

Asidik Ortamda Manyezit Artığından Magnezyumun Öütlenmesi

Dilek Çakır

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KimyaMühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2007

Solid to Liquid Extraction of Magnesium from Magnesite Residue in Acidic Media

Dilek akır

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

June 2007

Asidik Ortamda Manyezit Artığından Magnezyumun Özütleme

Dilek akır

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliğı Uyarınca
Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı
Kimyasal Yöntemler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç.Dr. Mine Özdemir

Haziran 2007

Dilek akır' ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Asidik Ortamda Manyezit Artığından Magnezyumun Özütlemeesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Doç. Dr. Mine Özdemir

Üye : Prof. Dr. O. Sermet Kabasakal

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sait Yorgun

Üye : Prof. Dr. Sabiha Koca

Üye : Doç. Dr. Haldun Kurama

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

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

ASİDİK ORTAMDA MANYEZİT ARTIĞINDAN MAGNEZYUMUN ÖZÜTLENMESİ

DİLEK ÇAKIR

ÖZET

Bu çalışmada manyezit artığından magnezyumun hidroklorik asit çözeltisi ile özütlenerek kazanılması ve özütleme süreci sonunda elde edilen özüt çözeltisinden magnezyum klorür heksahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) üretimi araştırılmıştır.

Katı-sıvı özütleme süreci üzerine sıcaklık, asit derişimi, katı/sıvı oranı, tane boyutu, karıştırma hızı ve sürenin etkileri incelenmiştir. Sıvı faza alınan magnezyum miktarının sıcaklığın, asit derişiminin ve sürenin artmasıyla arttığı, katı/sıvı oranının ve tane boyutunun artmasıyla azaldığı saptanmıştır. Karıştırma hızının ise özütleme verimini etkilemediği bulunmuştur.

Ortalama 100 μm tane boyutlu manyezit artığının 40 °C sıcaklıkta, 1 g/100 ml katı/sıvı oranında, 1250 devir/dk karıştırma hızında 1,0 M HCl çözeltisi ile 60 dk süre ile özütlenmesi sonucu elde edilen çözeltinin kristallendirilmesi ile % 90'nın üzerinde saflıkta magnezyum klorür heksahidrat üretilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER

Manyezit

Hidroklorik asit

Katı-sıvı özütleme

Magnezyum klorür heksahidrat

SOLID TO LIQUID EXTRACTION OF MAGNESIUM FROM MAGNESITE RESIDUE IN ACIDIC MEDIA

DİLEK ÇAKIR

SUMMARY

In this research, the recovery of magnesium from magnesite residue by solid-liquid extraction using hydrochloric acid, and the production of magnesium chloride hexahydrate from the extraction solution were investigated.

The effects of temperature, acid concentration, solid/liquid ratio, particle size, stirring rate and time on the extraction process were determined. It was determined that the extracted magnesium amount increased with increasing temperature, acid concentration and time, and with decreasing solid/liquid ratio and particle size. It was found that the stirring speed did not affected the magnesium extraction yield.

Magnesium chloride hexahydrate in the purity of higher than % 90 was product by crystallization of the solution obtained by the extraction of magnesite residue at a temperature of 40 °C, an acid concentration of 1.0 M, a solid/liquid ratio of 1/100 g/ml, an average particle size of 100 µm, a stirring rate of 1250 rpm and a time of 60 min.

KEYWORDS

Magnesite

Hydrochloric Acid

Solid-Liquid Extraction

Magnesium Chloride Hexahydrate

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenerek çalışmalarımı yönlendiren ve destekleyen, Sayın Hocam Doç. Dr. Mine Özdemir'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına gösterdikleri ilgi ve yardımlarından dolayı hammadde temini için Kümaş İşletmesine, analizlerim için İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsüne ve Ege Seramik Fabrikası Kimya Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Öğrenimim boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ve çalışmalarım sırasında da her türlü fedakarlığı gösteren, her zaman yanımda olan ve destekleyen anneme, babama ve kardeşime minnet borçluyum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
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
2.3.1.1. Magnezyum karbonat üretimi	8
2.3.2. Magnezyum oksit ve hidroksit.....	9
2.3.2.1 Magnezyum oksit ve hidroksit üretimi	11
2.3.3. Magnezyum sülfat.....	13
2.3.3.1 Magnezyum sülfat üretimi.....	14
2.3.4. Magnezyum klorür.....	14
2.3.4.1. Magnezyum klorür üretimi.....	16
2.4. Önemli Magnezyum Mineralleri ve Doğada Bulunuş Şekilleri.....	17
2.4.1. Dolomit.....	19
2.4.2. Olivin.....	19
2.4.3. Brusit.....	19
2.4.4. Buharlaşma ile magnezyum mineralleri.....	20
2.5. Manyezit.....	20
2.5.1. Manyezitin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	20
2.5.2. Türkiye'de ve dünyada magnezit yatakları.....	21
2.5.3. Manyezitin üretim teknolojisi ve üretim miktarı.....	22
2.5.4. Kümaş tesisinde üretim.....	26
2.5.5. Manyezit ürünlerinin kalitesini etkileyen etmenler.....	27
2.5.5.1. Kimyasal bileşim.....	28
2.5.5.2. CaO/SiO ₂ oranı.....	28
2.5.5.3. Dökme özgül ağırlık	29
2.5.5.4. Periklas kristal boyutu.....	29
2.5.5.5. MgO oranı.....	29
2.5.5.6. Bor oranı.....	29

İÇİNDEKİLER (Devam)

2.6. Magnezyum Mineralleri ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	30
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.....	31
2.6.5. İlaç üretimi.....	31
2.6.6. Lastik ve plastik üretimi.....	31
2.6.7. Kağıt üretimi.....	32
2.6.8. Diğer kullanım alanları.....	32
3. KATI SIVI ÖZÜTLEME.....	35
3.1. Katı Sıvı Özütleme Reaksiyon Türleri.....	36
3.1.1. Su ile özütleme.....	36
3.1.2. Oksit ve hidroksitlerin özütlenmesi.....	37
3.1.3. Katyon değiştirerek özütleme.....	37
3.1.4. Kompleks iyon oluşturarak özütleme.....	37
3.1.5. Yükseltgeme ve indirgeme ile özütleme.....	38
3.2. Katı Sıvı Özütleme Süreçlerinin Kinetiği.....	38
3.3. Katı Sıvı Özütleme Teknikleri.....	40
3.3.1. Maden yatağında özütleme.....	41
3.3.2. Yıgın özütleme.....	41
3.3.3. Süzme özütleme.....	42
3.3.4. Karıştırmalı özütleme.....	42
3.4. Katı Sıvı Özütleme Sürecini Etkileyen Etmenler.....	43
3.4.1. Çözücünün türü.....	43
3.4.2. Tane boyutu.....	45
3.4.3. Çözücü derişimi.....	46
3.4.4. Sıcaklık.....	47
3.4.5. Karıştırma hızı.....	47
3.4.6. Bulamaç yoğunluğu ve viskozitesi.....	47
3.5. Manyezit Mineralinden Magnezyumun Özütlenmesi ile ilgili Çalışmalar....	48
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	50
4.1. Malzeme Temini ve Hazırlanması.....	50
4.2. Deney Yöntemi.....	52
4.2.1. Manyezit artığından magnezyumun özütlenmesi.....	52
4.2.2. Çözelti fazından magnezyum klorür heksahidratın kristallendirilmesi.....	54
4.3. Deneysel Bulgular ve Tartışma.....	54

İÇİNDEKİLER (Devam)

4.3.1. Manyezit artığının hidroklorik asit ile özütlenmesi.....	54
4.3.1.1. Sıcaklığın özütlemeye etkisi.....	55
4.3.1.2. Asit derişiminin özütlemeye etkisi.....	56
4.3.1.3. Katı/sıvı oranının özütlemeye etkisi.....	57
4.3.1.4. Tane boyutunun özütlemeye etkisi.....	58
4.3.1.5. Karıştırma hızının özütlemeye etkisi.....	60
4.3.1.6. Sürenin özütlemeye etkisi.....	61
4.3.2. Çözelti fazından magnezyum klorür hegzahidratın kristallendirilmesi.....	63
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	66
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Manyezit artığının X-ray difraktogramı.....	50
4.2. Katı-sıvı özütlenme deney düzeneği.....	52
4.3. Manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarının sıcaklık ile değişimi.....	54
4.4. Manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarının asit derişimi ile değişimi.....	56
4.5. Manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarının katı/sıvı oranı ile değişimi.....	57
4.6. Manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarının tane boyutu ile değişimi.....	58
4.7. Manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarının karıştırma hızı ile değişimi.....	60
4.8. Manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarının süre ile değişimi.....	61
4.9. Magnezyum artığının 1,0 M HCl ile özütlenmesi sonucu elde edilen kristal ürünün X-ray difraktogramı.....	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Magnezyum elementinin fiziksel özellikleri.....	3
2.2. Magnezyum karbonat ve magnezyum karbonat trihidratın fiziksel özellikleri.....	7
2.3. Magnezyum oksitin fiziksel özellikleri.....	10
2.4. Magnezyum hidroksitin fiziksel özellikleri.....	11
2.5. Magnezyum sülfatın fiziksel özellikleri.....	13
2.6. Magnezyum klorür ve magnezyum klorür heksahidratın fiziksel özellikleri.....	15
2.7. Bazı önemli magnezyum mineralleri.....	18
2.8. Dünya yıllık manyezit üretim miktarları.....	25
3.1. Özütleme sürelerinin tane boyutu ile değişmesi.....	45
4.1. Manyezit artığının kimyasal bileşimi.....	49
4.2. Deneylerde incelenen değişkenler ve değerleri.....	51
4.3. Manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarının sıcaklık ile değişimi.....	54
4.4. Manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarının asit derişimi ile değişimi.....	55
4.5. Manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarının katı/sıvı oranı ile değişimi.....	57
4.6. Manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarının tane boyutu ile değişimi.....	58
4.7. Manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarının karıştırma hızı ile değişimi.....	59
4.8. Manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarının süre ile değişimi....	61
4.9. Manyezit artığının 1,0 M HCl ile özütlenmesi sonucu elde edilen kristal ürünün ve özütlenmeden kalan katı ürünün kimyasal bileşimleri.....	62

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

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

Kısaltmalar	Açıklama
A	Angstrom
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ASTM	American Society for Testing and Materials
cm	Santimetre
çöz.	Çözelti
dk	Dakika
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
et al.	Ve diğerleri (yabancı kaynaklara ait)
g	Gram
k	Katı
kcal	Kilokalori
kg	Kilogram
KÜMAŞ	Kütahya Manyezit Anonim Şirketi
l	Litre
M	Molarite
ml	Mililitre
mm	Milimetre
s	Saniye
st	Saat
XRD	X ışını difraksiyonu
XRF	X-ray fluoresans

1. 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 yerkabuğunda 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 oksitin 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 kostik kalsine manyezit denir. Manyezitin 1650

°C'nin üstündeki kalsinasyonundan elde edilen ürüne de sinter manyezit (tam yanmış manyezit) adı verilir (DPT, 2001).

