha fazla fazdan oluşan sistemlerde gerçekleşir. Gaz-sıvı, gaz-katı, katı-sıvı ve sıvı-sıvı sistemlerinde oluşan heterojen reaksiyonların endüstride uygulamaları yaygındır. Katı-sıvı liç süreçlerinin çoğunluğu katı-sıvı heterojen sistemlerinde gerçekleştirilmektedir. Katı-sıvı reaksiyonlarında katı maddenin şekli sürecin kinetiğini belirleyen önemli bir faktördür. Eğer katı, disk ya da plaka şeklinde ise yüzey alanı reaksiyon boyunca sabit kalacaktır. Bununla birlikte katı, küre ya da silindir şeklindeyse yüzey alanı ve dolayısıyla reaksiyon hızı sürekli değişecektir.

Heterojen reaksiyonların gerçekleşmesi reaktiflerin, ürünlerin, heterojen sistemin ve ortamın diğer özelliklerine bağlı olarak birden fazla basamağın birbirini takip etmesiyle tamamlanmaktadır. Heterojen reaksiyon basamaklarındaki olayları aşağıdaki gibi gruplandırmak mümkündür (Levenspiel, 1976; Habashi, 1980).

- 1- Akışkan ortam ve katı parçacık dış yüzeyi arasında reaktif ve ürünlerin kütle aktarımı,
- 2- Katı gözenekler içinde reaktif ve ürünlerin difüzyon ile taşınması,
- 3- Reaktif ve ürünlerin katı yüzey üzerinde adsorpsiyonu ve desorpsiyonu,
- 4- Katı yüzey ve akışkan ortamdaki reaktifler arasındaki kimyasal reaksiyon.

Katı-sıvı liç süreçlerinde 3. gruptaki olayların dışındaki olaylar ile karşılaşılması yaygındır. Heterojen reaksiyonların hızı söz konusu olan her bir basamaktaki olayın hızı ile farklı boyutta etkilenebilmektedir.

Katı-sıvı liç reaksiyonlarında kimyasal reaksiyona giren reaktiflerden biri katı fazda, diğeri ise sıvı fazda yer almaktadır. Reaktifler arasındaki kimyasal reaksiyon hızının difüzyon ve adsorpsiyon hızlarından çok daha yavaş olması durumunda katı-sıvı liç hızını sınırlayan basamak yüzey reaksiyonudur.

Bir sıvı ile temas halindeki bir katının yüzeyi durgun bir sıvı filmi tarafından kaplanır ve reaktiflerin birbirine ulaşarak reaksiyona girmeden önce bu film tabakasından difüzyonu gerekir. Sıvı faz içinde bileşenlerden herhangi birinin bir noktadan bir başka noktaya taşınmasında yürütücü kuvvet; faz içindeki derişim farklılığı ve ortamın difüzyon katsayısını değiştiren sıcaklık ve derişimdir.

Ürün katman içindeki difüzyonun sınırlayıcı olması durumunda; doğal minerallerin katı-sıvı liç süreçlerinde mineraldeki bazı bileşenler çözünerek sıvı faza geçerken, bazı bileşenler çözünmeden kalır. Çözünmeyen bileşen katı parçacıktan ayrılmıyor ise, orijinal mineralin dış yüzeyinde bir ürün katmanı olarak kalır. Katı-sıvı liç süreci devam ettikçe ürün katman kalınlığı artar. Liç sürecinin devam edebilmesi için, çözelti fazındaki reaktifin bu ürün katmanını geçerek reaksiyona girmemiş yüzeye ulaşması, oluşan ürünün ise yine aynı tabakayı geçerek çözelti fazına ulaşması gerekir. Bu katmanın gözenekli olması durumunda reaktif ve ürünler fazla bir dirençle karşılaşmaz ancak gözenekli olmayan katman difüzyonu zorlaştırır ve reaksiyon hızını azaltır.

Katı-sıvı liç süreçlerinde reaksiyon hızı, reaksiyonun gerçekleşmesinde katkısı olan bir veya birden fazla basamak ile sınırlandırılmış olabilir. Net reaksiyon hızı, ilgili basamak hızlarının bir bileşkesidir.

Katı-sıvı ayırma süreçlerinde sıcaklığın etkisi, süreç reaksiyonunda etkili olan olayların sıcaklığa bağımlılıkları ile sınırlandırılmıştır. Katı-sıvı ayırma süreçlerinde etkili olan difüzyonun ve yüzey reaksiyonu hızının sıcaklıkla değiştiği bilinen bir gerçektir. Kimyasal kontrollü süreçler sıcaklıktan oldukça fazla etkilenirken difüzyon kontrollü süreçlerin sıcaklığa bağımlılıkları daha azdır.

Bir sürecin mekanizması düşük sıcaklıklarda kimyasal kontrollü iken yüksek sıcaklıklarda difüzyon kontrollüye dönebilir. Düşük sıcaklıklarda kimyasal reaksiyonun hızı difüzyon hızından daha düşüktür ve süreç kimyasal reaksiyon kontrollüdür. Sıcaklığın yükselmesiyle kimyasal reaksiyonun hızı artarak yüksek sıcaklıklarda difüzyon hızından çok daha yüksek hale gelir, yani süreç difüzyon kontrollü olur. Mekanizmanın sıcaklığın artışıyla kimyasal kontrollüden difüzyon kontrollüye dönmesi reaksiyon ürünlerinin gözenekli olmayan bir film oluşturmasına da bağlanabilir.

Katı-sıvı liç süreçlerinin aynı anda birden fazla olay hızı ile sınırlandırılmış olduğu durumda sıcaklığın net reaksiyon hızı üzerindeki etkisi oldukça karmaşıktır. Hızı sınırlandıran olaylardan biri diğerlerinin sabit olduğu koşullarda incelenerek, her bir olay üzerindeki sıcaklığın etkisi ayrı ayrı araştırılmalıdır (Levenspiel, 1976; Habashi, 1980; Kıpçak 1999)

3.3. Katı-sıvı Liç Teknikleri

Liç uygulanacak katı maddenin özellikleri ve ekonomik şartlar dikkate alınarak farklı liç teknikleri geliştirilmiştir. Aşağıdaki bölümlerde yaygın olarak kullanılan liç teknikleri açıklanmıştır.

3.3.1. Maden yatağında liç / Yerinde liç

Maden yatağında liç yöntemi son yıllarda kullanımı giderek artan ve özellikle de düşük içerikli cevherlerden uranyum ve bakır üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca maden yatağındaki mineral çıkarıldıktan sonra yatağa çözücü doldurularak kalan

minerallerin de bu yolla çıkarılması mümkündür. Yerleştirilen bir boru sistemi ile maden yatağına sürekli olarak çözücü verilir. Çözücü burada elde edilmek istenen minerali çözerek başka bir boru sisteminden dışarı alınır. Çözücünün yatağa pompalanıp çıkan çözeltinin de aynı boru sisteminden alınması uygulanan başka bir yöntemdir.

Maden yatağının çok derinlerde olması durumunda da tercih edilen maden yatağında liç yönteminde giriş ve çıkış boruları arasında bir kanal oluşması ve çözücünün cevher içine yayılmadan bu kanaldan geçmesi en çok karşılaşılan problemlerdendir.

3.3.2. Yığın liçi

Bu teknik genelde mineral değerleri kırma ve öğütme maliyetlerini karşılamayan düşük sınıf cevherlere uygulanır. Cevher kırılarak sızdırmaz bir zemin üzerine yassı bir biçimde yığılır ve çözücü çeşitli yöntemlerle mineral yığını üzerine dağıtılır.

Aşağı süzülürken minerali çözen çözücü, sızdırmaz zemin üzerinden akarak bir rafineride toplanır. Bakır, altın ve gümüş üretiminde yaygın olarak kullanılan yığın liç tekniğinde % 60'dan büyük olmayan bir verim kaydedilir. Bu verimin elde edilmesi için gereken liç süresi, aylara ve hatta yıllara kadar uzayabilir.

3.3.3. Süzme liç

Süzme liç, -3/4 +3/8 inç aralığında orta boyuttaki katılarla beslenen teknelerde veya tanklarda yapılan kesikli katı-sıvı liç tekniğidir. Tankların yapısı katı ve çözücünün tabiatına ve işletme boyutuna bağlıdır. Tanklar eşit boyuttaki katılarla, yatak içinde sıvının kanallaşmasını engelleyecek kadar boşluk oranında doldurulmalıdır. Çözücü, katıyı daldıracak kadar miktarda, belirli bir süre içinde tanka pompalanır. Sonra sıvı, katıdan tankın altında bulunan süzgeçten süzülerek ayrılır. Bu işlem bütün çözünen bileşen çözününceye kadar tekrarlanabilir. Daha az kullanılan bir yöntemde de çözücü katı üzerine sürekli olarak püskürtülür. Aşağı doğru süzülen çözelti tankın dibinden alınır. Katının tamamen çözücü içine batmamasına dikkat edilir.

