T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

122729

KÜMAŞ ELEKTRO-FİLTRE MANYEZİT TOZU ARTIKLARINDAN MAGNEZYUM BİLEŞİKLERİ (Magnezyum Oksit, Magnezyum Hidroksit, Magnezyum Klorür ve Magnezyum Diborit) ÜRETİMİ

Necmettin ERDOĞAN

DOKTORA TEZİ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

2002

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

PRODUCTION OF MAGNESIUM COMPOUNDS (MgO, $Mg(OH)_2$, $MgCl_2$, MgB_2) FROM KUMAS ELECTRO-FILTER MAGNESITE DUST WASTE

Necmettin ERDOGAN

DOCTORATE THESIS

Mining Engineering Deportment

2002

KÜMAŞ ELEKTRO-FİLTRE MANYEZİT TOZU ARTIKLARINDAN MAGNEZYUM BİLEŞİKLERİ (Magnezyum Oksit, Magnezyum Hidroksit, Magnezyum Klorür ve Magnezyum Diborit) ÜRETİMİ

Necmettin ERDOĞAN

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Maden Mühendisliği Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman : Prof. Dr. Muammer KAYA

127279

Kasım - 2002

Necmettin ERDOĞAN'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "KÜMAŞ ELEKTRO-FİLTRE MANYEZİT TOZU ARTIKLARINDAN MAGNEZYUM BİLEŞİKLERİ (Magnezyum Oksit, Magnezyum Hidroksit, Magnezyum Klorür ve Magnezyum Diborit) ÜRETİMİ" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.... / ... / 2002

Üye : Prof. Dr. Muammer KAYA

Üye : Prof. Dr. Hüseyin ÖZDAĞ

Üye : Doç. Dr. Hüseyin KOCA

Üye : Yrd. Doç. Dr. Haldun KURAMA

Üye : Yrd. Doç. Dr. İsmail BENTLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .....12.-12.-2002..... gün ve .....2002-12/11..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. M. Selami KILIÇKAYA
Enstitü Müdürü

ÖZET

Kümaş A.Ş. firmasının, üretim sırasında ortaya çıkan artıklarından en önemlisi "elektro-filtre manyezit tozu" dur. Bu artık malzeme ortalama 63 mikron boyutunda ve her yıl yaklaşık 50.000 ton'dur. Bu çalışmanın, bir doktora çalışması olmasının yanında aynı zamanda Kümaş'ın artıklarını değerlendirme kapsamında bir proje çalışmasıdır. Bundan dolayı çalışmanın tamamı firma tarafından desteklenmiş ve pilot boyutta uygulanması sağlanmıştır.

Sentetik sinter magnezya ve magnezyum bileşikleri üretimi çalışması, üç aşamada gerçekleştirildi. Birinci aşamada, elektro-filtre manyezit tozu, hidroklorik asit ile karıştırmalı liç edildi. Liç sonrasında üretilen magnezyum klorür çözeltisi hem bir ürün hem de magnezyum hidroksit üretimi için ön aşama oldu. İkinci aşamada, magnezyum klorür çözeltisi ile kalsiyum hidroksit çözeltisi, magnezyum hidroksit üretmek üzere muamele edildi. Üçüncü ve son aşamada ise magnezyum hidroksit katısı, kalsinasyon, briketleme ve sinterleme işlemlerinden geçirilerek, sentetik sinter magnezya üretildi. Nihai ürün sentetik sinter magnezya'nın %99,01 MgO, %0,23 SiO_2, %0,71 CaO, %0 Fe_2O_3, %0 Al_2O_3 ve %0,05 ateş kaybı (A.K.) kimyasal özelliklerine sahip olduğu tespit edildi. Bu değerler, çalışmanın amacına başarıyla ulaştığını ifade etmektedir.

Ayrıca 2001 yılının Ocak ayında, Japonya'da Aoyama Gakuin Üniversitesinden Jun Akimitsu ekibinin, magnezyum diborit malzemesinin süperiletkenlik özelliği gösterdiğini tesadüfen keşfetmesi, bilim dünyasını heyecanlandırmıştır. Magnezyum ve Bor kaynağının büyük kısmının Kütahya-Eskişehir havzasında bulunması, MgB_2 malzeme üretimi konusunda bizi de cesaretlendirmiştir.

Magnezyum diborit üretimi için, önce çalışmalarımızda üretilmiş olan magnezyum hidroksit ile boraks pentahidrat kalsine edildi ve MgO ile B_2O_3 üretildi. Daha sonra stokiyometrik hesaplamalara göre hazırlanan karışım, elektrik ark uygulanarak ergitildi. Üretilen malzemenin XRD grafiği ile tanımlaması yapıldı.

Anahtar kelimeler : Manyezit liçi, magnezyum klorür, magnezyum hidroksit, sentetik sinter magnezya, magnezyum diborit ve süperiletken.

SUMMARY

Electro-filter magnesite dust is the most important waste collected during production at Kümas Co. Average particle size of waste material is around 63-micron and the amount is approximate 50.000 tons every year. This study was both a doctorate study and a project work for The Kümas Co. to evaluate wastes. So that, this project was financially supported by Kümas and planed for pilot scale testing.

Synthetic dead burnt magnesia and magnesium compounds productions were performed in three steps. In the first step, electro filter chimney dust magnesite ore was leached with hydrochloric acid in an agitated medium. Magnesium chloride solution was produced after leaching. In the second step, magnesium chloride solution reacted with calcium hydroxide solution to produce magnesium hydroxide. In the third step, synthetic dead burnt magnesia was produced after calcination and briquetting. The chemical composition of final product (synthetic dead burned magnesia) contains 99% MgO, 0,23% SiO_2, 0,71% CaO, without Fe_2O_3 and Al_2O_3 at 0,05% LOI. This product was sufficient for selling to the industry.

Furthermore on January 2001, the team of Jun Akimitsu (Aoyama Gakuin University) in Japan has discovered the magnesium diboride's superconductor characteristic. This discovery had excited the science world. The large amount of magnesium and boron deposits exists in the Kütahya-Eskişehir area. An attempt was made for MgB_2 production at the end of this study.