Ülkemiz manyezit potansiyeli açısından toplam 160 milyon/ton rezerve, 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 bulunur (Sarız ve Nuhoglu, 1992).

Kütahya Manyezit İşletmelerinde (KÜMAŞ) 500.000 ton/yıl cevher zenginleştirilerek 180.000 ton/yıl sinter manyezit üretilmektedir (www.kumash.com.tr). 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 çalışma manyezit tesisi artığının değerlendirilmesi amacıyla yapılmıştır. Bunun için manyezit artığından magnezyum hidroklorik asit çözeltisi ile özütlenerek kazanılmasına çalışılmıştır. Katı-sıvı özütleme sürecine sıcaklık, asit derişimi, katı/sıvı oranı, tane boyutu, karıştırma hızı ve sürenin etkileri araştırılmıştır. Katı artıklarının özütlenmesi sonucu elde edilen özüt çözeltisinden magnezyum klorür heksahidratın üretimi incelenmiştir.

2. 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 ($^{\circ}C$)	651
Kaynama noktası ($^{\circ}C$)	1110
Kristal yapısı	hekzagonal
Özgül ısı ($cal/g^{\circ}C$)	0,25
Isıl iletkenliği ($cal/cm.s.^{\circ}C$)	0,38 (oda sıcaklığı)
Elektrik iletkenliği ($\mu.ohm$)	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 ilgisi nedeniyle 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.



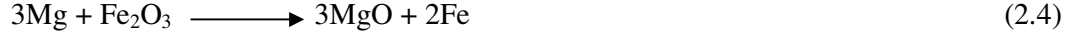
Magnezyum metali nötral veya bazik çözeltilerde yavaş hızda tepkimeye girer. Hidroklorik asit gibi epeyce derişik asit çözeltileri veya hatta seyreltik çözeltilerinde, asitin hidroksit katmanının oluşmasını engellemesi nedeniyle tepkimelere rahatça girer. Ayrıca, birçok elementi orta değerliğe indirgeyebilir.



Hidroflorik asit dışında bilinen bütün asitler magnezyum metalini kolayca etkileyebilir. Hidroflorik asite 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 hücrelerine 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 ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) oluşturulur. Buharlaştırma ile $MgCl_2 \cdot 1,5H_2O$ ve $MgCl_2$ üretilir. Ancak $MgCl_2$ kullanıldığında Cl_2 kaybı riski olduğundan $MgCl_2 \cdot 1,5H_2O$ 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 hidratın fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Magnezyum Karbonat ve Magnezyum Karbonat Trihidratın Fiziksel Özellikleri

Özellik	MgCO ₃	MgCO ₃ .H ₂ O
Kristal şekli	trigonal	rombik
Kafes parametresi (Å)	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 (°C)	350	165
Kaynama noktası (°C)	900 (bozunma)	
Isıl iletkenlik (cal/cm.s.°C)	100 °C	0,00023
	300 °C	0,00025
Çözünürlük (g/100 g H ₂ O)	0,0034 ^{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 çökeltilir. 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 ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$); lansfordit ($MgCO_3 \cdot 5H_2O$) ve hidromanyezit ($3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$) 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 kullanılamayacak kadar çok safsızlık içerir. Talk ve silis gibi safsızlıklar eleme, hidrolik ayırma 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 ferrosilikon taneleri kullanılır.

Epeyce 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 ($CaO \cdot MgO$) 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 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 'un kaynatılması ile de hazırlanabilir. Deniz suyunu kullanan tesislerde magnezyum hidroksit, düşük karbon dioksit içeren baca gazları ile karbonlama sıcaklığına bağlı olarak doğrudan $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ veya $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 6H_2O$ 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 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ çökeleği elde edilir. Bu yoğun bulamaç hemen kalıplara gönderilip, $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 6H_2O$ 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 oksitin fiziksel özellikleri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Ticari magnezyum oksitin 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

veya sinter magnesia) olarak bilinir. Magnezyum oksit düşük sıcaklıklarda zayıf elektriksel iletkenliğe sahipken, sıcaklık artışıyla iletkenliği hızla artar.

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

Çizelge 2.3. Magnezyum Oksitin Fiziksel Özellikleri

Özellik	Değer
Kristal şekli	kübik
Kafes parametresi (A°)	$a=4,20$
Renk	renksiz
Kırınım indeksi	1,736
Yoğunluk (g/cm^3)	3,58
Sertlik (Mohs)	5,5-6,0
Erime noktası ($^\circ C$)	2800
Kaynama noktası ($^\circ C$)	3600
Isıl iletkenlik ($cal/cm.s.^\circ C$)	100 $^\circ C$ 0,086
Elektriksel direnç ($\mu.\Omega.cm$)	850 $^\circ C$ 2×10^{14} 980 $^\circ C$ 3×10^{13} 2100 $^\circ C$ $4,5 \times 10^8$
Erime ısısı (cal/mol)	2642 $^\circ C$ 18500
Özgül ısısı ($cal/mol.K$)	273-2073 K $10,86 + 0,001197 T - 208700/T^2$
Çözünürlük ($g/100 ml H_2O$)	$0,00062^{20^\circ}$ $0,0086^{30^\circ}$

Magnezyum hidroksit $350^\circ C$ sıcaklığın üzerinde bozunmaya başlar. Magnezyum oksit ve magnezyum hidroksitin her ikisi de havadan nemi ve karbon dioksiti absorplar. Magnezyum oksit ve hidroksitin reaktif sınıfı yeteri kadar süre hava

ile temas halinde olursa bazik karbonata ($5\text{MgO}\cdot 4\text{CO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$) 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 (Å)	$a=3,11$
Renk	renksiz
Kırınım indeksi	1,559; 1,580
Yoğunluk (g/cm^3)	2,38
Sertlik (Mohs)	2,5
Erime noktası ($^{\circ}\text{C}$)	350
Çözünürlük ($\text{g/100 ml H}_2\text{O}$)	$0,0009^{18^{\circ}}$ $0,0004^{100^{\circ}}$

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.

Fırınlr 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 oksitin söndürülmesiyle üretilebilir. En önemli endüstriyel yöntem deniz suyundan ve tuzlu sulardan magnezyum hidroksitin çöktürülmesidir. Çöktürücü 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 çöktürülmesiyle

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.

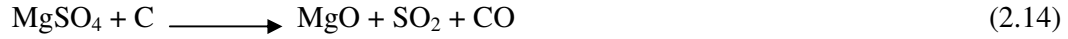
2.3.3. Magnezyum sülfat

Magnezyum sülfat (MgSO₄) çözeltiden elde edilemez, sadece hidratlarından birinin dehidratasyonu ile üretilebilir. En bilinen magnezyum sülfat hidratları doğada kieserit olarak oluşan magnezyum monohidrat (MgSO₄.H₂O) ve epsomit minerali şeklinde bulunan magnezyum heptahidratır (MgSO₄.7H₂O). 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 (°C)	1124
Erime ısısı (cal/mol)	1127 °C 3500
Özgül ısısı (cal/mol.K)	296-372 K 26,7
Çözünürlük (g/100 ml H ₂ O)	26 ^{0°} 73,8 ^{100°}

Magnezyum sülfat, karbon ile yaklaşık 750 °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 hidratın ısıl bozunması ile bazik magnezyum sülfatlar üretilir. Doygun 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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ veya $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 'un sülfürik asit ile nötürleştirilmesiyle üretilir. MgO'in fazlası demir ve diğer safsızlıkları çöktürmek için ilave edilir. Çözelti süzülüp 1,35 özgül ağırlığına kadar buharlaştırılır ve soğutma ile $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kristallenir. Teknik sınıf magnezyum sülfat, kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), langbeinit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$), brusit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 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 üretilebilir.



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

2.3.4. Magnezyum klorür

Magnezyum klorür (MgCl_2) en önemli ticari bileşiklerden biridir. Susuz ve heksahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) şeklinde bulunur. Fiziksel özellikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Magnezyum Klorür ve Magnezyum Klorür Hekzahidratın 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°} 73 ^{100°}	28 ^{10°} 918 ^{100°}

Susuz magnezyum hidroksit ve hegzahidratın her ikisi de sulanır ve nemli ortamda doygun çözeltilerini oluştururlar. Magnezyum klorür 2, 4, 6, 8 ve 12 mol su ile hidratlarını oluşturur. Ancak sadece hegzahidrat ticari öneme sahiptir. Hekzahidrat 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 $TiCl_4$ 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 çözeltilerdeki 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 camsı ürüne katılaştır.

Yeraltı 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 çökertilmesine 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 ve amonyak ile etkileşmesiyle $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'un $MgCl_2 \cdot 6NH_3$ 'a dönüşmesi ve magnezyum metal taneleri ile karıştırılan bu bileşiği yaklaşık 430 °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) dönüştürülüp, ilk basamakta yaklaşık 180 °C sıcaklıkta kristal suyun buharlaştırılması ve sonra 300-350 °C sıcaklığa susuz tuzun ısıtılmasıyla amonyum klorürün giderilmesi.

2.4. Önemli Magnezyum Mineralleri ve Doğada Bulunuş Şekilleri

Magnezyum yer kabuğunda 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 ($(Mg,Ca)CO_3$) ve manyezit ($MgCO_3$) ile suda çözünen ve kaya tuzu maden ocaklarında, kaya tuzunun üzerindeki tabakaları oluşturan $MgCl_2$ ve $MgSO_4$ ve bunların potasyum bileşikleriyle yaptıkları çifte tuzlar olan kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), şönit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) ve karnalit ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O$) 'tir. Bundan başka magnezyum karışık silikatlar şeklinde talk ve amyant yapısında bulunur. Bazı önemli magnezyum mineralleri Çizelge 2.7'de verilmiştir (www.kumaş.com.tr).