Bir başka uygulama da tanka sürekli çözücü verilip çıkan çözeltinin, bir kısmı prosese verilerek veya verilmeden yine sürekli olarak alınmasıdır. Böyle bir süreç, birkaç kademeli sürece eşdeğer olabilir. Süzme liç, tank serileri kullanılarak zıt akım yöntemiyle de gerçekleştirilebilir. 100-200 saat işletme süresinde % 95 verimle bakır oksit ve uranyum mineralleri zenginleştirilmektedir.

3.3.4. Karıştırmalı liç

Karıştırmalı liç, diğer liç tekniklerine göre daha ince öğütülmüş, %75 katı içeren bulamacın bulunduğu karıştırmalı tanklarda yürütülen liç tekniğidir. Katı-sıvı karışımının mekanik ya da akım yoluyla karıştırılması, çözücünün katı üzerinde oluşan kanallardan akmasını ve dolayısıyla yavaş ve tam olmayan liçyi önlemek için kullanılan bir yöntemdir. Liç süreci, atmosfer basıncındaki, atmosfer basıncının altındaki, atmosfer basıncının üzerindeki basınç ve orta ve yüksek sıcaklık şartları altında kesikli, paralel akım ve zıt akım modellerinde gerçekleştirilir.

Kesikli liç, özellikle az miktarda katı maddenin işletildiği durumlarda uygulanır. Sürekli paralel akım modelinde, katı-sıvı liç süresince katı maddede çözünebilen bileşen derişimi ve çözeltideki çözücü derişimi azalacağından, reaksiyon hızı azalır. Zıt akım modelinde birinci basamaktaki taze katı, ikinci basamaktan verilen çözelti ile kısmen çözündürülüp, sıvı ve katı ayrılır ve kısmen çözülmüş katı ikinci basamağa verilir. Sıvı, süreçte taze katı ile karışıp, çözünme sonucunda süreçten çözünen maddece derişimi artmış çözelti olarak alınırken, sürecin diğer ucundan katı, atık olarak alınır. Zıt akımlı liç sürecinin sermaye maliyeti, her bir basamak arasında katı-sıvı ayırma tesisini gerektirdiğinden paralel akımlı liç sürecinden daha yüksektir.

Katı-sıvı liç kapları en basit şekilde, konik tabanlı uzun dairesel tanklardır. Katı-çözücü sıvı bulamacı, konik tabandan giren hava veya buhar akımı ile de karıştırılabilir fakat mekanik karıştırma daha yaygındır. Atmosfer basıncının üzerindeki süreçlerde, üstü kapalı tanklar kullanılır. Karıştırmalı liç ile diğer liç tekniklerine göre, kısa zamanda daha yüksek verim sağlanmakta fakat yılda işlenen materyal başına yüksek sermaye yatırımı gerekmektedir.

Katı-sıvı liç süreçlerinden elde edilen çözeltiler içindeki çözünen maddeler çözücüden genellikle kristalizasyon veya buharlaştırma ile ayrılır. Ayrıca katının ıslak öğütme ile öğütülmesi gereken durumlarda sıvı olarak çözücü kullanılarak liç işleminin bir kısmı bu sırada gerçekleştirilebilir (Treybal, 1981; Mc Cabe et al.,1993).

3.4. Katı-Sıvı Liç Sürecini Etkileyen Etmenler

Katı maddeden uygun bir çözücü kullanımı ile genellikle %90-%95 verimle istenen bileşen elde edilir. Amaç; optimum süreç değişkenleri ile minimum maliyette seçimli olarak maksimum liç hızı elde etmektir. Katı-sıvı liç sürecini etkileyen etmenler; çözücü türü, tane boyutu, reaktif derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı, bulamaç yoğunluğu ve viskozitesi gibi etmenlerdir.

3.4.1. Çözücünün türü

Liç işleminde kullanılacak çözücünün başlıca şu özellikleri taşıması istenir (King, 1981).

1. Çözücü seçici olmalıdır. Ayrılması istenen bileşenlerden birini veya daha fazlasını çözerken, ayrılması istenmeyen bileşenleri çözmemelidir. Seçicilik, karışımın liç işlemini kolaylaştırır.
2. Çözücünün kapasitesi yüksek olmalıdır. Çözücü kapasitesi, çözücüde çözünenin doyunlaşma noktası ile belirlenir. Kapasite, liçi tamamlamak için kullanılan çözücü miktarı açısından önemlidir.
3. Çözücü, çözücü-çözünen karışımından buharlaştırma ile ayrıldığından kaynama noktası düşük bir sıvı olmalıdır. Çözücünün kaynama noktası, atmosfer basıncında liç sıcaklığının üst sınırını belirler ama basınç altında daha yüksek sıcaklıklarda çalışılması mümkündür.
4. Çözücü kimyasal olarak kararlı olmalıdır. Rejenerasyon sırasında veya besleme bileşenleri ile tersinmez reaksiyonlara uğramamalıdır.

5. Liçlenen maddelerin çözücünden kolayca ayrılarak çözücünün tekrar tekrar kullanılabilmesi için rejenere edilebilir olması gerekir.
6. Zehirli, korozif, yanıcı veya patlayıcı olmamalıdır ve ele alınacak süreç akımları için ciddi bir kirletici olmamalıdır.
7. Yayınırlık, inert maddelerin çözeltiden mekanik olarak ayrılması ve mekanik karıştırma ve pompalama masrafları açısından viskozitesi ve yoğunluğu düşük çözücüler tercih edilmelidir.
8. Çözücü pahalı olmamalıdır.

Minerallerin liçinde yaygın olarak kullanılan çözücüler asidik çözücüler, bazik çözücüler, su ve bakteriyel çözücülerdir.

Asidik çözücüler, en yaygın kullanılan çözücülerdir. Asit kullanımı çok miktarda asit tüketimi gerektirmeyen minerallerle sınırlıdır. Mineraller çeşitli tekniklerle doğrudan veya liç öncesi kalsinasyon gibi ön işlemlerden sonra asitle çözündürülürler. Yaygın olarak kullanılan asidik çözücüler; sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit ve hidroflorik asittir.

Bazik çözücüler, belirli mineral veya mineral karışımından istenen veya istenmeyen bileşenlerin etkin şekilde çözündürülmesini sağlarlar. Bazlar, genelde asitlere göre daha seçicidirler. Bazlar, özellikle çok miktarlarda asit tüketen mineraller için iyi çözücüdürler. Bu seçiciliklerine rağmen; baz ile daha düşük verimde çözündürmeler gerçekleştirilir. Yaygın olarak kullanılan başlıca bazik çözücüler; sodyum hidroksit, sodyum karbonat, amonyum hidroksit, amonyum karbonat, potasyum hidroksit, kalsiyum hidroksit ve sodyum sülfittir.

Su, mineral suda çözünebildiğinde veya mineral ön işlemlerle suda çözünebilen bir bileşime dönüştürüldüğünde uygun bir çözücüdür.

Bazı cevherlerin liçinde "Thiobacillus Ferrooxidans" diye bilinen organizmanın demirli ve kükürlü bileşikleri yükseltgemesinden yararlanır. Bu bakteri maden yığınlarında, maden ocaklarında veya yataklarında düşük sınıftaki cevherlerin liçsine yardım eder. Bu süreç, diğer liç süreçlerine göre daha az emek ve sermaye yatırımı gerektirdiğinden çekicidir; fakat diğerlerine göre daha fazla zaman alır.

Belli bir miktar katıyı çözmek için kullanılacak çözeltinin hacmi de liç hızını belirleyen önemli bir değişkenlerdendir. Çözelti hacmi az ise çözeltinin derişimi zamanla azalır ve liç reaksiyonunun yavaşlamasına neden olur. Çözelti hacminin fazla olması durumunda ise reaksiyon süresince derişimdeki azalma ihmal edilebilecek düzeyde kalır ve liç, belli bir sabit hızda devam eder.

3.4.2. Tane boyutu

Tane boyutu, diğer faktörlere göre liç hızı ve süresini daha çok etkileyen önemli bir etmendir. Tane boyutunun değişmesine bağlı olarak liç süreleri Çizelge 3.1'de verilmiştir (Woodcock, 1985). Genellikle ince öğütme, liç ile elde edilen verim miktarını artırır. Elde edilen miktar, öğütme maliyetini karşılayamadığı noktada ekonomik öğütme sınırı kavramı ortaya çıkar.