In order to obtain magnesium diboride, magnesium hydroxide and borax pentahidrate were calcined to produce MgO and B_2O_3. Then, MgO-B_2O_3 mix the XRD results instead of MgB_2, MgB_2O_5 was produced.

Key Words : Magnesite leaching, magnesium chloride, magnesium hydroxide, synthetic dead burnt magnesia, magnesium diboride and superconductor.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım ve iş hayatım boyunca, bana her konuda değerli yardım ve desteğini esirgemeyen, danışmanım sayın Prof. Dr. Muammer KAYA'ya, bu çalışmanın tamamının Kümaş'da yapılmasına ve uygulanmasına olanak sağlayan Genel Müdür sayın Faruk ARISOY'a, çalışmaların her aşamasında ve her konuda fahri danışmanlık yaparak destekte bulunan işletme Müdürü Sayın Hüseyin GÜRCAN'a, analizlerin yapılmasında katkıda bulunan laboratuar şefi Sayın Mehmet Ali KIZILASLAN'a ve laboratuar ekibine, cevherin mineralojisi ve jeolojisi de dahil deney sonuçlarının kritik edilmesi konularında değerli yardımlarını esirgemeyen Araştırma Şefi Sayın Akay AVKAN'a, cevher hazırlama konusunda yılların verdiği tecrübe ile objektif ve kritik eleştirilerle katkıda bulunan Konsantratör Şefi Sayın Yusuf SUNDUVAÇ'a ve magnezyum diborit malzeme üretimi çalışmaları sırasında ihtiyacımız olan elektrik-ark konusunda değerli yardımlarını esirgemeyen Hüseyin MALTAŞ'a, çalışmalarıma yaptıkları olumlu katkılarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Saygılarımla,
Necmettin ERDOĞAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

SUMMARY v

ŞEKİLLER DİZİNİ xiii

TABLOLAR DİZİNİ xix

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xxii

1. GİRİŞ 1

2. MAGNEZYUM 3

2.1 Magnezyum Elementi 3

2.2 Magnezyumlu Mineraller 4

2.3 Magnezyum Metali 8

2.4 Magnezyum Bileşikleri 9

2.4.1 Kalsine magnezya 9

2.4.2 Sinter magnezya / periklaz 10

2.4.3 Ergitilmiş magnezya 11

2.4.4 Magnezyum hidroksit / brusit 11

2.4.5 Magnezyum Sülfat 13

2.4.6 Magnezyum Klorür 14

2.5 Magnezyum Bileşiklerinin Üretildiği Kaynaklar 14

2.5.1 Doğal manyezit cevheri 14

2.5.2 Dolomit cevheri 16

2.5.3 Deniz suyundaki magnezyum iyonları 16

2.5.4 Magnezyum tuzları 16

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3. MAGNEZYUM BİLEŞİKLERİ ÜRETEN FİRMALAR 17

3.1 KÜMAŞ A.Ş. – Kütahya Manyezit İşletmeleri Anonim Şirketi (Türkiye) . 17

3.2 Nedmag Industries Mining and Manufacturing BV (Hollanda) 20

3.2.1 Proses Tanıtımı (process description) 20

3.2.2 Çözelti madenciliği (solution mining) 21

3.2.3 Çözelti saflaştırma (brine purification) 22

3.2.4 Yaprak üretimi (flaking) 23

3.2.5 Magnezyum klorür çözeltisinin filtrasyonu ve saflaştırılması (magnesium chloride filtration and purification) 24

3.2.6 Dolomit madenciliği ve kalsinasyonu (dolomite mining and calcining) 25

3.2.7 Dolomit çözündürme (dolime slaking) 26

3.2.8 Magnezyum hidroksit çökelmesi (magnesium hydroxide precipitation) 26

3.2.9 Magnezyum hidroksit yıkaması (magnesium hydroxide washing) 27

3.2.10 Magnezyum hidroksit filtrasyonu (magnesium hydroxide filtration) 27

3.2.11 Magnezyum hidroksit kalsinasyonu (magnesium hydroxide calcining) 28

3.2.12 Magnezyum oksit briketleme (magnesium oxide briquetting) 28

3.2.13 Magnezyum oksit sinterleme (magnesium oksit sintering) 29

3.2.14 Kırma ve öğütme (grinding and milling) 30

3.3 Britmag Ltd. (eski adı : Redland Magnesia Ltd.) (İngiltere) 31

3.4 Magnezyum Bileşikleri Üreten Diğer Firmalar 33

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4. MAGNEZYUM BİLEŞİKLERİNİN KULLANIM ALANLARI 37

4.1 Manyezit 37
4.2 Kalsine Magnezya 37
4.3 Sinter Magnezya / Periklaz 37
4.4 Ergitilmiş (Fused) Magnezya 37
4.5 Magnezyum hidroksit / Brusit 38
4.6 Magnezyum Sülfat / Epsom Tuzu 38
4.7 Magnezyum Klorür 38
4.8 Magnezyum Metali 39

5. MAGNEZYUM BİLEŞİKLERİ ÜRETİMİNİN TEMEL METOTLARI 40

5.1 Dow Prosesi (Deniz Suyundan Magnezyum Bileşikleri Üretimi) 40
5.2 Silikotermik Proses (Dolomit Cevherinden Magnezyum Metali Üretimi) .. 43
5.3 Kalsiyum Klorür Liçi (Sulmag Prosesi) 44
5.4 Klor Gazı Liçi 47
5.5 Karbondioksit Gazı Liçi 49
5.6 Amonyum Klorür Liçi 51
5.7 Hidroklorik Asit Liçi 52
5.8 Sülfürik Asit Liçi 52