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

Çizelge 2.7. Bazı Önemli Magnezyum Mineralleri

Mineral	Formülü
Karnalit	$KCl.MgCl_2.6H_2O$
Bisofit	$MgCl_2.6H_2O$
Periklaz (magnezya)	MgO
Sellait	MgF_2
Spinel grubu	$MgO.Al_2O_3$
Brusit	$Mg(OH)_2$
Manyezit	$MgCO_3$
Dolomit	$MgCO_3.CaCO_3$
Ankerit	$(Mg,Fe)Ca(CO_3)_2$
Artinit	$Mg_2(CO_3)(OH)_2.3H_2O$
Hidromanyezit	$Mg_5(CO_3)(OH)_2.4H_2O$
Epsomit	$MgSO_4.6H_2O$
Asarit	$MgHBO_3$
Borasit	$5MgO.MgCl_2.7B_2O_3$
Ludvigit	$(Mg,Fe)_2Fe(BO_3)_2O_2$
Forsterit	Mg_2SiO_4
Olivin	$(Mg,Fe)_2SiO_4$
Hümit	$Mg_7(SiO_4)_3(OH,F)_2$
Pirop	$Mg_2Al_2(SiO_4)_3$
Enstatit	$MgSiO_3$
Tremolit	$Ca_2Mg_5(SiO_{11})_2(OH)_2$
Aktinolit	Demirli tremolit
Sepiyolit	Lületaş - $Mg_2Si_4O_{11}.H_2O.nH_2O$
Talk	$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_8$
Serpantin	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$
Flogopit	Mg'lu mika
Biyotit	Mg'lu mika
Penin	Mg'lu klorit
Vermikülit	Mg kili
Kainit	$KClMgSO_4.11/4H_2O$
Polihalit	$K_2SO_4.Mg_5O_4.2CaSO_4.2H_2O$

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)₂SiO₄) olan ve teorik olarak % 23,4 MgO içeren 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 çözeltili madencilik 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 özütleme 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, sertliğı 3,4-4,5 arasında, özgül ağırlığı 2,9-3,1 olan mineraldir. Rengi beyaz, sarı veya gri ve kahverengi arasında değışir. 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 içerdikği bileşiklerin miktarlarına göre artar ya da azalır.

Kalsit ve dolomit minerallerinde olduğu gibi, manyezit ısıtılınca bozunup, CO₂ içeriğini kaybetmektedir. 700 ile 1000 °C arasında ısıtılarak kostik kalsine manyezit, 1450-1750 °C arasında yapılan ısı işlemi ile % 0,5 CO₂ içeren oldukça yoğun ve sert sinter manyezit, % 0,1 'in altında demir içeren saf manyezit elektrik fırınlarında 1700 °C'nin üstünde ısı işlemi tabii 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 tabiiatta sık rastlanan bileşiklerden birisidir.

Manyezit minerali tabiiatta, kullanım alanlarının gereklerine uygun özelliklerde rastlamak oldukça zordur. Çünkü herhangi bir yabancı elementin manyezit içerisinde % 0,1 mertebesinde 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 (Sarıöz ve Nuhoğlu, 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 kayaları içinde çeşitli şekil ve boyutlarda bulunur. Serpantin kütlesi boyunca filon, damar, ağ şeklinde

olabileceği gibi serpantin kayaçları üzerindeki tortul katmanlar şeklinde de bulunabilirler. 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 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 (Uçbaş, 1991).

Ülkemiz manyezit potansiyeli açısından 160 milyon/ton rezervle, dünyada sırasıyla Çin, Kuzey Kore, Eski Sovyetler Birliği Devletleri, Brezilya ve Avusturya gibi 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 (Sarıiz 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 boyutu 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 $6,7-6,9 \text{ gr/cm}^3$ 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 minerallerle 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 yerçekimi 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 piyasalarında 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).

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

Türkiye’de Kütahya’da KÜMAŞ 180 000 ton/yıl sinter manyezit, 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)

2.5.4. Kümaş tesisinde üretim

Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş. (KÜMAŞ) 1972 yılında kurulmuş ve 1976 yılında doğal manyezit cevherinden sinter manyezit üretmeye başlamıştır. 1982 yılında, ikinci döner fırını da üretmeye başlayan KÜMAŞ, 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 sanayii fırınlarının gereksinmesini karşılayan KÜMAŞ, 180,000 ton/yıl üretim kapasitesiyle Türkiye'nin en büyük sinter manyezit üreticisi konumundadır. Yurtiçinde bazik tuğla ve harç üreten diğer kuruluşların sinter manyezit gereksinmesini de KÜMAŞ karşılamaktadır.

KÜMAŞ'ın hammadde ocakları, Eskişehir-Bilecik-Kütahya üçgeninde olup 65 milyon ton manyezit ham cevheri rezervine sahiptir. Manyezit ham 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 500,000 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 90,000 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 rekrakter malzeme üretiminde bütün dünyaca tanınmaktadır. KÜMAŞ 1977 yılından beri ürettiği manyezitin bir kısmını, Almanya, Rusya, Ukrayna, İtalya, Romanya, Hindistan, İran, Mısır ve benzeri ülkelere ihraç etmektedir.

KÜMAŞ, 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.

KÜMAŞ, 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.kumas.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 % 3 CaO, % 3 SiO₂ ve % 1 Fe₂O₃ olarak bilinmektedir. Bu oranlar kristal manyezitte ise, % 5 CaO, % 6 SiO₂ ve %11 Fe₂O₃'dir.

Demir oksidin 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: Al₂O₃ 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 etkisine karşı 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.

.5.5.3. Dökme özgül ağırlık

Dökme özgül ağırlık, refrakter malzemenin fiziksel dayanıklılığı için önemli faktör olup, değerinin 3.39 gr/cm^3 '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 ($2800 \text{ }^\circ\text{C}$) MgO oranı sinter manyezit yapıda bulunan SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 ve Al_2O_3 oranına bağlı olarak % 92 ile % 96 arasında değişmektedir.

2.5.5.6. Bor oranı

Doğal jel manyezit için bu oran bir problem oluşturmamaktadır. Bor içeriği 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, diğer yandan geliştirilen yeni teknolojiler ile örneğin Japonyaların geliştirdiği 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 bazik 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. 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. 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 magnezyum 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, bir çok 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 bir çok 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 bir çok 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 fırın imalatında kullanılmaktadır. Metalürjide kullanılan bazı kaplar da magnezyum oksit içeren malzemeden imal edilmektedir. Yüksek yoğunlukta sinterlenen seramik ürünlerde 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 nötürleştirilir. Magnezyum oksit tozu aleve üflenerek veya fuel oile magnezyum oksit süspansiyonu katılarak gerçekleştirilir.

Polimer üretiminde; magnezyum oksit, polimerlerin üretimi sırasında da katalizörlerde kalan halojenlerin nötürleştirilmesinde 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 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 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.

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

Gazlardaki SO₂'i sıyırmak amacı ile kullanımında; kalsine manyezitin yeni bir tüketim alanı da gazlardaki SO₂'nin MgS olarak absorblanması ile ilgili süreçtir. Oluşan magnezyum sülfat 400 °C'da kalsine edilerek bünyeden SO₂ alınarak sülfirik asit üretiminde kullanılır (Sarız ve Nuhoglu, 1992; Altıokka, 1999; DPT, 2001).

3. KATI-SIVI ÖZÜTLEME

Sıvı bir çözücü yardımıyla çözünen maddenin çözünmeyen bir katı ile yaptığı karışımdan çözülerek uzaklaştırılmasına katı-sıvı özütleme 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 özütleme işlemini en çok kullanan endüstrilerdendir. Çoğu değerli mineral yüksek oranda istenmeyen madde içeren karışımlar halinde bulunur ve bu minerallerin özütlemesi sıkça uygulanan bir ayırma yöntemidir. Örneğin bakır mineralleri sülfürik asit veya amonyak çözeltileri ile cevherlerinden seçimli olarak çözündürülür. Altın da sodyum siyanit çözeltileri ile cevherinden çözündürülerek ayrılır. Katı-sıvı özütleme benzer olarak alüminyum, kobalt, mangan, nikel ve çinkonun metalurjik 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 özütleme temeline dayandırılmaktadır.

Özütleme 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 metalurjik maddede karşılaşılan bir durumdur. Ayırma işleminin sonuçlanabilmesi için çözücünün katı madde içine ve oluşan çözeltilerin de dışarı difüzyonlanması gerekir. Bu durumda katı maddenin kırılması ve öğütülmesi katı-sıvı özütleme işleminin hızını oldukça artıracaktır. Örneğin bir bakır cevheri -60 meshe öğütülürse sülfürik asit çözeltisi ile 4-8 saatte, 6 milimetrelik taneciklere kırılırsa 5 günde ve 150 milimetrelik topraklar 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 içine dağıtılmasıdır.

Çözünmeyen katı bir maddenin bileşenlerinden birini çözünebilecek yapıya dönüştürmek amacıyla kalsine edilmesi gerekebilir. Kalsinasyon, aşağıda sıralanan amaçlar için de özütleme 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 özütleme reaksiyon türleri, kinetiği ve teknikleri verilmiş, çözücü türleri ve seçimine değinilerek özütleme sürecini etkileyen etkenler tartışılmıştır.

3.1. Katı-Sıvı Özütleme Reaksiyon Türleri

3.1.1. Su ile özütleme

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

Su ile özütleme 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 özütlenmesi

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 özütleme yöntemi uygulanarak çözüldürülmesi, 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 özütleme

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

3.1.4. Kompleks iyon oluşturarak özütleme

Metallerin kompleks halindeki iyonlarının diğer bileşiklerinin çözünürlüklerinden daha fazla olmasından yararlanır. Doğal mineraldeki metal bileşen, uygun bir kompleksleştirici çözelti ile çözüldürülür. 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 özütleme

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 çözünürlüğü 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 çözüldürülmesi bu tür süreçlerdendir (Erdik ve Sarıkaya, 1984; Kıpçak 1999).

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

3.2. Katı-Sıvı Özütleme Süreçlerinin Kinetiği

Özütleme 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 özütleme 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 basamak birbirini takip ederek 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 özütleme süreçlerinde 3. gruptaki olayların dışındaki olaylar ile karşılaşılması yaygındır. Heterojen reaksiyonların hızı söz konusu olan her bir basamaktaki olayın hızı ile farklı boyutta etkilenebilmektedir. Net reaksiyon hızı bir veya birden fazla basamak hızı ile sınırlandırılmış olabilir.

Katı-sıvı özütleme reaksiyonlarında kimyasal reaksiyona giren reaktiflerden biri katı fazda, diğeri ise sıvı fazda yer almaktadır. Reaktifler arasındaki kimyasal reaksiyon hızınının difüzyon ve adsorpsiyon hızlarından çok daha yavaş olması durumunda katı-sıvı özütleme 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 difüzlenmesi gerekir. Sıvı faz içinde bileşenlerden herhangi birinin bir noktadan bir başka noktaya taşınmasında yürütücü kuvvet; faz içindeki derişim farklılığı ve ortamın difüzyon katsayısını değıştiren sıcaklık ve derişimdir.