Çizelge 3.1. Tane boyutuna göre liç süreçleri

Boyut	Süreç	Liç
-----	Maden yatağında liç	20 yıl
60 inç	Atık yatak liçi	10 yıl
6 inç	Yığın liçi	1 yıl
-3/4 inç	Süzme liçi	2-14 gün
65 mesh	Karıştırmalı liç	2-24 saat
10 mikron	Karıştırmalı liç	0,1 saat

Liç süreci, tane boyutunu belirleyebilir. Liç için uygun boyutta parçacıklar bulunduran bulamacın, karıştırmalı liç sürecinde işlem görmesi için daha ince öğütme gerekebilir. Çözünabilen bileşen, katı içinde çok veya daha az homojen şekilde dağıldığında; çözücü, kanallar vasıtasıyla katı içinden geçebilir ve öğütme işlemine gerek kalmayabilir. Çözünen madde, katı parçacık yüzeyi üzerinde tutunduğunda katı öğütülmeyip, sadece parçalanır. Flotasyonla zenginleştirilmiş cevherler ince öğütmeyi gerektirmezler.

3.4.4. Sıcaklık

Genellikle yüksek sıcaklıklarda sıvıların viskozitesi küçük ve liç hızını arttıran difüzyon katsayıları büyük olacağından liç büyük ölçüde gerçekleştirilir. Diğer taraftan yüksek sıcaklık fazla miktarda istenmeyen maddelerin çözünmesine veya katının tahrip olmasına neden olabilir. Bu yüzden istenmeyen olaylara neden olmadığı sürece mümkün olduğunca yüksek sıcaklıklar tercih edilmelidir.

Difüzyon kontrollü liç reaksiyonlarında sıcaklık artışı, reaksiyon hızını genellikle lineer veya lineere yakın oranda artırır. Yüzey reaksiyon kontrollü liç reaksiyonlarında sıcaklık artışı, reaksiyon hızında üssel bir artış sağlar ve reaksiyon difüzyon kontrollü olur.

3.4.5. Karıştırma hızı

Difüzyon kontrollü reaksiyonlarda karıştırma hızında yapılan artış, difüzyon sınır katman kalınlığını azaltarak difüzyon hızının artmasına neden olur. Böylece liç hızı da belli bir sınır değere kadar artar. Bu sınır değer difüzyon sınır katman kalınlığının ortadan kalktığı karıştırma hızında gerçekleşir. Bu noktadan sonra karıştırma hızında yapılan artış liç hızını arttırmaz. Kimyasal kontrollü reaksiyonların hızları ise, karıştırma hızından bağımsızdır.

3.4.6. Bulamaç yoğunluğu ve viskozitesi

Karıştırmalı liç sürecinde bulamaç yoğunluğu; beslenen tane boyutu, katı madde türü, sürecin özellikleri gibi etmenlerle, çözeltideki çözücü sıvı miktarı, çözeltiliye alınmak istenen çözünen bileşen miktarı gibi etmenler arasındaki ilişkiye bağlıdır.

Bulamaç viskozitesi, bazı durumlarda önemli olan bir etmendir. Oksijen gibi gazların bulamaç içinde çözünmesi istendiği, katı maddenin büyük bir kısmının asidik veya bazik çözeltiliye alınmasının istendiği durumlarda yüksek viskozite istenilmez. Ayrıca yoğunluk ve viskozite, yayınlılığı ve pompalama ve mekanik karıştırma masraflarını etkileyen önemli etmenlerdendir (Kıpçak, 1999).

BÖLÜM 4

4. MERKEZİ KOMPOZİT DİZAYN(CCD)

Analiz ve modelleme için yaygın olarak kullanılan deneysel dizayn teknikleri full faktöriyel, kısmi faktöriyel ve merkezi kompozit dizaynıdır. full faktöriyel dizaynı, diğer modellere oranla daha fazla faktör ve daha fazla deneye ihtiyaç duymaktadır. Kısmi faktöriyel dizaynı, full faktöriyel'e oranla daha az deneye ihtiyaç duymaktadır. Ancak ,eğer belli değişkenlerin hiçbir etkileşim göstermediği biliniyorsa kullanılması önerilmektedir.

Diğer modellere oranla daha etkili bir alternatif olarak önerilen merkezi kompozit dizaynı ilk defa Box ve Wilson tarafından bulunmuş ve daha sonra Box ve Hunter tarafından geliştirilmiştir (Merkezi kompozit dizayn en az full faktöriyel modeli kadar bilgi vermektedir. Full faktöriyel dizaynına göre daha az deneye ihtiyaç duyması ve her bir değişken için elde edilen yanıtın sistemin analizi için yeterli olması en önemli avantajlarıdır

Bir analiz için deneysel dizayn oluşturulması sırasında sıklıkla kullanılan faktör, yanıt ve seviye gibi bazı terimler vardır. Deney sonuçlarını etkileyen değişkenler faktör olarak adlandırılır. Elde edilen sonuç yanıt ve faktörlerin aldığı değerlerde seviye olarak adlandırılır. Sıcaklık, pH, derişim gibi değişkenler kontrol edilebilen faktörlerdir.

Merkezi kompozit dizayn, full faktöriyel veya kısmi faktöriyel ve star dizaynlarının kombinasyonu şeklindedir. Deney sayısı aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenir.

$$\text{Deney sayısı} = 2^k + 2k + 1 \quad (\text{k: faktör sayısı})$$

2^k , full faktöriyel ya da kısmi faktöriyel dizayndaki deney sayısını, $2k$ star dizayn deney sayısını ve 1 de orta seviyedeki deney sayısını belirtmektedir.

Merkezi kompozit dizayn yöntemiyle:

- 1) Faktörlerin etkisi incelenebilir,
- 2) Faktörler arasındaki etkileşim incelenebilir,
- 3) Tekrarlanan deneyler ile deneysel hatanın olup olmadığının anlaşılabilir,
- 4) Her bir faktörün parabolik etkileri inceleyebilir ve optimum koşullar bulunur.

Merkezi kompozit dizaynda, deneysel hataların saptanabilmesi için, orta seviyede 5 tekrar deneyi yapılır ve 3 faktör için deney sayısı 15'den 20'ye; 4 faktör için 25'den 30'a çıkmaktadır. Deneysel dizayn tablosu oluşturulurken kodlanmış değerler kullanılır; 2^k daki seviyeler (-1) ve (+1), 2^k deki $\pm\alpha$ ve 1' deki seviye (0) olarak alınır.

Genellikle incelenilen faktör değerleri arasındaki fark eşittir. Bu sebepten orta değer ile en yakın değer arasındaki fark, aralık boyutu olarak da düşünülebilir. Faktör değerlerinden star seviye değerleri elde edilir ve merkezi kompozit dizayn tablosu oluşturulur. Çizelge 4.1.de üç seviyeli merkezi kompozit dizayn tablosu verilmiştir.

Verilen seviye değerleri, faktör değerleri arasındaki farkın eşit olduğu değerler için geçerlidir.

Çizelge 4.1. Merkezi kompozit dizayn tablosu

Deney	X_1	X_2	X_3	Deney	X_1	X_2	X_3
Seviye değerleri				Seviye değerleri			
1	-1	-1	-1	11	+1,682	0	0
2	+1	-1	-1	12	0	-1,682	0
3	-1	+1	-1	13	0	+1,682	0
4	+1	+1	-1	14	0	0	-1,682
5	-1	-1	+1	15	0	0	+1,682
6	+1	-1	+1	16	0	0	0
7	-1	+1	+1	17	0	0	0
8	+1	+1	+1	18	0	0	0
9	0	0	0	19	0	0	0
10	-1,682	0	0	20	0	0	0

Merkezi kompozit dizayn yönteminde her bir deney için değiştirilecek parametrelerin tespitinde matematiksel matris oluşturulur. Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanması ile bir matris oluşturulur. Matrisin oluşturulmasından sonra bilgisayar yardımı ile;

Çizelge 4.1de verilen matrisin türevi alınır, (X')

Matrisin türevi ile kendisi çarpılır, $(X * X')$ matrisinin tersi alınır, $(X * X')^{-1}$

Denemeler sonunda elde edilen yanıt değerleri ile $(X * X')^{-1} * X'$ çarpılması sonucu bulunan değerler b değerleri olarak kodlanır, $[b = (X * X')^{-1} * X' * y]$

b değerlerinin belirlenmesinden sonra aşağıdaki denklem oluşturulur,

$$y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$$

Düzenlenen denklemin X_1, X_2, X_3 ,e göre türevleri alınır ve yeni denklemler elde edilir, bu denklemler sıfıra eşitlenerek çözüldüğünde X_1, X_2, X_3 ,ün kod değerleri bulunur,

Elde edilen kodların gerçek değerlere dönüştürülmesiyle seçilen faktörlerin optimum koşulları belirlenmiş olur.