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

6. MAGNEZYUM BİLEŞİKLERİ ÜRETİMİ 53

6.1 Deney Hazırlık Çalışmaları 53

6.1.1 Deney çalışma planı 53

6.1.2 Malzeme ve özellikleri 55

6.1.2.1 Elektro-filtre manyezit tozu 55

6.1.2.2 Kalsine dolomit cevheri 61

6.1.2.3 Hidroklorik asit 62

6.1.2.4 Fuel-Oil yakıtı 62

6.2 $MgCl_2$ Çözeltisi Üretim (Liç) Prosesi 63

6.2.1 $MgCl_2$ çözeltisi üretimi deney düzeneği 63

6.2.2 $MgCl_2$ çözeltisi üretim aşamaları reaksiyon denklemleri 64

6.2.3 $MgCl_2$ çözeltisi üretimi 65

6.2.3.1 Optimum liç sıcaklığı tayini 66

6.2.3.2 Optimum liç süresinin tayini 71

6.2.3.3 20°C sıcaklıkta gerekli asit miktarı tayini 76

6.2.3.4 50°C sıcaklıkta gerekli asit miktarı tayini 81

6.2.3.5 70°C sıcaklıkta gerekli asit miktarı tayini 86

6.2.3.6 Optimum asit miktarı tayini 91

6.2.3.7 Ölçek büyütme deneyleri 96

6.2.3.8 Deney sonuçlarının tekrarlanabilirliği 101

6.2.3.9 Liç katı artığı (silikatlar) XRD grafiği 104

6.2.4 $MgCl_2$ çözeltisi üretim prosesi için sonuçlar ve öneriler 105

6.3 $Mg(OH)_2$ Keki Üretim Prosesi 108

6.3.1 $MgCl_2$ çözeltisinde bulunan elementlerin davranışları 108

6.3.1.1 Magnezyum iyonlarının, pH ve konsantrasyona bağlı davranışları 108

6.3.1.2 Kalsiyum iyonlarının, pH ve konsantrasyona bağlı davranışları 109

6.3.1.3 Demir iyonlarının, pH ve konsantrasyona bağlı davranışları 110

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

6.3.2 $Mg(OH)_2$ üretimi deney düzeneği ... 111
6.3.3 $Mg(OH)_2$ üretim aşamaları reaksiyon denklemleri ... 112
6.3.4 $Mg(OH)_2$ üretimi ... 113
6.3.4.1 $Ca(OH)_2$ çözeltisi üretimi ... 113
6.3.4.2 $Mg(OH)_2$ çöktürme ... 113
6.3.4.3 $Mg(OH)_2$ yıkama ... 114
6.3.4.4 $Mg(OH)_2$ çamur filtrasyonu ... 115
6.3.4.5 $Mg(OH)_2$ katısı XRD grafiği ... 116
6.3.5 $Mg(OH)_2$ üretim prosesi için sonuçlar ve öneriler ... 117
6.4 MgO (Sinter Magnezya) Üretim Prosesi ... 118
6.4.1 MgO üretim aşamaları reaksiyon denklemleri ... 118
6.4.2 MgO üretimi ... 119
6.4.2.1 $Mg(OH)_2$ keki kalsinasyonu ... 119
6.4.2.2 Kalsine MgO briketleme ... 120
6.4.2.3 Briket MgO sinterleme ... 121
6.4.3 Sinter mangezya üretim prosesi için sonuçlar ve öneriler ... 122

7. MAGNEZYUM BİLEŞİKLERİ ÜRETİMİ ENDÜSTRİYEL TASARIMI ... 123

7.1 Magnezyum Bileşikleri Üretim Sistemi Akım Şeması ... 123
7.2 Magnezyum Bileşikleri Üretimi Kütle Balansı Akış Diyagramı ... 124
7.3 Magnezyum Bileşikleri Üretim Aşamaları Reaksiyon Denklemleri. ... 125
7.4 $MgCl_2$ Çözeltisi Üretimi Prosesi İçin Önerilen Akım Şeması ... 127
7.5 $Mg(OH)_2$ Üretim Prosesi İçin Önerilen Akım Şeması ... 129
7.6 MgO Üretim Prosesi İçin Önerilen Akım Şeması ... 131
7.7 Magnezyum Bileşikleri Üretim Sisteminin Ekonomik Analizi ... 133
7.7.1 Sinter magnezya üretimi ... 133
7.7.2 Magnezyum hidroksit üretimi ... 136
7.7.3 Magnezyum bileşikleri üretim sistemi ekonomik analizi sonuç ve öneriler ... 139

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

8. SÜPERİLETKEN "MAGNEZYUM DİBORİT" MALZEME ÜRETİMİ 140

8.1 Bor 140

8.2 Süperiletken Malzemeler 141

8.2.1 Süperiletkenlik nedir ? 141

8.2.2 BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) kuramı 142

8.2.3 Süperiletkenliğin tarihi 145

8.2.4 Yüksek kritik sıcaklıklı seramikler 147

8.2.5 Yeni bir süperiletken, magnezyum diborit 148

8.3 Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri 153

8.4 Magnezyum Diborit Üretimi Akım Şeması 154

8.5 Deney Düzeneği 155

8.6 Magnezyum Diborit Üretimi Reaksiyon Denklemleri 156

8.7 Magnezyum Diborit Malzeme Üretimi 157

8.8 Malzeme Üzerinde Yapılan XRD Analizi 158

8.9 Magnezyum Diborit Üretimi İçin Sonuçlar ve Öneriler 159

9. GENEL SONUÇLAR 161

10. ÖNERİLER 163

KAYNAKLAR DİZİNİ 165

EKLER

Ek 1. Tanımlar.

Ek 2. Bileşiklerin çözünürlük çarpımları tablosu.