Ürün katman içindeki difüzyonun sınırlayıcı olması durumunda; doğal minerallerin katı-sıvı özütleme süreçlerinde mineraldeki bazı bileşenler çözünerek sıvı faza geçerken, bazı bileşenler çözünmeden kalır. Çözünmeyen bileşen katı parçacıktan ayrılmıyor ise, orjinal mineralin dış yüzeyinde bir ürün katmanı olarak kalır. Katı-sıvı özütleme süreci devam ettikçe ürün katman kalınlığı artar. Özütleme 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 özütleme süreçlerinde reaksiyon hızı, reaksiyonun gerçekleşmesinde katkısı olan birden fazla basamak ile sınırlandırılmış olabilir. Net reaksiyon hızı, ilgili basamak hızlarının bir bileşkesidir.

Katı-sıvı özütleme süreçlerinde sıcaklığın etkisi, süreç reaksiyonunda etkili olan olayların sıcaklığa bağımlılıkları ile sınırlandırılmıştır. Katı-sıvı özütleme 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 oluşturmaya da bağlanabilir.

Katı-sıvı özütleme süreçlerinin aynı anda birden fazla olay hızı ile sınırlandırılmış olduğu durumda sıcaklığın net reaksiyon hızı üzerindeki etkisi oldukça karmaşıktır. Hızı sınırlayan 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 Özütleme Teknikleri

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

3.3.1. Maden yatağında özütleme

Maden yatağında özütleme 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 özütleme 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 özütleme

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 özütleme tekniğinde % 60'dan büyük olmayan bir verim kaydedilir. Bu verimin elde edilmesi için gereken özütleme süresi, aylara ve hatta yıllara kadar uzayabilir.

3.3.3. Süzme özütleme

Süzme özütleme, $-3/4$ $+3/8$ inç aralığında orta boyuttaki katılarla beslenen teknelerde veya tanklarda yapılan kesikli katı-sıvı özütleme 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 çözüncüye kadar tekrarlanabilir. Daha az kullanılan bir yöntemde de çözücü katı üzerine sürekli olarak püskürtülür. Aşağı doğru süzülen çözümlü tankın dibinden alınır. Katının tamamen çözücü içine batmamasına dikkat edilir.

Bir başka uygulama da tanka sürekli çözücü verilip çıkan çözümlünün, bir kısmı tekrar prosese verilerek veya verilmeden yine sürekli olarak alınmasıdır. Böyle bir süreç, birkaç kademeli sürece eşdeğer olabilir. Süzme özütleme, 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 özütleme

Karıştırmalı özütleme, diğer özütleme tekniklerine göre daha ince öğütülmüş, %75 katı içeren bulamacın bulunduğu karıştırmalı tanklarda yürütülen özütleme tekniğidir. Katı-sıvı karışımının mekanik ya da akım yoluyla karıştırılması, çözücünün katı üzerinde oluşan kanallardan akmasını ve dolayısıyla yavaş ve tam olmayan özütlemeyi önlemek için kullanılan bir yöntemdir. Özütleme 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 özütleme, özellikle az miktarda katı maddenin işletildiği durumlarda uygulanır. Sürekli paralel akım modelinde, katı-sıvı özütleme süresince katı maddede çözünebilir bileşen derişimi ve çözümlüdeki çözücü derişimi azalacağından, reaksiyon hızı azalır. Zıt akım modelinde birinci basamaktaki taze katı, ikinci basamaktan verilen çözümlü ile kısmen çözümlü olup, sıvı ve katı ayrılır ve kısmen çözümlü katı ikinci basamağa verilir. Sıvı, süreçte taze katı ile karışır, çözünme sonucunda süreçten çözümlü madde derişimi artmış çözümlü olarak alınırken, sürecin diğer ucundan katı, atık olarak alınır. Zıt akımlı özütleme sürecinin sermaye maliyeti, her bir basamak

arasında katı-sıvı ayırma tesisini gerektirdiğinden paralel akımlı özütleme sürecinden daha yüksektir.

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

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

3.4. Katı-Sıvı Özütleme 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 özütleme hızı elde etmektir. Katı-sıvı özütleme sürecini etkileyen etmenler; çözücü türü, tane boyutu, reaktif derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı, bulamaç yoğunluğu ve viskozitesi gibi etmenlerdir.

3.4.1. Çözücünün türü

Özütleme 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 özütlemesini kolaylaştırır.

2-Çözücünün kapasitesi yüksek olmalıdır. Çözücü kapasitesi, çözücüde çözünenin doymuşluk noktası ile belirlenir. Kapasite, özütlemeyi 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 özütleme 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-Özütlenen maddelerin çözücünden kolayca ayrılarak çözücünün tekrar tekrar kullanılabilmesi için rejenere edilebilir olması gerekir.

6-Zehirli, korozyon, yanıcı veya patlayıcı olmamalıdır ve ele alınacak süreç akımları için ciddi bir kirletici olmamalıdır.

7-Yayınrlık, inert maddelerin çözücünden mekanik olarak ayrılması ve mekanik karıştırma ve pompalama masrafları açısından viskozitesi ve yoğunluğu düşük çözücüler tercih edilmelidir.

8- Çözücü pahalı olmamalıdır.

Minerallerin özütlenmesinde 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 özütleme öncesi kalsinasyon gibi ön işlemlerden sonra asitle çözümlenirler. 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. Bazılar, genelde asitlere göre daha seçicidirler. Bazılar, özellikle çok miktarlarda asit tüketen mineraller için iyi çözücüdürler. Bu seçiciliklerine rağmen; bazı 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 özütlemesinde "Thiobacillus Ferrooxidans" diye bilinen organizmanın demirli ve kükürlü bileşikleriyükseltmesinden yararlanır. Bu bakteri maden yığınlarında, maden ocaklarında veya yataklarında düşük sınıftaki cevherlerin özütlemesine yardım eder. Bu süreç, diğer özütleme süreçlerine göre daha az emek ve sermaye yatırımı gerektirdiğinden çekicidir; fakat diğerlerine göre daha fazla zaman alır.

3.4.2. Tane boyutu

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

Çizelge 3.1. Özütleme Sürelerinin Tane Boyutu ile Değişmesi

Boyut	Süreç	Özütleme Süresi
—	Maden yatağında özütleme	20 yıl
60 inç	Atık yatak özütlemesi	10 yıl
6 inç	Yığın özütleme	1 yıl
-3/4 inç	Süzme özütleme	2-14 gün
65 mesh	Karıştırmalı özütleme	2-24 saat
10 mikron	Karıştırmalı özütleme	0,1 saat

Özütleme süreci, tane boyutunu belirleyebilir. Özütleme için uygun boyutta parçacıklar bulunduran bulamacın, karıştırmalı özütleme sürecinde işlem görmesi için daha ince öğütme gerekebilir. Çözünebilen 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 .

3.4.3. Çözücü derişimi

Çözücü derişimi, özütleme sürecinde önemli etmenlerdendir. Reaktif maliyetleri, işletme maliyetlerinin önemli bir kısmını oluşturduğundan, tüketimi azaltılmalıdır. Bu da, özütleme maksimumlaştırılırken çözücü derişimin optimumlaştırılmasıyla gerçekleştirilir. Ayrıca sıvı fazdaki çözücü derişiminin artırılması süreç mekanizmasını difüzyon kontrollüden kimyasal kontrollüye değiştirebilir. Derişimin düşük olması durumunda difüzyon hızı çok yavaş olacağından sürecin hızını difüzyon hızı belirler. Derişimin artmasıyla difüzyon hızı da artar ve belli bir noktadan sonra süreç kimyasal kontrollü hale gelir.

Belli bir miktar katıyı çözmek için kullanılacak çözeltinin hacmi de özütleme hızını belirleyen önemli bir değişkenlerdendir. Çözelti hacmi az ise çözeltinin derişimi zamanla azalır ve özütleme reaksiyonunun yavaşlamasına neden

olur. Çözelti hacminin fazla olması durumunda ise reaksiyon süresince derişimdeki azalma ihmal edilebilecek düzeyde kalır ve özütleme, belli bir sabit hızda devam eder.

3.4.4. Sıcaklık

Genellikle yüksek sıcaklıklarda sıvıların viskozitesi küçük ve özütleme hızını arttıran difüzyon katsayıları büyük olacağından özütleme 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 özütleme reaksiyonlarında sıcaklık artışı, reaksiyon hızını genellikle lineer veya lineere yakın oranda artırır. Yüzey reaksiyon kontrollü özütleme 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 özütleme 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 özütleme hızını arttırmaz. Kimyasal kontrollü reaksiyonların hızları ise, karıştırma hızından bağımsızdır.

3.4.6. Bulamaç yoğunluğu ve viskozitesi

Karıştırmalı özütleme sürecinde bulamaç yoğunluğu; beslenen tane boyutu, katı madde türü, sürecin özellikleri gibi etmenlerle, çözültideki çözücü sıvı miktarı, çözültiye 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).

3.5. Manyezit Mineralinden Magnezyumun Özütlenmesi ile ilgili Çalışmalar

Manyezit mineralinin hidroklorik asit, klor gazı, asetik asit, laktik asit ve glukonik asitin sulu çözeltileri ile özütlenmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.

Sulu ortamda klor gazı ile manyezit mineralinin özütlenmesi üzerine yapılan bir çalışmada; özütleme kinetiği, sıcaklık, tane boyutu, katı/sıvı oranı, gaz akış hızı ve karıştırma hızının özütleme sürecine etkisi araştırılmıştır. Özütleme sürecinin 12-40 °C sıcaklık aralığında kimyasal yüzey reaksiyon kontrollü, 40-70 °C aralığında film difüzyon kontrollü olduğu ve özütleme veriminin sıcaklık, gaz akış hızı, karıştırma hızı ile arttığı ve tane boyutu, katı/sıvı oranı ile azaldığı belirlenmiştir (Özbek et al., 1999).

Kalsine edilen doğal manyezitin sulu ortamda karbondioksit gazı ile özütlendiği bir çalışmada ise; magnezyum bikarbonat üretimi için optimum koşullar ve kinetiği incelenmiş, sürecin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu saptanmıştır (Fernandez et al., 1999).

Hidroklorik asit ile manyezitin özütlenmesi ile ilgili bir çalışmada; kinetik incelenmiş ve sıcaklık, hidrojen iyonu aktivitesi, tane boyutu ve katı bileşimi gibi değişkenlerin etkisi araştırılmış ve sonuçta özütleme verimi üzerine katı bileşiminin etkisi zayıf olurken, sıcaklık ve tane boyutunun etkisinin önemli olduğu ve özütleme sürecinin kimyasal reaksiyon ile kontrol edildiği bulunmuştur (Raschman and Fedorokova, 2004).