4.1. CCD ile İlgili Literatür Taraması

Zhank ve Ark., tarafından isophorone'nun katalitik aromatisasyon ile 3,5-xylenol dönüşümü seçimliliğini artırmak amacı ile merkezi kompozit dizayn tekniği kullanılarak yapılan modelleme CCD yönteminin başarı ile kullanıldığı bir araştırma çalışması olarak verilebilir. Seçilen değişkenler; Cr_2O_3 eklemesi (X_1), reaksiyon sıcaklığı (X_2) ve LHSV (X_3) ile 3,5-xylenol seçimliliği arasındaki matematiksel ilişki, lineer olmayan polinom modele uygunluk ile değerlendirilmiştir. Model tarafından tahmin edilen değerlerin, deney sonunda bulunan değerler ile benzerliği seçilen modelin uygunluğunu (Y cevabı için %99,7 R-Sq ve %99,5 R-Sq (adj)) göstermektedir. Geliştirilen matematiksel model kullanılarak 3,5-xylenol seçimliliği için optimum koşullar %15,5 Cr_2O_3 eklemesi, 560°C reaksiyon sıcaklığı ve 1.46 H^{-1} LHSV' nin olduğunun tespit edildiği çalışmada maksimum dönüşüm randımanı %86.7 olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak katalik aromatik modellenmesi için az sayıda deney ile maksimum miktarda bilgi elde etmenin ekonomik bir yolu olması nedeniyle merkezi kompozit dizaynına etkili bir şekilde başvurulabileceğini açıklanmıştır.

CCD kullanımını için bir diğerk çalışma olarak da Kasiri ve Khataee, 2010 tarafından yapılan farklı kimyasal kompozisyonlara sahip iki değişik organik boyanın UV/H₂O₂ kullanılarak ışın oksidasyonu (photooxidative) ile renk giderimi verilebilir. Bu çalışmada hidrojen peroksit ve UV ışık kullanımını için farklı moleküler yapıya sahip iki boyanın Phooxidative renksizleşmesi üzerinde işlem parametrelerin etkisi CCD uygulanmasıyla belirlenmeye çalışılmıştır. Araştırılan değişkenler: reaksiyon süresi, boya / H₂O ‘nun başlangıç derişimleri ve UV ışının mesafesidir. Yapılan çalışmada, tahmin edilen değerlerin deney sonrası elde edilen değerler ile çok fazla benzerlik gösterdiği görülmüştür. Bu durum bize modelin uygunluğunu ve CCD’nin başarısını göstermektedir. Grafik çizim verileri optimum noktaların belirlemek için kullanılmıştır. En uygun koşullarda boyaların phooxidative renk giderimi ve moleküler yapı parçalanabilirlikleri karşılaştırılmıştır.

BÖLÜM 5

MANYEZİT VE DÜNYA EKONOMİSİNDEKİ YERİ

Her yıl maden ve ekstraksiyon endüstrileri, cevher zenginleştirme ve metal üretim işlemleri esnasında birkaç milyar ton katı inorganik atık veya yan ürün ortaya çıkarmaktadırlar. Sürdürülebilir ve etkin maliyette doğal kaynakların kullanımını devam ettirmek için atıkları stoklamak yerine, yeniden kullanım ya da atık miktarını azaltma konularını kapsayan yeni teknolojiler geliştirilmelidir. Bu konu 6. Avrupa çevresel etki planında da (EAP) anahtar parametre olarak tanımlanmıştır. Bu planda ana strateji “doğal kaynakların çevreye zarar vermeden sürdürülebilir kullanımının” sağlanmasıdır. Bu strateji, Avrupa Teknoloji Platformu tarafından mineral kaynaklarının sürdürülebilir kullanımını için yayınlanan son raporda da açık bir şekilde desteklenmiştir. Avrupa ekonomisinin gelişimi için çok önemli olan ham madde kaynaklarına güvenli erişim stratejilerinin uygulanmasını kontrol etmek için “geri dönüşüm” kuvvetle tavsiye edilmektedir (Voet Vonder, 2009 ve Solar 2007)

Magnezyum oksit (magnezya MgO), büyük ölçüde kalsiyum oksite (CaO) benzer olan beyaz bir tozdur ve doğada nadir olarak açığa çıkar. Karbonat formda daha sıkça bulunur. Yüksek bir erime noktasına sahiptir ve bu nedenle farklı endüstrilerde uygulama bulan önemli bir bileşiktir. ZrO₂ dışında 2000°C derece üzerinde ısı etkisine uzun süre dayanım gösterebilen tek malzemedir.(Technical Report, 1997)Alkalin refrakterler ve elektrik fırını yalıtım malzemesi olarak kullanım, magnezyum oksidin en yaygın tüketim alanlarıdır. Bununla birlikte, çimento, kağıt, seramik, boya ve mürekkep sanayinde kullanımları da göz önünde bulundurulmalıdır. 2008-2010 yıllarında yaşanan kriz nedeniyle MgO piyasasında, çimento üretim hacmi ve küresel çelik talebindeki azalma nedeni ile yaşanan zarar, 2010 yıl sonu kapasite kullanım değerlerindeki artış, 2011 yılı için genel bir iyileşmenin gerçekleşeceğini göstermektedir.(O’DRISCOLL, M.,2010)

Çizelge 5.1. Manyezitin ülkelere göre dağılımı

<i>Ülke</i>	<i>Manyezit</i>		<i>Deniz suyu / tuzlu su</i>		<i>Toplam</i>
	<i>Kalsine</i>	<i>Sinter</i>	<i>Kalsine</i>	<i>Sinter</i>	
US	140		191	195	526
Avustralya	78	120			198
Avusturya	70	405			475
Brezilya	60	326			386
Çin	430	2270			2710
Yunanistan	120	100			220
Hindistan	20	202			222
Japonya			55	200	255
Kuzey-Kore	20	100			120
Meksika			15	95	110
Hollanda			10	165	175
Rusya	100	2400			2500
Slovakya		465			465
İspanya	140	70			210
Türkiye	20	404			424
Ukrayna		120	20	80	220
Diğerleri	142	88	81	250	561
Toplam	1340	7070	372	985	9760

USGS tarafından yayınlanan istatistiksel bilgiye göre, 2009 yılında toplam magnezya üretiminin %86 manyezit kaynaklarından karşılandığı görülmektedir. Manyezit kaynaklı üretim için Çin ve Rusya %53' oran ile dünya üretim kapasitesinde öncü rollerini sürdürmektedir. Diğer yandan Japonya ve ABD deniz suyu ve okyanus suyundan magnezyum bileşiklerinin üretim kapasitesinin yaklaşık olarak yarısından sorumlu ülkelerdir (Kramer , D. A.,2010)

Yukarıdaki metotlardan başka, magnezyum metali ya da MgO aynı zamanda hidrometalurjik yolla ham madde ve atık maddelerden üretilebilir. Ham maddelerin uygun ayırıcılarla filtrelendiği yerlerde genellikle HCL çözücü reaktif olarak kullanılır. Son yıllarda, ham madde içeren magnezyumun direkt olarak filtrelenmesinden elde edilen magnezyum klorat tuzlu suyunun pirohidrolizi ile magnezyum hidroksit üretimi

için birtakım imkanlar geliştirilmiştir. Bu metotlar ile elde edilen magnezyum hidroksit nadiren direkt kullanım için uygundur. Bu nedenle çoğunlukla daha sonra pirometalurjik bir işlemle magnezya formunda toz üretilir. İhtiyaçlara bağlı olarak, dayanıklı magnezya oluşturmak için daha başka sıkıştırma ve sinterleme basamakları da izlenebilir. Üretim döngüleri boyunca ürün olarak elde edilen HCl yeniden kullanılır.((Mannshard, T J.,2009)Türkiye yaklaşık olarak 3600000 ton dünya manyezit rezervinin 180 milyon tonuna sahiptir. MAŞ Türkiye'nin en büyük sinter magnezya üreticilerinden biridir. İşletme , yıllık 160 bin ton sinter ürün üretmektedir. Sinter magnezya üretimi için geleneksel metot; kırma, eleme, kurutma, sınıflandırma, manyetik ayırma işlemleri sonrası yatay döner kurutma fırını içindeki sinterleme işlemidir. Her yıl yaklaşık olarak 20 bin ton atık madde ocak elektrofiltrelerinde biriktirilir ve atık stoklarının miktarı her yıl geri dönüşüm oranının düşüşü nedeniyle düzenli olarak artar.