Ek 3. Kimyasal analizlerin yapılışı.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil		Sayfa
Şekil 1.	KÜMAŞ A.Ş. firmasının "magnezyum bileşikleri" üretimi akım şeması.	19
Şekil 2.	Nedmag, brine'den sinter magnezya üretim sistemi, "proses tanıtımı (process description)" akım şeması	20
Şekil 3.	Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "çözelti madenciliği prosesi (solution mining)" akım şeması.	21
Şekil 4.	Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "çözelti saflaştırma prosesi (brine purification)" akım şeması	22
Şekil 5.	Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "yaprak üretim prosesi (flaking)" akım şeması.	23
Şekil 6.	Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "magnezyum klorür çözeltisinin filtrasyonu ve saflaştırılması prosesi (magnesium chloride filtration and purification)" akım şeması.	24
Şekil 7.	Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "dolomit madenciliği ve kalsinasyonu prosesi (dolomite mining and calcining)" akım şeması.	25
Şekil 8.	Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "dolomit çözündürme prosesi (dolime slaking)" akım şeması	26
Şekil 9.	Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "magnezyum hidroksit çökelmesi prosesi (magnesium hydroxide precipitation)" akım şeması.	26
Şekil 10.	Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "magnezyum hidroksit yıkaması prosesi (magnesium hydroxide washing)" akım şeması	27
Şekil 11.	Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "magnezyum hidroksit filtrasyonu prosesi (magnesium hydroxide filtration)" akım şeması.	27
Şekil 12.	Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "magnezyum hidroksit kalsinasyonu prosesi (magnesium hydroxide calcining)" akım şeması.	28
Şekil 13.	Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "magnezyum oksit briketleme prosesi (magnesium oxide briquetting)" akım şeması.	29
Şekil 14.	Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "magnezyum oksit sinterleme prosesi (magnesium oksit sintering)" akım şeması.	29
Şekil 15.	Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "kırma ve öğütme prosesi (grinding and milling)" akım şeması	30

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil Sayfa

Şekil 16. Deniz suyundan magnezyum bileşikleri üretimi yapan Britmag firmasının hava fotoğrafı. 31

Şekil 17. Britmag (eski adı : Redland Hartlepool Magnesia Works) firmasının deniz suyundan magnezyum bileşikleri üretimi akım şeması. 32

Şekil 18. Dow Prosesi, deniz suyundan magnezyum bileşikleri üretimi akım şeması (Emrullahoğlu, 1984). 42

Şekil 19. Silikotermik Proses, magnezyum metali üretimi akım şeması (Erdoğan ve Yıldız, 1995: Sanıgök, 1987). 43

Şekil 20. Silikotermik Proses, magnezyum metali üretimi akım şeması (www.mintek.ac.za/pyromet/MgThermal/MgThermal.htm, 2002). 44

Şekil 21. Sulmag Prosesi, sinter magnezya üretimi akım şeması (Teker, 1994). 45

Şekil 22. Magnezyum metali üretimi akım şeması (Emrullahoğlu, 1984)..... 48

Şekil 23. Magnezyum sülfat üretimi akım şeması (Erdoğan, 2001). 52

Şekil 24. Deney çalışma planı akım şeması. 53

Şekil 25. Deney çalışma planı detaylandırılmış akım şeması. 54

Şekil 26. Kümaş A.Ş. Fabrika Final Konsantre Tesisi Akım Şeması. 56

Şekil 27. Elektro-filtre manyezit tozunun elek analizi sonuçlarının, KEA (kümülatif elek altı) ve KEÜ (kümülatif elek üstü) eğrileri..... 58

Şekil 28. Elektro-filtre manyezit tozu XRD grafiği. 60

Şekil 29. Liç prosesi deney düzeneği. (1) : su banyosu, (2) : su, (3) : ısıtıcı rezistans, (4) : elektrik kaynağı, (5): ısı kontrol düğmesi, (6) : liçin yapıldığı cam beher (reaktör), (7) : HCl asidi + elektro-filtre manyezit tozu, (8) : hız devir kontrollü karıştırıcı, (9) : termometre..... 63

Şekil 30. MgO bazında, optimum liç sıcaklığı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği..... 67

Şekil 31. CaO bazında, optimum liç sıcaklığı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği..... 68

Şekil 32. Fe_2O_3 bazında, optimum liç sıcaklığı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği..... 69

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil — Sayfa

Şekil 33. Al_2O_3 bazında, optimum liç sıcaklığı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. ... 70

Şekil 34. 70°C sıcaklıkta, MgO bazında, optimum liç süresi tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. ... 72

Şekil 35. 70°C sıcaklıkta, CaO bazında, optimum liç süresi tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. ... 73

Şekil 36. 70°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, optimum liç süresi tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. ... 74

Şekil 37. 70°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, optimum liç süresi tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. ... 75

Şekil 38. 20°C sıcaklıkta, MgO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. ... 77

Şekil 39. 20°C sıcaklıkta, CaO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. ... 78

Şekil 40. 20°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. ... 79

Şekil 41. 20°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. ... 80

Şekil 42. 50°C sıcaklıkta, MgO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. ... 82

Şekil 43. 50°C sıcaklıkta, CaO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. ... 83

Şekil 44. 50°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. ... 84

Şekil 45. 50°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. ... 85

Şekil 46. 70°C sıcaklıkta, MgO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. ... 87

Şekil 47. 70°C sıcaklıkta, CaO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. ... 88

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil — Sayfa

Şekil 48. 70°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. 89

Şekil 49. 70°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. 90

Şekil 50. 70°C sıcaklıkta, MgO bazında, optimum asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. 92

Şekil 51. 70°C sıcaklıkta, CaO bazında, optimum asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. 93

Şekil 52. 70°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, optimum asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. 94

Şekil 53. 70°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, optimum asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. 95

Şekil 54. 70°C sıcaklıkta, MgO bazında, ölçek büyütme tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. 97

Şekil 55. 70°C sıcaklıkta, CaO bazında, ölçek büyütme tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. 98

Şekil 56. 70°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, ölçek büyütme tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. 99

Şekil 57. 70°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, ölçek büyütme tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği. 100

Şekil 58. Liç katı artığı (silikatlar) XRD grafiği. 104

Şekil 59. Magnezyum iyonlarının pH ve konsantrasyon değişimine bağlı olarak oluşturduğu bileşikler. (Kaya, 1993) 108