Diğer bir çalışmada asetik asit çözeltilisinde manyezitin özütlenmesine sıcaklık, tane boyutu ve asit derişiminin etkisi ve kinetiği çalışılmıştır. Bu çalışma sonunda

özütleme hızının tane boyutunun azalması ve sıcaklığın artması ile arttığı ve sürecin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu belirlenmiştir (Laçın et al.,2005).

Laktik asit çözeltisi ile manyezitin özütlenmesi üzerine yapılan bir çalışmada ise; karıştırma hızı, tane boyutu, sıcaklık ve asit derişiminin etkisi ve kinetik araştırılmış, sonuçta sürecin karıştırma hızından bağımsız ve kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu belirlenmiştir (Bakan et al., 2006).

Başka bir çalışmada glukonik asit çözeltisinde manyezitin özütlenmesi incelenmiş ve özütleme hızının tane boyutunun azalması ve sıcaklığın artması ile arttığı, katı/sıvı oranı artarken azaldığı, başlangıçta asit derişimi ile arttığı, sonra azaldığı ve karıştırma hızının etkisinin önemli olmadığı saptanmıştır (Bayrak et al., 2006).

4. DENEYSSEL ÇALIŞMA

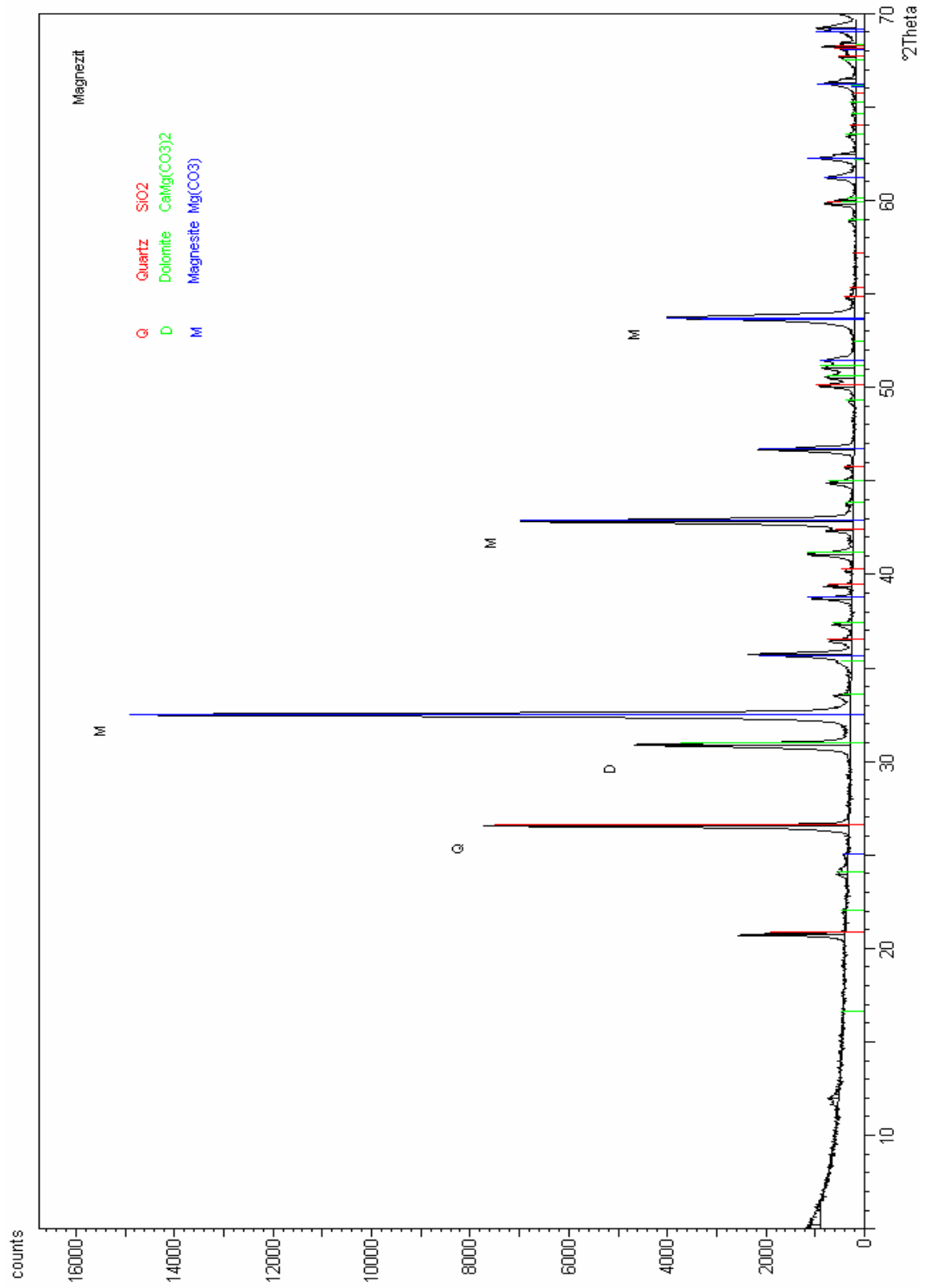
Aşağıdaki bölümlerde deneylerde kullanılan malzeme hakkında bilgi verilip, deney yöntemi açıklandıktan sonra deneysel bulgular verilmiş ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

4.1. Malzeme Temini ve Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan manyezit artığı KÜMAŞ Tesisi ocaklarından el ile ayıklama ile ayrılan kuvars-kalsit damarlı artık olup, 40-200 mm boyutlarında temin edilmiştir. Artık, çeneli kırıcıda 20 mm tane boyutunun altına düşürülmüş ve bilyalı değirmenlerde öğütülmüştür. ASTM standartlı elekler kullanılarak, kesikli sarsmalı eleme tekniği ile farklı boyutlara ayrılmıştır. Elek analizi sonucu - 1000+500 μ m (Φ =750 μ m), -500+250 μ m (Φ =375 μ m), -250+125 μ m (Φ =188 μ m), - 125+75 μ m (Φ =100 μ m) ve -0,075 μ m tane boyutlarında sınıflandırılmıştır. Elenen örnekler 100 °C deki etüvde 4 saat kurutulup, beş ayrı örnek olarak stoklanmıştır. Çalışmalarda kullanılan manyezit artığının kimyasal analizi ARL 8610 model X-ray floresans (XRF) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Manyezit artığın kimyasal bileşimi Çizelge 4.1’de verilmiştir. Ayrıca, manyezit artıklarının yapısı Philips marka X’pert Pro model cihaz ile X-ray difraktogram (XRD) analizi ile incelenmiştir (Şekil 4.1). Deneylerde ve analizlerde kullanılan tüm kimyasal bileşikler analitik sınıf Merck ürünüdür.

Çizelge 4.1. Manyezit Artığının Kimyasal Bileşimi

Bileşen	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	K.K.
Bileşim (%, ağırlıkça)	39,03	8,32	5,35	0,69	0,62	0,49	0,13	0,02	45,63



Şekil 4.1. Manyezit artığının X-ray difraktogramı

4.2. DeneY Yöntemi

İki aşamada gerçekleştirilen deneysel çalışmaların ilk aşamasında manyezit artıklarından magnezyumun özütlenmesine çalışılmıştır. Bu amaçla manyezit artık farklı derişimlerdeki hidroklorik asit çözeltileri ile özütlenmiş, özütleme verimine sıcaklık, asit derişimi, katı/sıvı oranı, tane boyutu, karıştırma hızı ve süre gibi değişkenlerin etkileri araştırılmıştır. DeneYlerde incelenen değişkenler ve değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. DeneYlerde İncelenen Değişkenler ve Değerleri

Değişken	Değer
Sıcaklık (°C)	20; 40*; 60; 70
Asit Derişimi (M)	0,1; 0,5; 1,0*; 1,5; 2,0
Katı/sıvı oranı (g/ml)	1/100*; 2/100; 4/100; 6/100; 8/100
Ortalama tane boyutu (µm)	750; 375; 188; 100*; -75
Karıştırma hızı (devir/dk)	250; 500; 750; 1000; 1250*
Süre (dk)	5; 10; 20; 30; 45; 60*

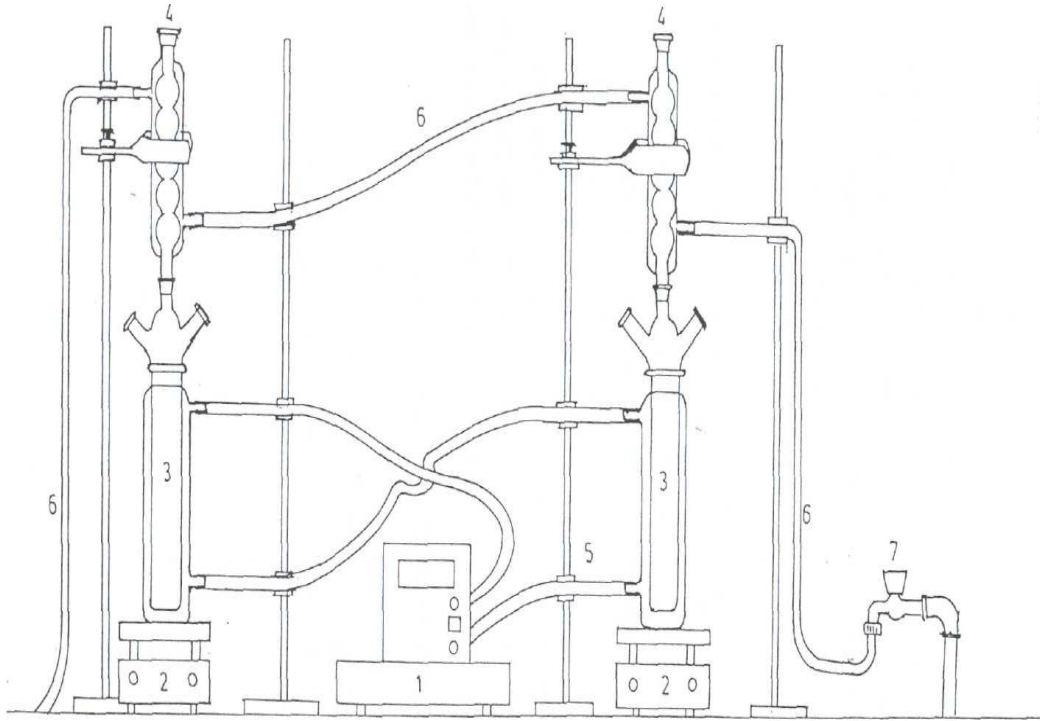
*: Bir değişken değiştirildiğinde, diğerleri bu değerlerde sabit tutulmuştur.