Hidrometalurjik metotlarda; magnezyumun içinde bulunduğu form, ham madde/artık materyallerindeki saflığı bozan yabancı maddelerin tipi ve miktarı son ürünün saflığını etkiler. Bu nedenle çözündürme basamağı bu şekilde davranış gösteren metotlarda en önemli aşama olarak kabul edilir. Atık maddenin HCl liçi için kinetik davranışlarının saptanmasını amaçlayan diğer bir çalışmada (Hoşgün, Kurama 2006), çözünmüş Mg miktarının artan reaktif konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlı olarak artacağı sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda 0.5N HCl sabit çözelti konsantrasyonundaki magnezyum çözünme oranının, çözünme kısmının en başında daha dik bir artış sergilediği de ortaya çıkarılmıştır. Fakat, daha sonraki aşamada, çözünme işlemlerinin belirli bir değere kadar devam ettiği, bununla birlikte çözelti saflığının atık malzeme içindeki serpentin varlığı yüzünden azaldığı tespit edilmiştir.(Hosgun H.L & Kurama, H. ,2006): Bu nedenle bu çalışma ile nispeten daha düşük HCl konsantrasyonları için maksimum saflık düzeyinin elde edilebilmesi için elektrofiltre manyezit toz örneklerinin liçinin optimizasyonu amaçlanmıştır.

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

MAŞ'ın sinterleme birimi elektrofiltrelerinde tutulan atık malzeme kullanılarak yapılan bu çalışmada, manyezit toz örneklerinin HCL çözeltisindeki çözünme davranışı CCD deneysel dizayn tekniği kullanılarak belirlenmiştir. CCD magnezyum liçinin optimize edilmesi ve çözünmeyi etkileyen çeşitli faktörlerin etkilerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Araştırılan değişkenler; karıştırma hızı, sıcaklık, HCL konsantrasyonu ve reaksiyon süresidir.

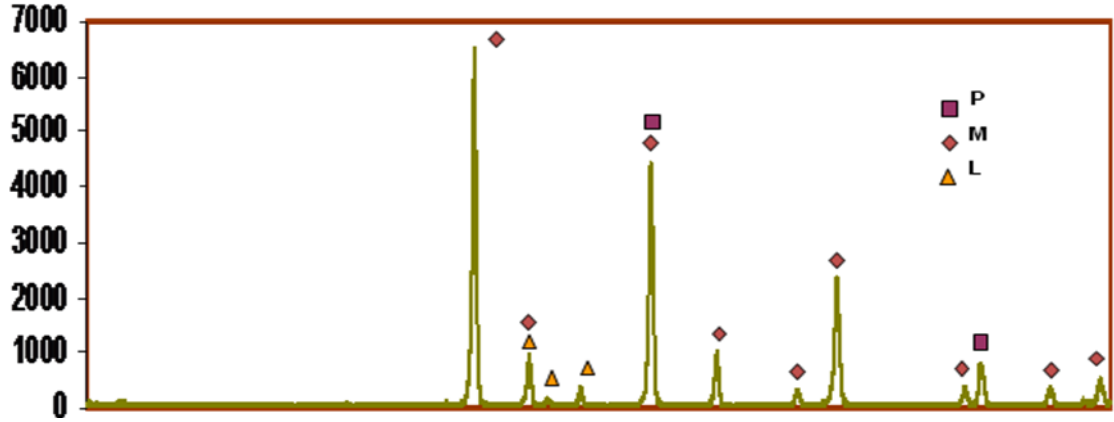
6.1.Malzemenin Temini ve Kimyasal Özellikleri

Deneyselerde kullanılan artık örnekler, MAS'ın Eskişehir-Türkiye filtreleme bölümünden alınmıştır. Temsili örneklerin MAŞ'tan temin edilen ve XRF ile yapılan kimyasal bileşimi Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1.Deneyselerde kullanılan örneğin XRF analizi

Oksit	Atık%
SiO ₂	4.45
Fe ₂ O ₃	1.04
Al ₂ O ₃	0.06
CaO	2.79
MgO	49.70
LOI	41.94

Bir nikel filtreli Cu Ka radiation ile S5000 difraktometre tarafından gerçekleştirilen XRD analizinde örneğin, MgCO₃ ham maddesi ve sinterli magnezit olan periclase, MgO ve az miktardaki serpantin fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir



Şekil 6.1. Deneyleerde kullanılan örneğin XRD analizi

M; $MgCO_3$

P; Sinter manyezit ; periclase (MgO),

L; Serpantine (Lizardite)

Örneğin parça büyüklükleri dağılımı, yaş eleme metoduyla belirlenmiştir. Örneğin D_{80} değerinin yaklaşık olarak 0.130 mm olduğu bulunmuştur.

6.2. Metot

Liç testleri, ısı kontrollü manyetik karıştırıcı üzerinde yerleştirilmiş 500 mL hacimli, 3 boyunlu, yuvarlak dipli cam reaktör içinde gerçekleştirilmiştir. HCl, çözücü reaktif olarak kullanılmıştır. Çözünme sıcaklığının 290-318°K olarak istenilen düzeye getirilmesi sonrasında, 5 gr'lık örnekler 250 mL asit çözeltisinin içine eklenmiştir. Her bir testte, yaklaşık olarak çözeltinin 5 mL'si önceden planlanmış zaman aralıkları içerisinde alınmış ve kompleksometrik yöntemle analiz edilmiştir

Ekstraksiyon yada dönüşüm etkisi, C ve C_F nin sırasıyla magnezyum türlerinin başlangıç ve bitiş konsantrasyonları olduğu bir durumda şu şekilde tanımlanmıştır:

$$\eta = \frac{C - C_F}{C} \times 100 \quad (6.1)$$

Magnezyum liçi dönüşüm (kazanım) yüzdesini etkileyen parametrelerin etkisini belirlemek için 4 faktör ve 3 dereceli bir faktöriyel deney dizaynı oluşturulmuştur (Çizelge 6.2.) Araştırılan değişkenler; karıştırma hızı (X1), sıcaklık (X2), HCl konsantrasyonu (X3) ve reaksiyon süresi (X4)'dir. Deneysel faktörler, kodlanmış birimlere dönüştürülerek en yüksek ve en düşük değerler -1 ve +1 olarak kodlanmıştır. Her faktör için merkezi nokta 0 olarak kabul edilmiş ve dizaynın bu noktanın çevresinde simetrik dağılımı sağlanmıştır. Sonuçlar, magnezyumun çözünme yüzdeleri (dönüşüm oranları) olarak ifade edilmiştir. MINITAB 15 yazılımı analiz işlemleri için kullanılmıştır.

Çizelge 6.2.Magnezit ayırışma içinde araştırılan deneysel faktörler ve kademeleri

Değişkenler	Değer Aralıkları		
	-1	0	+1
Karıştırma hızı, rpm	500	750	1000
Sıcaklık, K	298	310.5	323
HCl konsantrasyonu, M	0.2	0.3	0.4
Reaksiyon süresi, h	1	1,5	2

BÖLÜM 7

SONUÇ ve TARTIŞMALAR

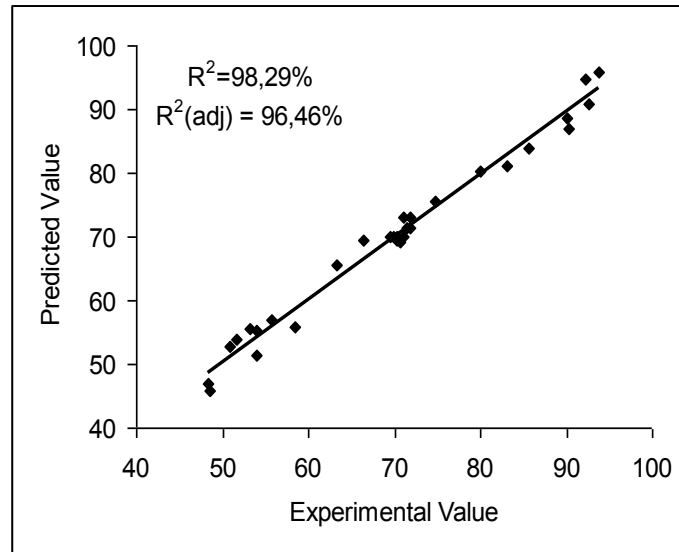
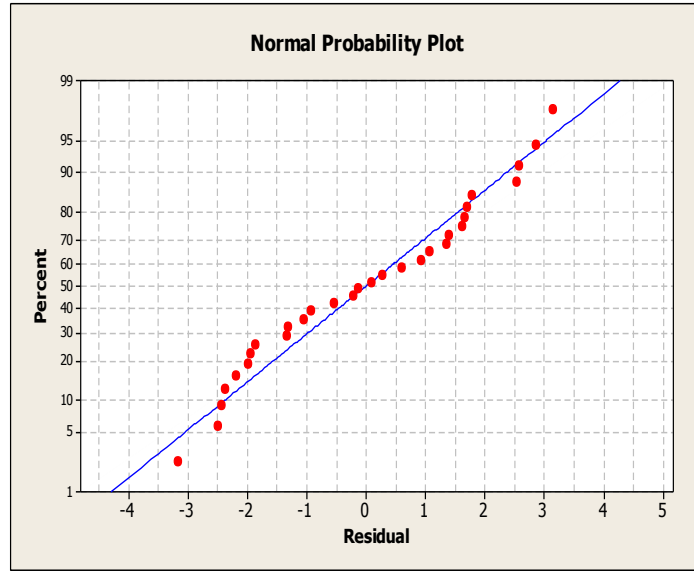
7.1. Model Geçerliliği ve Atıkların Analizi

Denklem 7.2'deki model kullanılarak elde edilen 4 faktörlü CCD matris, deneysel sonuçlar ve tahmin edilen değerler Çizelge 6.1'de gösterilmiştir. Çizelge 7.1 ve Şekil 7.1.den görüldüğü üzere kullanılan matematiksel model için hesaplanan belirlilik katsayıları R-Sq :%98.29 ve R-Sq:%96.46, tahmin edilen ve deney sonrası elde edilen Y tepkisi için yüksek düzeyde tutarlılık gösterdiğini ifade etmektedir. Model kullanılarak değişkenler için kullanılacak 2. dereceden polinom tepki denklemi aşağıda verilmiştir.