Şekil 60. Kalsiyum iyonlarının pH ve konsantrasyon değişimine bağlı olarak oluşturduğu bileşikler (Kaya, 1993) 109

Şekil 61. Hematit (α Fe_2O_3) ile denge halinde bulunan su çözeltisinde, pH'ın değişimine bağlı olarak çeşitli demir iyonlarının dağılımı. Şarjın sıfır noktası (I.E.P.), $Fe(OH)_2^+$ nin $Fe(OH)_4^-$ (veya FeO_2^-)'e eşit olduğu, pH 8,5'tadır. (Atak, 1982) 110

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil — Sayfa

Şekil 62. Magnezyum hidroksit üretimi deney düzeneği. (a) : dinlendirilmiş $MgCl_2$ çözeltisi tankı (cam beher). (b) : dinlendirilmiş $Ca(OH)_2$ çözeltisi tankı (cam beher). (c) : $Mg(OH)_2$ üretimi tankı (cam beher). 111

Şekil 63. Magnezyum hidroksit yıkama prosesi akım şeması 115

Şekil 64. Magnezyum hidroksit filtrasyon prosesi akım şeması. 115

Şekil 65. $Mg(OH)_2$ katısı XRD grafiği 116

Şekil 66. Çok ocaklı Herroshoff kalsine fırını (Multiple Hearth Herroshoff Calciner) (www.nedmag.nl, 20001) 119

Şekil 67. Kostik kalsine magnezya briketleme prosesi akım şeması. 120

Şekil 68. Sinter magnezya üretim prosesi akım şeması. 121

Şekil 69. Magnezyum bileşikleri üretim sistemi genel akım şeması. 123

Şekil 70. Bir yılda 50.000 ton sinter magnezya üretimi esasına göre hazırlanmış, kütle balansı akış diyagramı. 124

Şekil 71. Magnezyum klor üretim (liç) prosesi akım şeması. (a):Üst görünüş, (b):Yan görünüş. (P:Periyot; malzemenin bir tanktan diğerine aktarılması için geçen süre, M_B:Besleme miktarı, V_B:Beslenen malzemenin hacmi, M_A:Artık miktarı, $M_Ç$:Çözelti miktarı, $V_Ç$:Çözeltinin hacmi, V_T:Tankın hacmi, Y_1:1 saat sonundaki liç verimi, Y_2:2 saat sonundaki liç verimi, Y_3:3 saat sonundaki liç verimi) 128

Şekil 72. Magnezyum hidroksit üretim prosesi akım şeması. 130

Şekil 73. Sinter magnezya üretim prosesi akım şeması. 132

Şekil 74. MgB_2 malzemesinin R(ohm) ile T(K) arasındaki ilişkiyi gösteren grafik (www.issp.ac.ru/lpcbc/DANDP/MgB2_adv.htm, 2002). 150

Şekil 75. MgB_2 malzemesinin M/H ile T(K) arasındaki ilişkiyi gösteren grafik (www.accumetmaterials.com/Mgb2.htm, 2002) 150

Şekil 76. Bor ve magnezyum atomlarının düzenlenmiş MgB_2'nin kristal yapısını gösterir şema (www.ncnr.nist.gov/staff/taner/mgb2, 2002) 151

Şekil 77. Bor ve magnezyum atomlarının levha şeklinde düzenlenmiş MgB_2'nin kristal yapısını gösterir şema (www.iitap.iastate.edu/htcu/fig2.html, 2002).151

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil Sayfa

Şekil 78. Bor ve magnezyum atomlarının tabaka şeklinde düzenlenmiş MgB_2'nin kristal yapısını gösterir şema (www.accelrys.com/cases/ 2002 ve www.ncnr.nist.gov/statt/taner /mgb2/mgb2str.html, 2002). 152

Şekil 79. Bor ve magnezyum atomlarının tabaka şeklinde düzenlenmiş MgB_2'nin kristal yapısını gösterir şema (www.asc.wisc.edu/mgb2/mgb2.htm, 2002).152

Şekil 80. Magnezyum diborit üretimi akım şeması..... 154

Şekil 81. Magnezyum diborit üretimi, deney düzeneği. (1) : Pota, (2) : Grafit çubuk, (3) : Magnezyum borat (ergitilecek malzeme), (4) : Elektrik arkı, (5) : Güç kaynağı. 155

Şekil 82. Üretilen $Mg_2B_2O_5$ (Suanit) malzemesinin XRD grafiği. 158

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo		Sayfa
Tablo 1.	Alfabatik isim sırasına göre magnezyumlu mineral ve bileşikler.	5
Tablo 2.	Magnezyum bileşikleri üreten diğer firmalar	33
Tablo 3.	Elektro-filtre manyezit tozu ve örnek bir ham manyezit cevherinin kimyasal analiz sonuçları	57
Tablo 4.	Elektro-filtre manyezit tozu'nun boyut analizi sonuçları	58
Tablo 5.	Kümaş A.Ş. firmasının üretim yaptığı ana ocaklarından alınmış manyezit, serpantin ve silika bileşiklerinin ölçülen yoğunlukları aşağıdaki gibidir	59
Tablo 6.	Ham ve kalsine edilmiş dolomit cevherlerinin kimyasal analiz sonuçları	61
Tablo 7.	Element, Oksit ve Bileşiklerin atom ve molekül ağırlıkları	65
Tablo 8.	100 gram elektro-filtre manyezit tozunu liç etmek için gerekli asit miktarı hesabının toplu sonuçları	66
Tablo 9.	MgO bazında, optimum liç sıcaklığı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları	67
Tablo 10.	CaO bazında, optimum liç sıcaklığı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.	68
Tablo 11.	Fe_2O_3 bazında, optimum liç sıcaklığı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları	69
Tablo 12.	Al_2O_3 bazında, optimum liç sıcaklığı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları	70
Tablo 13.	70°C sıcaklıkta, MgO bazında, optimum liç süresi tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları	72
Tablo 14.	70°C sıcaklıkta, CaO bazında, optimum liç süresi tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları	73
Tablo 15.	70°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, optimum liç süresi tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları	74
Tablo 16.	70°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, optimum liç süresi tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları	75
Tablo 17.	20°C sıcaklıkta, MgO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları	77