DeneYlerin ikinci aşamasında atığın özütlenmesi sonucu elde edilen özüt çözeltilisinden magnezyum klorür hegzahidrat üretimi incelenmiştir.

4.2.1. Manyezit artığından magnezyumun özütlenmesi

Katı-sıvı özütleme deneYleri geri soğutucu altındaki 150 ml hacimli ceketli-ısıtıcılı cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. 100 ml hidroklorik asit çözeltilisi reaktöre konulmuş, reaktör sabit sıcaklıktaki Lauda marka E-200 model su banyosundan devredilen sıcak su ile ısıtılmıştır. Sistem sıcaklığı istenen reaksiyon sıcaklığına geldikten sonra, belirli miktarda manyezit artık örneği reaktöre ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı Heidolph marka MR 3001 model bir manyetik karıştırıcı ile belirli

sabit hızda sürekli olarak karıştırılmıştır. Özütleme deneylerinin yapıldığı düzenek Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Belirli reaksiyon süresi sonunda reaksiyon karışımı kalan süzgeç kağıdından süzülerek katı kısım ve sıvı kısımdan ayrılmıştır. Süzüntü hacmi distile su ile 250 mililitreye tamamlandıktan sonra kapalı bir pet şişeye alınmış ve analizler için stoklanmıştır.



Şekil 4.2. Katı-sıvı özütleme deney düzeneği.

- 1) Su banyosu
- 2) Magnetik karıştırıcılar
- 3) Ceketli ısıtıcı reaktörler
- 4) Geri soğutucular
- 5) Su ısıtmalı sirkülasyon hortumları
- 6) Su soğutmali sirkülasyon hortumları
- 7) Su musluğu

Özütleme sonucu sıvı faza geçen magnezyum miktarı titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Bu nedenle stok çözeltisinden 2 ml örnek alınıp, distile su ile seyreltilmiş, indikatör puffer tableti yanında ayarlı 0,025 M EDTA çözeltisi ile titre edilerek sıvı faza geçen magnezyum miktarı hesaplanmıştır. Bu miktar, artıktaki toplam magnezyum miktarına oranlanarak sıvı faza alınan magnezyum oranı belirlenmiştir (Gülensoy, 1984).

4.2.2. Çözelti fazından magnezyum klorür hegzahidratın kristallendirilmesi

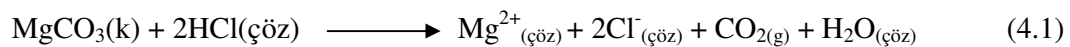
Çözelti fazından magnezyum klorür hegzahidratın kristallendirilmesi için ortalama 100 µm tane boyutlu manyezit artığı; 1 M HCl çözeltisiyle 40 °C sıcaklıkta, 1 g/100 ml katı/sıvı oranında 1250 devir/dk karıştırma hızında, 60 dk süre ile özütlenmiştir. Özütleme süreci sonunda elde edilen çözeltiler süzülüp, özütlenmeyen katı ve süzüntü birbirinden ayrılmıştır. Bu özüt çözeltisinden çeker ocakta ısıtıcı üzerinde buharlaştırma ile magnezyum klorür hegzahidrat kristallendirilmiştir. Elde edilen kristal ürünün özütlenmeden kalan katı kısmın kimyasal bileşimi XRF ile belirlenmiş ve kristal ürünün kristal yapısı XRD analizi ile aydınlatılmıştır.

4.3. Deneysel Bulgular ve Tartışma

Aşağıdaki bölümlerde manyezit artığının hidroklorik asit ile özütlenmesi ve çözelti fazından magnezyum klorür hegzahidratın kristallendirilmesi ile ilgili deneysel bulgular verilmiş ve elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

4.3.1. Manyezit artığının hidroklorik asit ile özütlenmesi

Şekil 4.1’de verilen manyezit artığının X-ray difraktogramına göre artık büyük oranda manyezit, daha az oranda kuvars ve dolomit içermektedir. Bu sonuca göre, manyezit artığı ve hidroklorik asit arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir:

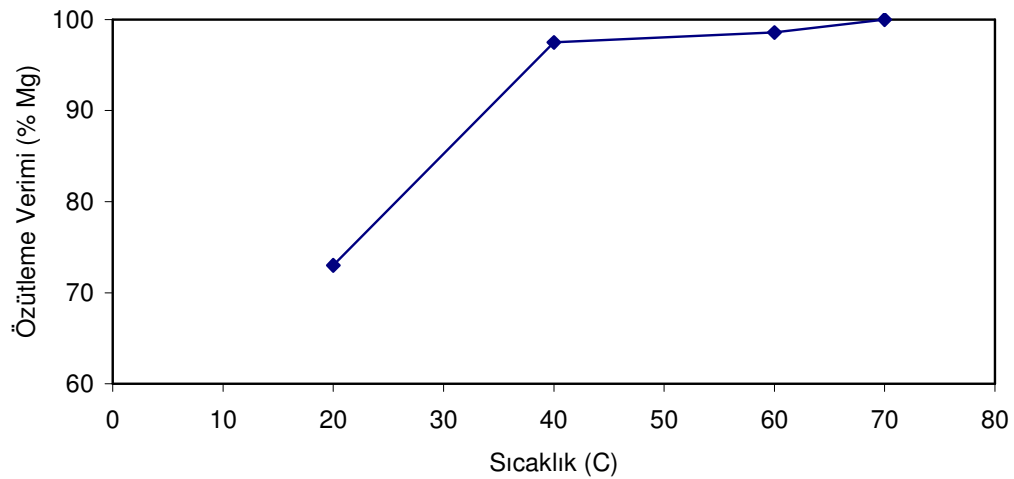


4.3.1.1. Sıcaklığın özütlemeye etkisi

Sıcaklığın özütleme verimine etkisini araştırmak amacıyla 20, 40, 60 ve 70 °C sıcaklıklarda özütleme yapılmıştır. Deneylede asit derişimi 1,0 M, katı/sıvı oranı 1 g/100 ml, tane boyutu 100 µm, karıştırma hızı 1250 devir/dk ve süre 60 dk alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Manyezit Artığından Özütlenen Magnezyum Miktarının Sıcaklık ile Değişimi

Reksiyon Sıcaklığı (°C)	Özütleme Verimi (%)
20	73,00
40	97,49
60	98,58
70	100,00



Şekil 4.3. Manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarının sıcaklık ile değişimi.

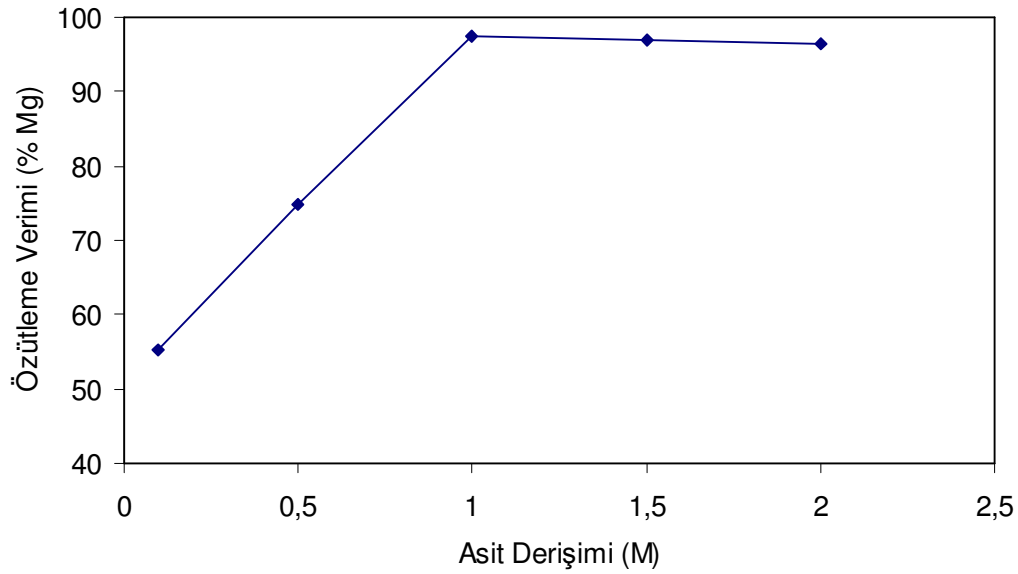
Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3'den görüleceği gibi sıcaklığın 20 °C'den 70 °C'ye artması ile özütleme veriminin % 73'den %100'e arttığı görülmektedir. Bu sonuca sıcaklık artışı ile manyezit artıktaki magnezyum karbonatın asit çözeltisindeki çözünürlüğünün artması neden olmuştur. Manyezit mineralinin özütlenmesi sürecine sıcaklığın etkisi ile ilgili yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir (Özbek et. al., 1999; Raschman and Fedorockova, 2004; Laçın et. al., 2005; Bakan et. al., 2006; Bayrak et. al., 2006).

4.3.1.2. Asit derişiminin özütlemeye etkisi

Asit derişiminin özütleme verimine etkisini incelemek için manyezit artık 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 ve 2,0 M HCl çözeltilerinde özütlenmiştir. Deneylerde sıcaklık 40 °C, katı/sıvı oranı 1 g/100 ml, tane boyutu 100 µm, karıştırma hızı 1250 devir/dk ve süre 60 dk alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Manyezit Atığından Özütlenen Magnezyum Miktarının Asit Derişimi ile Değişimi

Çözücü Derişimi (M)	Özütleme Verimi (%)
0,1	55,18
0,5	74,75
1,0	97,49
1,5	97,05
2,0	96,55



Şekil 4.4. Manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarının asit derişimi ile değişimi.