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{44}x_4^2 \quad (7.1)$$

Bu denklemde Y dönüşüm oranı (%), b_i 'ler doğrusal regrasyon için katsayılar, b_{ik} 'ler quadratik etkilerin regrasyon katsayıları, x_i 'ler değişkenlerin kodlanmış deneysel verileridir. Bu sonuçlar baz alınarak, tepki ve bağımsız değişkenler arasında deneysel bir bağlantı elde edilmiş ve izleyen 2. derece polinom denklemi oluşturulmuştur.

$$Y=1048.89 + 0.067725x_1 - 7.04179x_2 - 655.841x_3 + 123.616x_4 - 2.56 \cdot 10^{-5} x_1^2 + 0.011863x_2^2 - 160.136x_3^2 - 2.34545x_4^2 - 1.3410^{-4} x_1 x_2 + 0.05335x_1 x_3 - 0.00261x_1 x_4 + 2.621x_2 x_3 - 0.3834x_2 x_4 + 36.775x_3 x_4 \quad (7.2)$$



Şekil 7.1. Y için Deneysel ve Tahmini Grafikler

Regrasyon katsayılarına ek olarak, modelin yeterliliği de sapma (Residual), gözlenen ve tahmin edilen tepki değerleri arasındaki fark analizi ile değerlendirilmiştir. Varyasyon elementleri olarak düşünülen sapmalar, uygun modeller tarafından açıklanamaz ve bu nedenle onların normal dağılıma uyması gerektiği kabul edilir. Y için sapma grafiği Şekil 7.1’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde tepki için sapma dağılımının yaklaşık olarak normal dağılıma uyduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 7.1.Faktör merkezi bileşim dizayn matrisi ve deneysel model dönüşüm değeri

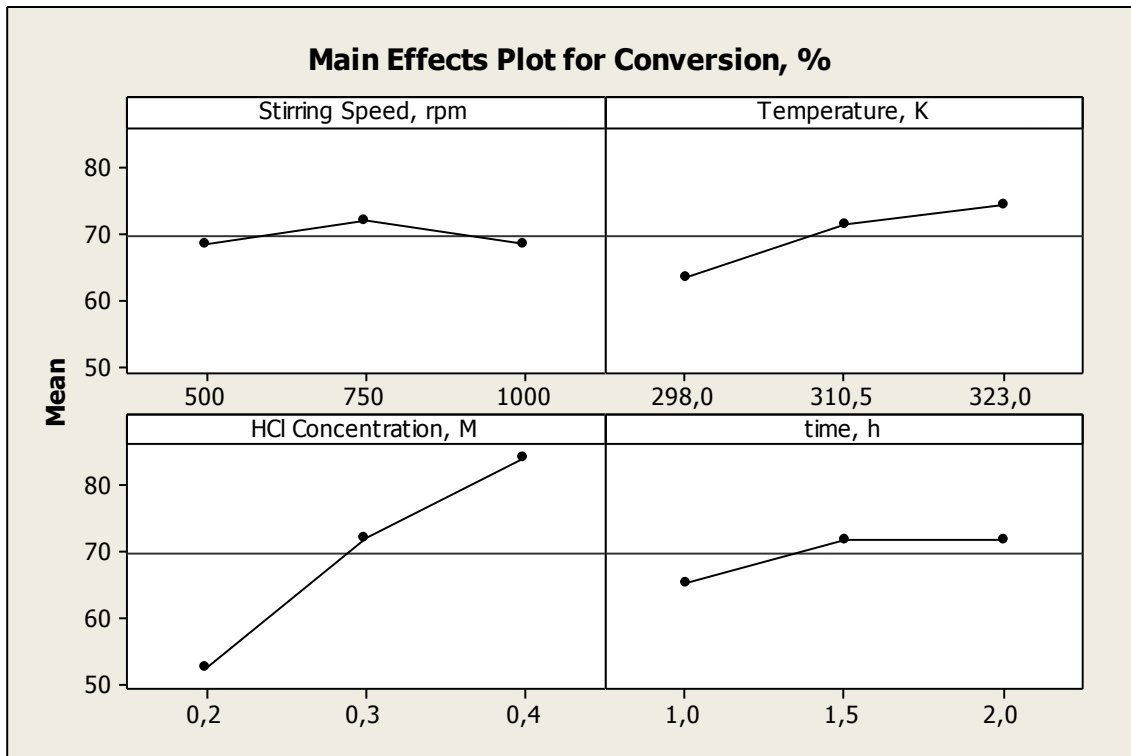
Run	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Dönüşüm, %	
					Deneysel	Tahmin
1	-1	-1	-1	-1	48,36	46,9959
2	1	-1	-1	-1	48,57	45,7061
3	-1	1	-1	-1	55,68	56,9734
4	1	1	-1	-1	51,65	54,0086
5	-1	-1	1	-1	63,34	65,5128
6	1	-1	1	-1	66,40	69,5581
7	-1	1	1	-1	90,01	88,5953
8	1	1	1	-1	92,67	90,9656
9	-1	-1	-1	1	54,05	55,3722
10	1	-1	-1	1	50,80	52,7775
11	-1	1	-1	1	58,36	55,7647
12	1	1	-1	1	54,05	51,4950
13	-1	-1	1	1	83,04	81,2442
14	1	-1	1	1	85,66	83,9845
15	-1	1	1	1	92,26	94,7417
16	1	1	1	1	93,88	95,8070
17	0	0	0	0	71,12	70,0294
18	0	0	0	0	70,31	70,0294
19	0	0	0	0	69,50	70,0294
20	0	0	0	0	69,91	70,0294
21	-1	0	0	0	71,53	71,4298
22	1	0	0	0	71,94	71,3176
23	0	-1	0	0	70,31	69,3787
24	0	1	0	0	80,07	80,2787
25	0	0	-1	0	53,24	55,6665
26	0	0	1	0	90,23	87,0809
27	0	0	0	-1	70,72	69,0843
28	0	0	0	1	74,78	75,6932
29	0	0	0	0	71,94	72,9751
30	0	0	0	0	71,12	72,9751

Tablodan görülebileceği gibi deneysel ve regresyon denklemi kullanılarak elde edilen değerler birbirlerine çok yakındır. Regresyon analizi için elde edilen belirlilik katsayısının büyüklüğü dönüşüm oranının belirlenmesinde seçilen bağımsız değişkenlerin uygunluğunu açık bir şekilde göstermektedir. Ek olarak sapma (hata)