TABLOLAR DİZİNİ (devam)

Tablo — Sayfa

Tablo 18. 20°C sıcaklıkta, CaO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ... 78

Tablo 19. 20°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ... 79

Tablo 20. 20°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ... 80

Tablo 21. 50°C sıcaklıkta, MgO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ... 82

Tablo 22. 50°C sıcaklıkta, CaO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ... 83

Tablo 23. 50°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ... 84

Tablo 24. 50°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ... 85

Tablo 25. 70°C sıcaklıkta, MgO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ... 87

Tablo 26. 70°C sıcaklıkta, CaO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ... 88

Tablo 27. 70°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ... 89

Tablo 28. 70°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ... 90

Tablo 29. 70°C sıcaklıkta, MgO bazında, optimum asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ... 92

Tablo 30. 70°C sıcaklıkta, CaO bazında, optimum asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ... 93

Tablo 31. 70°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, optimum asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ... 94

Tablo 32. 70°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, optimum asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ... 95

TABLOLAR DİZİNİ (devam)

Tablo — Sayfa

Tablo 33. 70°C sıcaklıkta, MgO bazında, ölçek büyütme tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları 97

Tablo 34. 70°C sıcaklıkta, CaO bazında, ölçek büyütme tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları 98

Tablo 35. 70°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, ölçek büyütme tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları 99

Tablo 36. 70°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, ölçek büyütme tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları 100

Tablo 37. 20°C liç sıcaklığı, MgO bazında, deney sonuçlarının tekrarlanabilirliği tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları 102

Tablo 38. 50°C liç sıcaklığı, MgO bazında, deney sonuçlarının tekrarlanabilirliği tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları 102

Tablo 39. 70°C liç sıcaklığı, MgO bazında, deney sonuçlarının tekrarlanabilirliği tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları 103

Tablo 40. Yıkanmış $Mg(OH)_2$ keklerinin kimyasal analiz sonuçları. 117

Tablo 41. Üretilmiş sinter magnezya briketlerinin kimyasal analiz sonuçları. 122

Tablo 42. Sinter magnezya üretilmesi durumunda yıllık gelirler tablosu. 133

Tablo 43. Sinter magnezya üretilmesi durumunda yıllık giderler tablosu. 134

Tablo 44. Sinter magnezya üretilmesi durumunda yıllık kar-zarar tablosu. 135

Tablo 45. Magnezyum hidroksit üretilmesi durumunda yıllık gelirler tablosu 136

Tablo 46. Magnezyum hidroksit üretilmesi durumunda yıllık giderler tablosu 137

Tablo 47. Magnezyum hidroksit üretilmesi durumunda yıllık kar-zarar tablosu 138

Tablo 48. Sinter magnezya ve magnezyum hidroksit üretiminin ekonomik analiz sonuçları. 139

Tablo 49. Üretimde kullanılan kalsine magnezya'nın kimyasal analiz sonuçları. 153

Tablo 50. Üretimde kullanılan kalsine borat'ın kimyasal analiz sonuçları. 153

Tablo 51. Element, Oksit ve Bileşiklerin atom ve molekül ağırlıkları 157

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler Açıklama

Kısaltmalar

EFT	:	Elektro-filtre manyezit tozu
KEÜ	:	Kümülatif Elek Üstü
KEA	:	Kümülatif Elek Altı
M	:	Molar
d	:	yoğunluk (gr/cm^3)
M.T.A.	:	Maden Tetkik Arama

1. GİRİŞ

Zaman ve teknolojinin gelişmesiyle diğer firmalarda olduğu gibi Kümaş fabrikasının üretim sırasında ortaya çıkan artıkları da değişiklik göstermiştir. Kümaş'ın 1995 yılında hayata geçirilmiş, buna bağlı olarak da, daha önce ağır ortam konisinde sulu ortamda zenginleştirilen cevherler, yeni yatırımlarla proses değiştirilerek kuru sistem manyetik ayırıcılarla zenginleştirilmeye başlanmıştır. Yeni sistemde cevherler 0,500 mm boyuta kadar değerlendirilirken, eski sistemde 4 mm boyutunun altı, artık su barajlarında toplanmıştır. Başka bir deyişle eski sistemde 4 mm altı artık iken, yeni sistem ile 0,500 mm'nin altı elektro-filtre vasıtasıyla toplanıp artık olarak stoklanmaktadır.

Elektro-filtre manyezit tozu artığı, ortalama 63 mikron boyutunda ve her yıl yaklaşık 50.000 ton üretilmekte olup, 1997 yılında günümüze kadar 250.000 ton'u bulduğu hesap edilmektedir. Eğer bu artığa teknolojik bir çözüm getirilip üretime tekrar kazandırılmaz ise Kümaş ve Kütahya için sorun oluşturacağı ortadadır. Bu düşünceden hareketle, elektro-filtre manyezit tozu artığının liç edilip yüksek kalitede sentetik sinter magnezya ve magnezyum bileşikleri üretiminin gerçekleştirilmesi durumunda hem bedelsiz olan ve problem oluşturan artıklar Kümaş ve ülke ekonomisine kazandırılacak ve hem de ülkemizde bir ilk gerçekleştirilmiş olunacaktır.