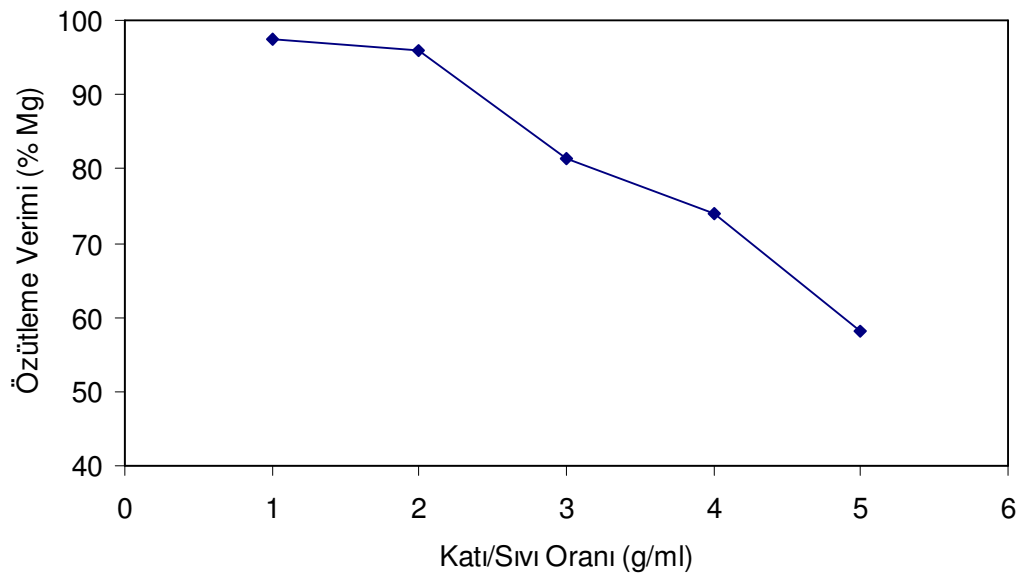
Asit derişiminin 1,0 M'e kadar artması ile manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarı artmış, 1,0 M'den sonra azalmıştır (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4). Bu durum, asit derişiminin artması ile Mg^{2+} iyonunun veya reaksiyona girmemiş mineral yüzeyinde oluşan $MgCl_2$ 'ün H^+ iyonunun difüzyonuna engel olması nedeniyle ortaya çıkabilir. Benzer davranış diğer çalışmalarda da gözlenmiştir (Raschman and Fedorockova, 2004; Laçin et. al., 2005; Bakan et. al., 2006; Bayrak et. al., 2006).

4.3.1.3. Katı/sıvı oranının özütlemeye etkisi

Katı/sıvı oranının özütleme verimine etkisini araştırmak amacıyla 1, 2, 4, 6 ve 8 g manyezit artık 100 ml 1,0 M HCl çözeltisinde özütlenmiştir. Deneylerde sıcaklık 40 °C, tane boyutu 100 µm, karıştırma hızı 1250 devir/dk ve süre 60 dk alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5 ve Şekil 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Manyezit Artığından Özütlene Magnezyum Miktarının Katı/Sıvı Oranı ile Değişimi

Katı/Sıvı Oranı (g/ml)	Özütleme Verimi (%)
1/100	97,49
2/100	95,82
4/100	81,47
6/100	73,84
8/100	58,22



Şekil 4.5. Manyezit artığından özütlene magnezyum miktarının katı/sıvı oranı ile değişimi.

Çizelge 4.5 ve Şekil 4.5'den görüleceği gibi katı/sıvı oranı arttığında, sıvı başına katı miktarı artmakta ve bundan dolayı özütleme verimi azalmaktadır.

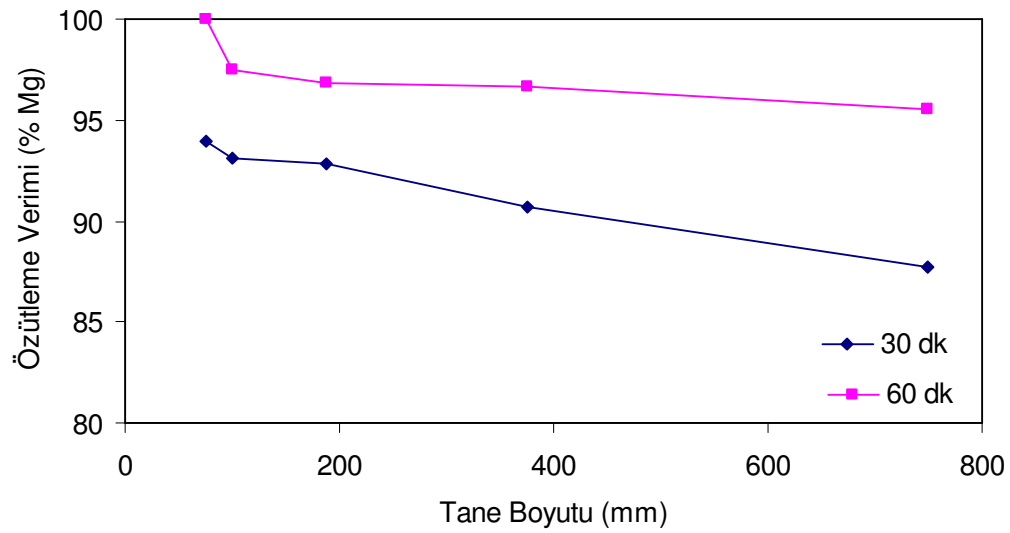
4.3.1.4. Tane boyutunun özütlemeye etkisi

Tane boyutunun özütleme verimine etkisini incelemek için 750, 375, 188, 100 μ m ortalama tane boyutlu ve -75 μ m tane boyut altındaki manyezit artık örnekleri ile

30 dk ve 60 dk süreler ile özütlenmiştir. Deneylede sıcaklık 40 °C, asit derişimi 1,0 M, katı/sıvı oranı 1g/100ml ve karıştırma hızı 1250 devir/dk alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6 ve Şekil 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Manyezit Artığından Özütlenen Magnezyum Miktarının Tane Boyutu ile Değişimi

Tane Boyutu (μm)	Özütleme Verimi (%)	
	30 dk	60 dk
750	87,69	95,56
375	90,72	96,62
188	92,80	96,80
100	93,07	97,49
75	94,00	100,00



Şekil 4.6. Manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarının tane boyutu ile değişimi.

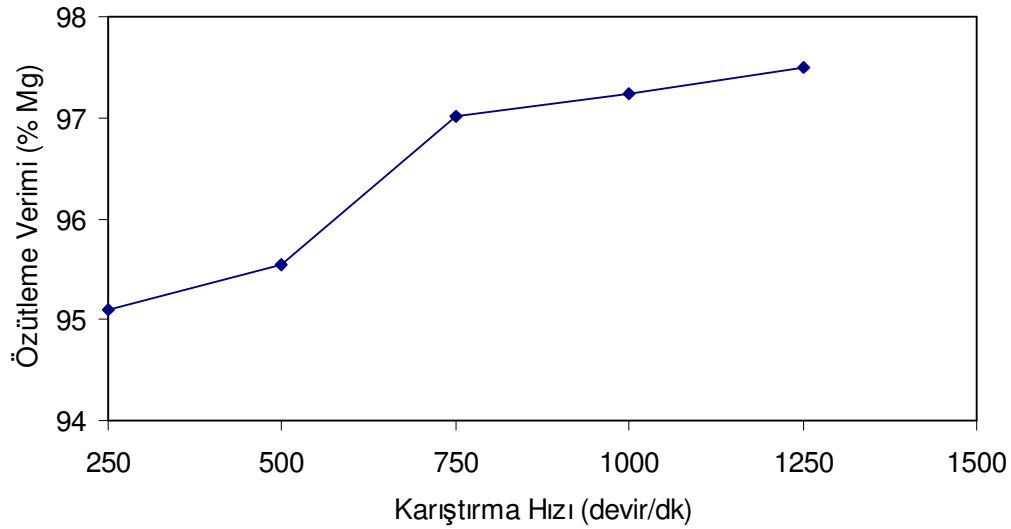
Tane boyutu azalırken özütlenme verimi temas yüzey alanının artması nedeniyle artmıştır. Büyük tane boyutlarında özütlenme süresinin etkisi genel olarak biraz daha önemli olmuştur (Çizelge 4.6 ve Şekil 4.6).

4.3.1.5. Karıştırma hızının özütlemeye etkisi

Karıştırma hızının özütlenme verimine etkisini araştırmak amacıyla 250, 500, 750, 1000 ve 1250 devir/dk hızlarda özütlenme yapılmıştır. Deneilerde sıcaklık 40 °C, asit derişimi 1,0 M, katı/sıvı oranı 1g/100 ml, tane boyutu 100 µm ve süre 60 dk alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7 ve Şekil 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Manyezit Artığından Özütlenen Magnezyum Miktarının Karıştırma Hızı ile Değişimi

Karıştırma Hızı (devir/dk)	Özütlenme Verimi (%)
250	95,09
500	95,55
750	97,02
1000	97,23
1250	97,49



Şekil 4.7. Manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarının karıştırma hızı ile değişimi.

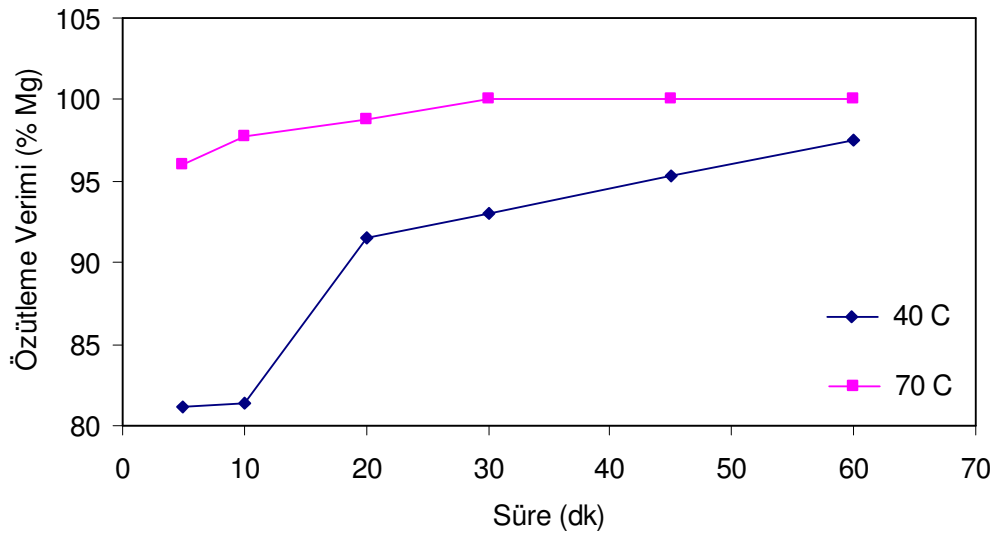
İlgili çizelge ve şekillerden görüleceği üzere karıştırma hızının değişmesi ile özütlenme verimi önemli miktarda değişmemiştir. Bu nedenle özütlenme veriminin karıştırma hızından bağımsız olduğu söylenebilir. Manyezit mineralinin özütlenmesi üzerine çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda da karıştırma hızının etkisi için benzer sonuçlar elde edilmiştir (Özbek et. al., 1998; Fernandez et. al., 1999; Bakan et. al., 2006, Bayrak et. al., 2006).