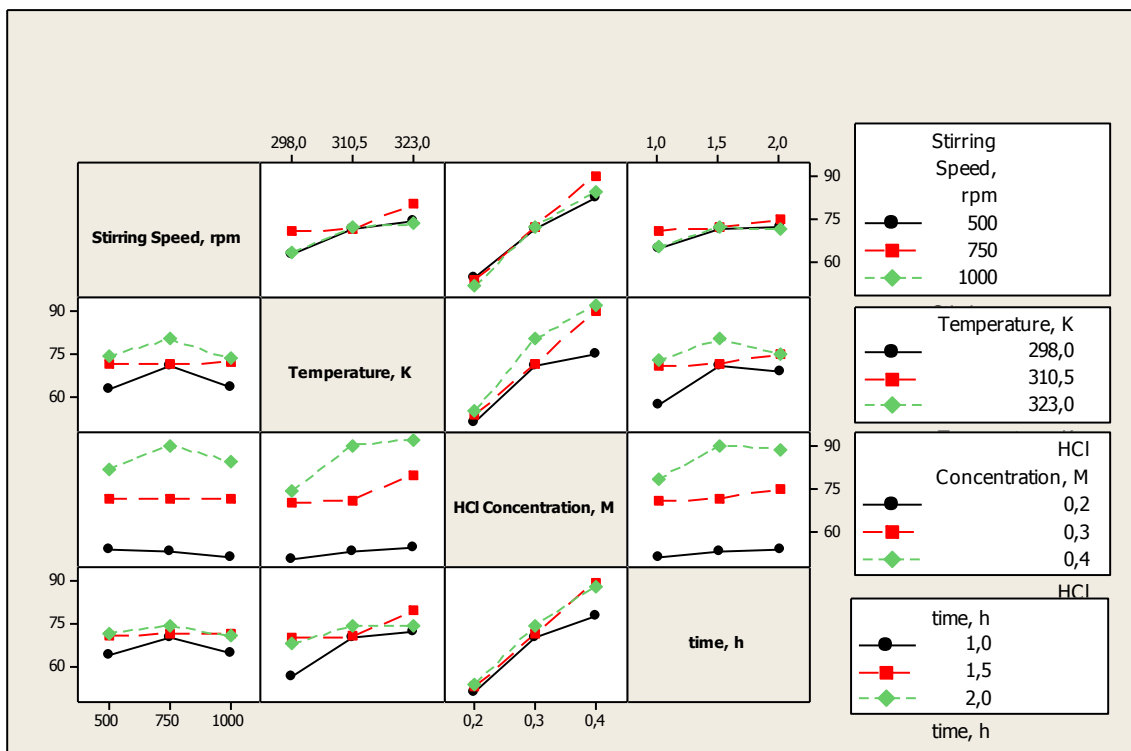
değerlerinin dağılımı için elde edilen lineer uyum modelin kullanılabilirliğini göstermektedir.

7.2. Ana Etki ve Etkileşim Grafikleri

Her bir parametre için yüksek ve düşük düzeyler arasındaki sapmaların ortalamalarını temsil eden ana etkiler grafiği Şekil 7.2’de gösterilmiştir. Ana etkinin işareti etkinin yönünü göstermektedir. Faktör etkisinin pozitif olduğu durumda, bağımsız değişken değerinin düşük düzeyden yüksek düzeye artışının dönüşüm üzerindeki pozitif etkisini gösterirken; tam tersi olarak, etki negatif olduğunda, liç etkisinde bir azalma aynı faktörün yüksek düzeyi için meydana gelir. Şekil 6.2’den görülebildiği üzere, karıştırma hızı ve reaksiyon süresi liç üzerinde küçük değişimlere ya da kesin olmayan etkilere sahiptir. Diğer taraftan, liç işleminin sıcaklığı, Mg dönüşüm oranı üzerinde pozitif etki olarak dikkate alınabilir. HCl konsantrasyonunun farklı uygulama değerleri için sistem ortalamasından ayrılışı gösteren grafik değerlendirildiğinde, konsantrasyon değişiminin dönüşüm oranını etkileyen ana parametre olarak değerlendirilebileceği görülmektedir. Mg’nin dönüşüm yüzdesi HCl konsantrasyonunu artışa bağlı olarak pozitif bir şekilde artmaktadır.



Şekil 7.2. Deneysel Parametrelerin Mg % dönüşüm tekli etkileri



Şekil 7.3. Deney parametrelerinin Mg % dönüşümü üzerine ikili etkileri

Göz önünde alınan deneysel dizayn için ana etki dışında diğer parametrelerin etkileşim grafikleri Şekil 6.3'te gösterilmiştir. Grafikler, 2 faktörün ortalama tepkisini açıklamaktadır. Doğrular paralel değilse, bu durum, bağlantılı faktörlerin arasındaki güçlü bağlantı anlamına gelmektedir. Etkileşim grafikleri, karıştırma hızı ve reaksiyon süresinin liç işleminde gözle görülebilir bir etkiye sahip olmadığını göstermiştir.

7.3.Varyans Analizi ve Y Cevabı İçin Tahmin Edilen Regrasyon Katsayıları

Liç etkinliğini etkileyen önemli faktörlerin kararlaştırılması, varyans (ANOVA) analizi ile değerlendirilmiştir. Tahminlerin standart hatası, hata kareleri toplamı, F istatistikleri p değerlerini içeren istatistiksel bilgi Çizelge 7.2'de verilmiştir. Modelin değişkenler ve standart hata için kareler ortalamaları bağımsız değişkenlerin etkilerinin belirlenmesinde kullanılırken, toplam değişim değerleri F değerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. F değeri model için hesaplanan verilerin kareleri ortalamasının ve standart hata kareler ortalamasına oranı olarak verilmiştir. Model dikkate alınarak hesaplanan 56,40 değeri F tablosu kullanılarak bulunan; $F_{0,05,4,29}=2,7014$ ve $F_{0,05,6,29}=2,4324$ değerlerinden oldukça büyüktür. Bu sonuç seçilen model uygunluğunun yeterliliğini kanıtlamaktadır.

Çizelge 7.2. Dönüşüm için analiz değişkenleri

Kaynak	Serbestlik derecesi	kareler toplamı	Lineer. kareler toplamı	Lineer. kareler ortalaması	F	P
Bloklar	1	112.45	33.491	33.4914	4.76	0.047
Regrasyon	14	5551.14	5551.139	396.5099	56.40	0.000
Doğrusal	4	5172.15	154.240	38.5600	5.48	0.007
Kare	4	28.31	28.306	7.0764	1.01	0.437
Etkileşim	6	350.68	350.680	58.4467	8.31	0.001
Sapma hatası	14	98.42	98.424	7.0303		
Uyum sapması	10	96.66	96.655	9.6655	21.86	0.005
Saflik hatası	4	1.77	1.768	0.4421		
Toplam	29	5762.01				

Tahmin değerleri için t dağıtımı ve buna karşı gelen P değerleri, Çizelge 7.3'te verilmiştir. Değişken katsayının standart hatası, katsayının değişiminin tahmin edilmesi için kullanılan bir ölçüdür ve t değeri katsayıların standart hatalara oranıdır. P değerleri sıfır hipotezinin red etmek için kabul edilebilir en küçük değer olarak tanımlanmıştır. Bu durum her faktörün ana etki ve etkileşim faktörlerinin istatistiksel olarak $P < 0.05$ olduğu zaman önemli olduğunu gösterir. t değerinin mutlak değeri arttıkça, P değeri azalır ve ilgili katsayı değerinin önemi ortaya çıkar. Deneysel dizaynın gözlemlenmesi ile elde edilen varyans analiz sonuçları, süre ve HCl konsantrasyonu gibi parametrelerin magnezyum ekstraksiyonu üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte değişkenlerin birbirleri ile olan ilişki değerleri incelendiğinde sıcaklık* konsantrasyon, sıcaklık*süre ve konsantrasyon*süre etkilerinin de atık malzemeden Mg ekstraksiyonu için önemli olduğu görülmektedir.

Lineer olmayan polinom modeli kullanılarak belirlenen optimizasyon sonuçlarına göre, daha önceden tanımlanmış %80 dönüşüm seviyesi için en uygun koşullar; karıştırılma hızı (X1) 500 rpm, sıcaklık (X2) 298°K, HCl konsantrasyonu (X3) 0.4 M ve reaksiyon süresi (X4) 1.80365 h olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 7.3.Dönüşüm yüzdesi için kabul edilebilir regresyon katsayıları

	<i>Katsayı</i>	<i>Standart hata Katsayı</i>	<i>T</i>	<i>P</i>
Sabit	1048,89	1018,43	1,03	0,321
Blok	-1,47	0,67	-2,183	0,047
Karıştırma hızı, rpm	0,07	0,08	0,87	0,399
Sıcaklık, ° K	-7,04	6,62	-1,064	0,305
HCl konsantrasyonu, M	-655,84	194,71	-3,368	0,005
Süre, h	123,62	38,94	3,174	0,007
Hız, rpm* karıştırma hızı, rpm	0,00	0	-0,962	0,352
Sıcaklık, °K*Sıcaklık, °K	0,01	0,01	1,114	0,284
HCl Konsantrasyonu, M* HCl Konsantrasyon, M	-160,14	166,42	-0,962	0,352
Süre, h*süre, h	-2,35	6,66	-0,352	0,73
Karıştırma hızı, rpm* Sıcaklık, K	0,00	0	-0,632	0,538

Karıştırma hızı, rpm* HCl konsantrasyonu, M	0.05	0.03	2.012	0.064
Karıştırma hızı, rpm*süre, h	0.00	0.01	-0.492	0.63
Sıcaklık, K*HCl Konsantrasyon, M	2.62	0.53	4.943	0
Sıcaklık, K*Süre, h	-0.38	0.11	-3.615	0.003
HCl konsantrasyonu, M*süre, h	36.77	13.26	2.774	0.015

R-Sq =% 98,29 R-Sq(pred) = %87,50 R-Sq(adj) =% 96,46

Elektrofiltre manyezit toz örneklerinin içerdiği magnezyum harici metallere de çözünmeden en yüksek magnezyumun çözünebildiği dönüşüm %80 olan tespit edilmiştir.%80 dönüşüm değerinin optimize edilmesi sonucu en uygun koşullar 500 rpm karıştırma hızı, 298°K sıcaklık 0,4 M HCL derişim ve 1,80365 h süre olarak model denkleminde göre belirlenmiştir. Bu koşullarda yapılan iki tekrar deneyinde ise % 98,29 ve % 96,46 sonuçlarına ulaşılmıştır.Bu sonuçlar deney denkleminin doğruluğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, elektrofiltre magnezit toz örneklerinin çözünme davranışını inceleyen bu çalışmada, çözücü reaktif olarak HCl kullanımı, farklı parametre düzeylerinde araştırılmıştır. Dizayn edilen deney program verileri değerlendirildiğinde, ana çıktılar aşağıda verilmiştir.