Sentetik sinter magnezya ve magnezyum bileşikleri üretimi dünyada çeşitli yöntemlerle yapılmakta olup ülkemizde henüz endüstriyel boyutta üretim yapılmamaktadır. Bu çalışma ile endüstriyel boyutta yüksek saflık derecesinde sentetik sinter magnezya ve magnezyum bileşikleri üretimi ilk ve tek olarak Kümaş firmasında yapılmış olunacaktır. Bu çalışmanın, bir doktora çalışması olmasının yanında aynı zamanda firmanın artıklarını değerlendirme kapsamında bir proje çalışmasıdır. Bundan dolayı çalışmanın tamamı firma tarafından desteklenmiş ve pilot boyutta uygulanması sağlanmıştır.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Sentetik sinter magnezya ve magnezyum bileşikleri üretimi çalışması, üç aşamada gerçekleştirildi. Birinci aşamada, elektro-filtre manyezit tozu, hidroklorik asit ile karıştırmalı liç edildi. Liç sonrasında üretilen, magnezyum klorür çözeltisi hem bir ürün hem de magnezyum hidroksit üretimi için ön aşama oldu. İkinci aşamada, magnezyum klorür çözeltisi ile kalsiyum hidroksit çözeltisi, magnezyum hidroksit üretmek üzere muamele edildi. Üçüncü ve son aşamada ise magnezyum hidroksit katısı, kalsinasyon, briketleme ve sinterleştirme işlemlerinden geçirilerek, sentetik sinter magnezyum üretildi.

Ayrıca 2001 yılının ocak ayında, Japonya'da Aoyama Gakuin Üniversitesinden Jun Akimitsu ekibinin, magnezyum diborit malzemesinin süperiletkenlik özelliği gösterdiğini tesadüfen keşfetmesi, bilim dünyasını heyecanlandırmıştır. Magnezyum ve Bor kaynağının büyük kısmının Kütahya-Eskişehir havzasında bulunması, MgB_2 malzeme üretimi konusunda bizi de cesaretlendirmiştir. Bu cesaretle magnezyum diborit süperiletken malzeme üretimi konusunda ön çalışmalar da yapılmıştır.

Magnezyum diborit malzeme üretimi için, önce deneysel çalışmalarımız sonucunda üretilmiş olan magnezyum hidroksit ile Kırka Boraks işletmesinden sağlanmış olan boraks pentahidrat, ayrı ayrı kalsine edildi. Kalsinasyon işlemi sonucunda MgO ile B_2O_3 üretildi. Daha sonra stokiyometrik hesaplamalara göre hazırlanan karışım, elektrik ark uygulanarak ergitildi. Üretilen malzemenin XRD grafiği ile tanımlaması yapıldı. Yapılan analiz sonucuna göre, magnezyum diborit süperiletken malzemesinin üretilmiş olduğu sonucuna varıldı. Bu sonucun ülkemizin gelişmesi adına sevindirici olduğu kanaatine varılmıştır.

2. MAGNEZYUM

2.1 Magnezyum Elementi

Magnezyum, yer kabuğunda en yaygın olarak bulunan, periyodik tabloda IIA grubunda yer alan toprak alkali bir elementtir (www.chemicalelements.com, 2001).

Magnezyum elementinin özellikleri (Breusch ve Ulusoy, 1987: Erdoğan ve Yıldız, 1995: www.espimetals.com/metals/magnesium.pdf, 2002)

Simgesi	:	Mg
Atom numarası	:	12
Atom ağırlığı	:	24,312
İyon değerliği	:	+2
Elektron düzeni	:	$3S^2$
Kovelent yarıçapı	:	1,36 °A
Yoğunluğu	:	1,738 gr/cm^3
Kristal yapısı	:	hekzagonal
Ergime noktası	:	648,8 – 650,0 °C
Kaynama noktası	:	1090 – 1107 °C
Atom yarıçapı	:	1,60 °A(12 koordinasyon sayılı metalik durumda)
İyon yarıçapı	:	0,65 °A (6 koordinasyon sayılı kristaldeki)
Atom hacmı	:	14,0 (atom ağırlığı/yoğunluk)
Birinci iyonlaşma enerjisi	:	176 KCal/mol
Özgül ısısı	:	0,25 Cal/g.°C
Isı iletkenliği	:	0,38 Cal/cm^2.s.cm.°C (oda sıcaklığında)
Termal iletkenlik	:	1,56 W/cm/°K (298,2°K)
Elektrik iletkenliği	:	0,224 mikroohm^{-1} (0° ile 20°C arasında)
Elektriksel direnç	:	4,45 mikrohm-cm (20°C)
Elektonegativite	:	1,2 paulings
Erime ısısı	:	2,14 KCal/atomgram
Kaynama ısısı	:	32,517 KCal/atomgram (1090°C)
Spesifik ısı	:	0,243 Cal/gr/°K (25°C)
Füzyon ısısı	:	2,16 Cal/gr mol
Asid-Baz özelliği	:	baz

Magnezyum, gerek metal olarak ve gerekse bileşik halinde bugünkü teknolojinin önemli bir hammaddesidir. En geniş magnezyum tüketimi, magnezyum bileşikleri şeklinde gerçekleşmektedir (MgO, $MgCl_2$, $Mg(OH)_2$, $MgSO_2$ vb.). Bütün bunların başında, dünyadaki tüketiminin % 80'ini oluşturan sinter magnezya (MgO) gelmektedir. Sinter magnezya, yüksek ergime noktasına sahip olması nedeni ile refrakter malzeme endüstrisinin en önemli girdisi durumundadır. Magnezya ve diğer magnezyum bileşiklerinin en önemli kaynağı manyezit cevheridir. Manyezit bir magnezyum karbonat olup tabiatta sık rastlanan magnezyum minerallerinin en önemlilerinden birisidir.

2.2 Magnezyumlu Mineraller

Magnezyum elementine, refrakter malzemelerin temel niteliğini kazandıran husus, oksijene olan yüksek alakası (afinitesi) ve oksijen ile meydana getirmiş olduğu magnezyanın 2800°C sıcaklıklara kadar ergimeyip katılığını muhafaza edebilmesidir. Oksijen ile, tabiattaki en yaygın oksijen bileşiği olan SiO_2 ile daha kolay bileşik meydana getirebilmektedir. Yüksek kimyasal reaksiyon kabiliyetinden dolayı tabiattaki saf olarak magnezyum'a rastlanmamaktadır. Bilinen magnezyum minerallerinin yaklaşık 2/3'ü silikatlardan oluşmaktadır. Doğada 60'dan fazla içinde magnezyum bulunan mineral ve bu minerallerin oluşturduğu kayaç mevcut olup bunlardan önemli olanları Tablo 1.'de verilmiştir (Batar, 2001: Erdoğan ve Yıldız, 1995).