4.3.1.6. Sürenin özütlemeye etkisi

Sürenin özütlenme verimine etkisini incelemek için 5, 10, 20, 30, 45 ve 60 dk süreler ile 40 ve 70 °C sıcaklıklarda özütlenme gerçekleştirilmiştir. Deneylerde asit derişimi 1,0 M, katı/sıvı oranı 1g/100 ml, tane boyutu 100µm ve karıştırma hızı 1250 devir/dk alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8 ve Şekil 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Manyezit Artığından Özütlene Magnezyum Miktarının Süre ile Değişimi

Reaksiyon Süresi (dk)	Özütlenme Verimi (%)	
	40 °C	70 °C
5	81,18	96,07
10	81,40	97,74
20	91,48	98,80
30	93,07	100,00
45	95,38	100,00
60	97,49	100,00



Şekil 4.8. Manyezit artığından özütlene magnezyum miktarının süre ile değişimi.

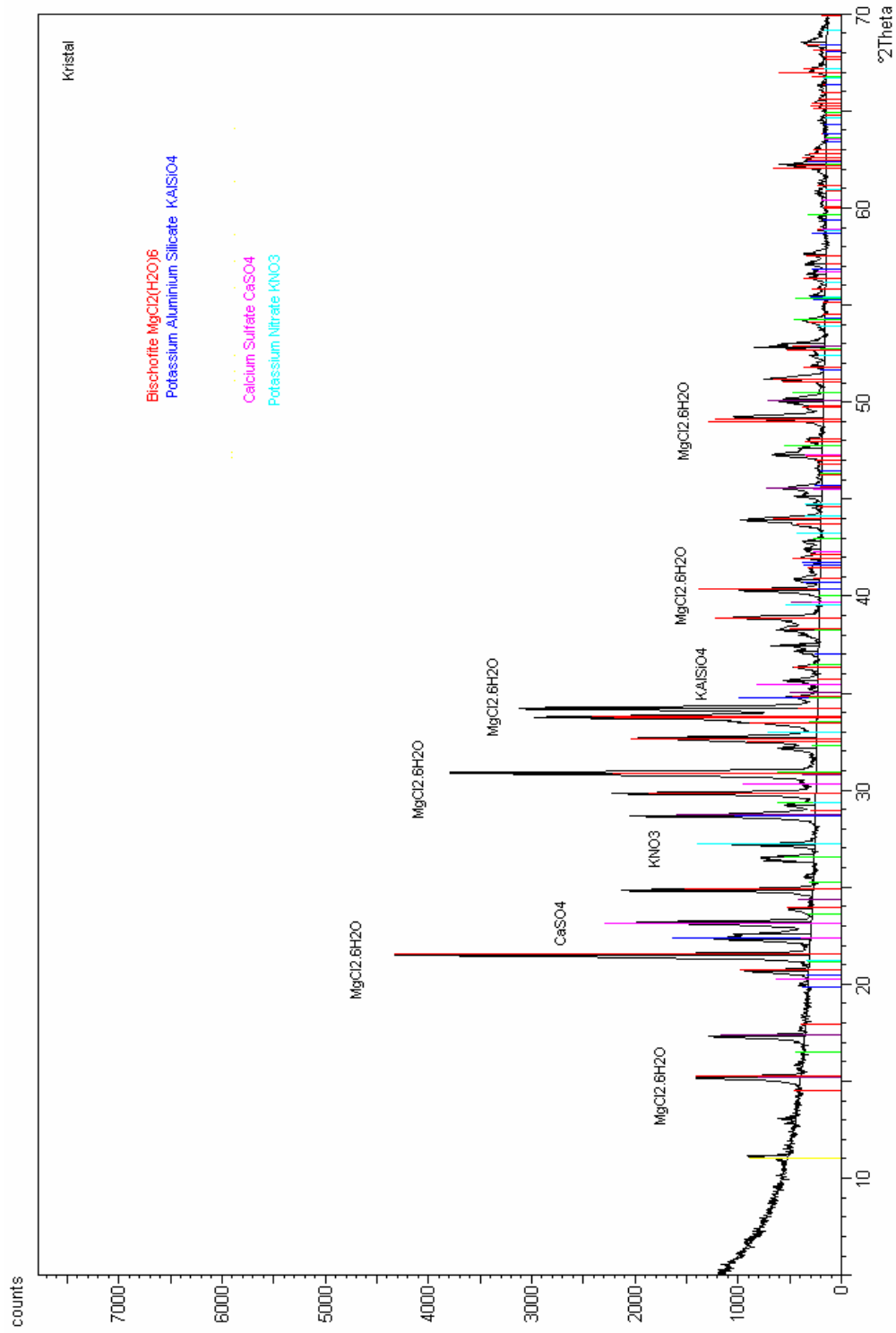
Çizelge 4.8 ve Şekil 4.8'den görüleceği üzere reaksiyon süresi ile özütlenme verimi artmaktadır. Özütlenme sürecinin ilk 5 dakikasında 40 °C ve 70 °C sıcaklıklar için sırasıyla, 60 dakikada elde edilen toplam özütlenme veriminin % 83'üne ve % 96'sına ulaşılmıştır.

4.3.2. Çözelti fazından magnezyum klorür heksahidratın kristallendirilmesi

Özütlenme süreci sonunda elde edilen çözeltiler süzülüp, özütlenmeyen katı ve süzüntü birbirinden ayrılmıştır. Bu süzüntülerden buharlaştırma yoluyla magnezyum klorür heksahidrat kristallendirilmiştir. Elde edilen kristal ürünün ve özütlenmeden kalan katı kısmın kimyasal bileşimi Çizelge 4.9’da ve kristal ürünün XRD analizinin sonucu Şekil 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Manyezit Artığının 1,0 M HCl ile Özütlenmesi Sonucu Elde Edilen Kristal Ürünün ve Özütlenmeden Kalan Katı Ürünün Kimyasal Bileşimleri (% , ağırlıkça)

Bileşen	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	K.K.
Kristal ürün	20,31	1,89	4,05	0,24	0,55	0,36	0,01	0,01	70,5
Katı ürün	2,25	92,74	0,17	0,8	0,03	0,74	0,01	0,01	3,39



Şekil 4.9. Manyezit artığının 1,0 M HCl ile özütlenmesi sonucu elde edilen kristal ürünün X-ray difraktogramı.

Hidroklorik asit ile özütleme sonucu elde edilen kristal ürünün ve özütlenmeden kalan katı ürünün kimyasal bileşimleri incelenirse, hidroklorik asit ile manyezit artığındaki magnezyum ve kalsiyumun önemli bir kısmının özütlendiği, diğer bileşenlerin ise çok az özütlendiği görülebilir (Çizelge 4.9). Kristal ürün % 20,31 MgO, % 4,05 CaO ve %70,5 H₂O ve az miktarda diğer bileşenleri içermektedir.

Manyezit artığının hidroklorik asit ile özütlenmesi sonucu elde edilen çözeltinin kristallendirilmesi ile üretilen magnezyum bileşiğinin XRD analizinden kristal ürünün yüksek oranda magnezyum klorür heksahidrat ve safsızlık olarak bulunan potasyum alüminyum silikat ve kalsiyum silikat hidrattan oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.9).

Kimyasal ve XRD analiz sonuçlarına göre manyezit artığından magnezyum klorür heksahidrat kristali % 90'ın üzerinde saflıkta üretilmiştir. Sıcaklık, asit derişimi ve süre azaltılıp, katı/sıvı oranı ve tane boyutu artırılarak gerçekleştirilen özütleme ile saflığı daha yüksek magnezyum klorür heksahidrat bileşiği elde edilebilir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Manyezit artıklarının değerlendirilmesi amacıyla yapılan bu çalışmada, artıktaki magnezyumun hidroklorik asit ile özütlenerek kazanılması ve özütleme süreci sonunda elde edilen özüt çözeltisinden magnezyum klorür heksahidrat üretimi incelenmiştir. Özütleme süreci üzerine sıcaklık, asit derişimi, katı/sıvı oranı, tane boyutu karıştırma hızı ve sürenin etkileri araştırılmıştır.

Sıcaklığın artmasıyla manyezitin artığındaki magnezyum karbonatın asit çözeltisindeki çözünürlüğünün artması nedeniyle magnezyum özütleme verimi artmıştır.

Asit derişiminin 1,0 M'e kadar artması ile manyezit artığından özütlenen magnezyum miktarı artmış, 1,0 M'den sonra azalmıştır. Çözelti ortamındaki asit miktarı, teorik asit miktarının yaklaşık 4 katı olması durumunda en yüksek özütleme verimine ulaşılmıştır.

Katı/sıvı oranı arttığında, birim miktar katıya düşen çözücü miktarlarının azalmasından dolayı özütleme verimi azalmıştır.

Tane boyutu azalırken özütleme verimi, temas yüzey alanının artması nedeniyle artmıştır. Büyük tane boyutlarında özütleme süresinin etkisi genel olarak biraz daha önemli olmuştur.

Magnezyum özütleme verimi karıştırma hızından bağımsızdır. Bu nedenle özütleme süreci sıvı film difüzyon kontrollü değildir.

Reaksiyon süresi ile özütleme verimi ilk beş dakika hızla artmış ve bu süre içinde 40 °C ve 70 °C sıcaklıklar için sırasıyla, 60 dk özütleme süresinde elde edilen özütleme veriminin % 83 ve % 96' sına ulaşılmıştır.

Ortalama 100 µm tane boyutlu manyezit artığının 40 °C sıcaklıkta, 1 g/100 ml katı/sıvı oranında, 1250 devir/dk karıştırma hızında 1,0 M HCl çözeltisiyle 60 dk süreyle özütlenmesi ile % 97,49 magnezyum özütleme verimine ulaşılmıştır. Bu koşullarda elde edilen özüt çözeltisinin kristallendirilmesi ile % 90'nın üzerinde bir saflıkta magnezyum klorür heksahidrat üretilmiştir. Magnezyum klorür heksahidrat bileşiğinin kademeli buharlaştırılmasıyla da magnezyum üretiminde hammadde olarak kullanılan magnezyum klorür elde edilebilir.

Özütleme süreci sonunda geride kalan katı ürün başlıca % 92,74 SiO₂ ve % 2,25 MgO'den oluşmaktadır. Bu katı ürün cam,seramik ve çimento endüstrisinde kullanılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Altıokka, M. R., 1999, Magnezit cevherinin kalsinasyon mekanizması ve kinetik modellemesi, 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

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- 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.
- Laçın, O., Dönmez B., Demir F., Int. J. Miner Process 75, 2005, Dissolution kinetics 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

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.

Sariz, 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

<http://www.kumas.com.tr>