- Bu çalışma, HCl çözeltisi kullanılarak elektrofiltre manyezit toz örneklerinin çözümlenerek optimum Mg ekstraksiyonu belirlenmesi için merkezi kompozit dizaynının etkili bir biçimde kullanılabileceğini göstermiştir. Bu durum az sayıda deney ile maksimum düzeyde bilgi elde etmek adına ekonomik bir yoldur.
- Regrasyon analizi için hesaplanan yüksek belirlilik katsayısı, model için oluşturulan matematiksel ilişki denkleminin kullanılabilirliğini göstermiştir ($R^2=0.9646$). Böylece atık malzemedeki magnezyum ekstraksiyon etkinliği üzerindeki deneysel parametrelerin etkileri, ana etki ve etkileşim grafikleri yardımıyla belirlenmiştir.

- Varyans analiz sonuçları, süre ve HCl konsantrasyonu gibi parametrelerin magnezyum ekstraksiyonu üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte değişkenlerin birbirleri ile olan ilişki değerleri incelendiğinde sıcaklık*konsantrasyon, sıcaklık*süre ve konsantrasyon*süre etkilerinin de atık malzemedeki Mg ekstraksiyonu için önemli olduğu görülmektedir.
- Optimizasyon sonuçlarına göre, daha önceden tanımlanmış %80 dönüşüm seviyesi için en uygun koşullar; karıştırılma hızı (X1) 500 rpm, sıcaklık (X2) 298 °K, HCl konsantrasyonu (X3) 0,4 M ve reaksiyon süresi (X4) 1,80365 h olarak hesaplanmıştır
- Deneysel dizaynın gözlemlenmesi için en yüksek liç iyileştirmeleri, MgO üretiminin ilk basamağı olarak MgCl₂ elde etmek için ham madde magnezit depozitlerinin yerine atık magnezit tozlarının kullanılabilceğini önerdi.

İstatistiksel analize göre belirlilik katsayıları R-Sq ve R-Sq (adj) sırasıyla %98,29 ve %96,46 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, deneysel ve tahmin edilen değerler(dönüşüm oranı) ler arasında iyi bir uyum olduğunu göstermektedir. Ana ve etkileşim etki grafikleri, dönüşüm oranının güçlü bir şekilde HCL konsantrasyonundan etkilendiğini göstermektedir. Bununla birlikte, çözündürme sıcaklığın pozitif katkısından doğan farklılıklarında dikkate alınması gerektiği belirlenmiştir. CCD modeli kullanılarak yapılan optimizasyona göre, önceden kararlaştırılan %80 dönüşüm oranı için en uygun koşullar; 500 rpm karıştırma hızı, 298 °K sıcaklık, 0,4 M HCl konsantrasyonu ve 1.80365 saat reaksiyon süresi olarak elde edilmiştir.

8.KAYNAKLAR DİZİNİ

Altıokka, M. R., 1999, Magnezit cevherinin kalsinasyon mekanizması ve kinetik modellenmesi, Doktora tezi, Osmangazi Ü., Eskişehir, 23-26 s.

Bakan, F., Laçın O., Bayrak B., Saraç H., Int. J. Miner Process 80, 2006, Dissolution kinetics of natural magnesite in lactic acid solutions, 27-34p.

Bayrak, B., Laçın O., Bakan F., Saraç H., 2006, Investigation of dissolution kinetics of natural magnesite in glukonic acid solutions, Chemical Engineering Journal 117, 109-115 p.

Çataltaş, A. İ., Norris Shreve R., A.Brink J., JR., 1983, Kimyasal Proses Endüstrileri, İnkılap yayınları

D.P.T., 1995, Madencilik ÖİK Raporu, Endüstriyel hammaddeler alt komisyonu seramik-refrakter-cam hammaddeleri çalışma grubu raporu, Cilt 2, 115-118 s.

D.P.T., 2001, Madencilik ÖİK Raporu, Endüstriyel hammaddeler alt komisyonu Toprak Sanayi hammaddeleri II, 40 s. Erdik, E., Sarıkaya Y., 1984, Temel üniversite kimyası, Hacettepe Taş kitapçılık Ltd. Şti, Ankara

Fernandez, A.I., Chimenos J.M., Segarra M., Espiell F., Kinetics study of karbonation of MgO slurries, Hydrometallurgy 53, 155-167 p.

Habashi, F.,1980, Extractive metallurgy, Gordon and Breach, New York King, C. J., 1981, Separation processes, Mc Graw-Hill Book Company, New York

Kıpçak, İ., 1999, Asidik ortamda sepiolitten magnezyumun çözündürülme kinetiğinin incelenmesi, Y.lisans tezi, Osmangazi Ü., Eskişehir,23-48s.

Laçin, O., Dönmez B., Demir F., Int. J. Miner Process 75, 2005, Dissolutionkinetics of natural magnesite in acetic acid solutions, 91-99 p.

Mc. Cabe, W. L., Smith, J.C. and Harriott, P., 1993, Unit operations of chemical engineering, Mc Graw-Hill, Inc., Singapore

Özbek, H., Abali Y., Çolak S., Ceyhun İ., Karagölge Z., 1998, Dissolution kinetics of magnesite mineral in water saturated by chlorine gas, Hydrometallurgy 53, 173-185 p.

Raschman, P., Fedorockova A., 2004, Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate of magnesium oxide during the leaching of dead-burned magnesite, Hydrometallurgy 71, 403-412 p.

Sarız, K., Nuhoğlu, İ., 1992, Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği, Anadolu Ü., Eskişehir

Treybal, R E., 1981, Mass-transfer operations, Mc Graw-Hill International Book Company, New York

Uçbaş, Y., 1991, Manyezit cevherinin yağ aglomerasyonu yöntemi ile zenginleştirilmesi, Doktora tezi, Osmangazi Ü., Eskişehir, 10-18 s.

Wiley J., 1978, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, New York Second Edition, Vol.12

Woodcock, J.T., 1985, Leaching process variables, SME mineral processing handbokk, N.L. Weiss (Ed.), Society of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York

VOET, E VAN DER, OERS, L. VAN, SANDER DE BRUYN, JONG, F. DE & TUKKER A. (2009): Environmental impact of the use of natural resources and products. Report No: 184

http://www.leidenuniv.nl/cml/ssp/publications/eurostat_indicators_final_report_version_141009.pdf. [1]

CHRISTMANN, P., ARVANITIDIS, N., MARTINS, L., RECOCHÉ, G. & SOLAR, S. (2007): Towards the sustainable use of mineral resources: A European geological surveys perspective. Minerals & Energy -Raw Materials Report, 22: 3, pp.88 -104

Technical Report (1997): Magnesium metal and magnesium oxide
<http://www.chemlink.com.au/mag&oxide.htm>

O'DRISCOLL, M. (2010): Magnesia on the rebound- Proceedings of the 4th China Liaoning international magnesia materials exposition, pp. 143-152, Chenyang, China

KRAMER, D. A. (2010): Magnesium Compounds. USGS- 2009 Minerals Yearbook magnesium compounds -advance release.

[MANNSHARD, T J.](http://www.lehvoss.de/eng/91.htm) (2009): Production of magnesia, conversion of crude magnesite into burnt magnesite, <http://www.lehvoss.de/eng/91.htm>.

HOSGUN H.L & KURAMA, H. (2006): Dissolution kinetics of electro-filter magnesite dust waste- Proceedings of the XXIII international mineral processing congress Istanbul-Turkey, Edited by G. Önal et all, Vol. 2, pp. 1430-1434, Istanbul, Turkey

ANTONY J. (2003): Design of Experiments for Engineers and Scientists, Butterworth-Heinemann, New York