Tablo 1. Alfabatik isim sırasına göre magnezyumlu mineral ve bileşikler.

MİNERALİN ADI	BİLEŞİMİ
Akermanit (Akermanite)	$2CaO.MgO.2SiO_2$
Aktinolit (Actinolite)	$Ca_2(Mg,Fe)_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$
Ankerit (Ankerite)	$(Mg,Fe)Ca(CO_3)_2$
Artinit	$Mg_2(CO_3)(OH)_2.3H_2O$
Asarit	$MgHBO_3$
Asbest (Asbestos)	$Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$
Biçofit (Bischofite)	$MgCl_2.6H_2O$
Biyotit (Biotite)	$K(Mg,Fe)_3(Si_3AlO_{10})(OH,F)_2$
Bloedite (Bloedite)	$Na_2SO_4.MgSO_4.4H_2O$
Borasit	$5MgO.MgCl_2.7B_2O_3$
Brusit (Brucite)	$Mg(OH)_2$
Diopsit (Diopside)	$CaO.MgO.2SiO_2$
Dolomit (Dolomite)	$CaCO_3.MgCO_3$
Enstatit, Piroksen (Enstatite, Pyroxene)	$MgO.SiO_2$
Epsomit (Epsomite)	$MgSO_4.6H_2O$
Flogopit	Mg'lu mika
Forsterit (Forsterite)	$2MgO.SiO_2$ yada Mg_2SiO_4
Geikielite (Geikielite)	$MgO.TiO_2$
Hidromanyezit (Hydromagnesite)	$Mg_5(CO_3)_4\ (OH)_2.4H_2O$
Huntit (Huntite)	$CaMg_3\ (CO_3)_4$
Hümit (Hümite)	$6MgO.3(SiO_2).Mg(OH,F)_2$
Kainit (Kainite)	$KCl.MgSO_4.3H_2O$
Karnalit (Carnalite)	$KCl.MgCl_2.6H_2O$
Karrooite (Karrooite)	$MgO.2TiO_2$
Kieserite (Kieserite)	$MgSO_4.H_2O$
Klino Enstatit (Klinoenstatite)	$MgO.SiO_2$
Kordierit (Cordierite, α-)	$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$
Kordierit (Cordierite, μ-)	$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$

Kordierit (Indialite, Cordierite, β-)	$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$
Langbeinite (Langbeinite)	$K_2SO_4.2MgSO_4$
Leonite (Loenite)	$K_2SO_4.MgSO_4.4H_2O$
Ludvigit (Ludvigite)	$(Mg,Fe)_2Fe(BO_3)O_2$
Magnezyum Diborit (Magnesium diboride)	MgB_2
Magnezya, Periklaz (Magnesia, Periklaze)	MgO
Magnezya Ferrit (Magnesioferrite)	$MgO.Fe_2O_3$
Magnezyum Klorür (Magnesium chloride)	$MgCl_2$
Magnezyum Sülfat (Magnesium sulfate)	$MgSO_4$
Manyezit (Magnesite)	$MgCO_3$
Melilit (Melilite)	$4CaO.Al_2O_3.MgO.3SiO_2$
Mervinit (Merwinite)	$3CaO.MgO.3SiO_2$
Montisellit (Monticellite)	$CaO.MgO.SiO_2$
Olivin (Olivine)	$2(Mg,Fe)O.SiO_2$ yada $(Mg,Fe)_2SiO_4$
Penin (Penine)	Mg'lu klorür
Pikkromit (Picrochromite)	$MgO.Cr_2O_3$
Pirop (Pyrope)	$3MgO.Al_2O_3.3SiO_2$
Polihalit	$K_2SO_4.Mg_SO_4.2CaSO_4.2H_2O$
Safir (Saphirine)	$5Al_2O_3.4MgO.2SiO_2$
Schoenite (Schoenite)	$K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$
Sellait	MgF_2
Sepiyolit, Lületaşı	$Mg_2Si_4O_{11}.H_2O.nH_2O$
Serpantin (Serpentine)	$3MgO.2SiO_2.2H_2O$
Spinel grubu	$MgO.Al_2O_3$
Talk (Talc)	$3MgO.4SiO_2.H_2O$
Tahihidrit	$2MgCl_2.CaCl_2.12H_2O$
Tremolit	$Ca_2Mg_5(SiO_{11})_2(OH)_2$
Vanhoffite (Vanhoffite)	$Na_2SO_4.MgSO_4$
Vermikülit (Vermiculite)	$Mg_3(Al,Si_3O_{10})(OH)_2.nH_2O$
Zirkon (Zirconia)	$2MgO.10ZrO_2$

Magnezyum elementinin kayaçlar içerisindeki dağılımı incelendiğinde, büyük farklılıklar göze çarpmaktadır. Mağmatik kayaçlar içerisinde ortalama Mg oranı en fazla olan kayaç grubu, % 34'lük bir değerle peridotitlerdir. Kayaçların SiO_2 oranı arttıkça, yani asitleştikçe Mg oranı hızla azalmaktadır. Ayrıca, püskürük kayaçlarda, derinlik eşdeğerine nazaran daha az Mg bulunur. Örneğin derinlik kayacı Diorit'de ortalama % 6,42 Mg oranı mevcut iken, onun püskürük eşdeğeri olan Andezit'ler de bu oran % 5,49'dur. Ancak derinlik ve püskürük kayaçlardaki Mg farkı, kayaçların asitleşmesi ile gittikçe azalmaktadır. Örneğin Diorit ile Antresit arasındaki fark % 0,93 iken asidik Granit ile Riyolit arasındaki fark sadece % 0,25'dir. Gerek ultrabazik kayaçlardaki yüksek Mg oranı ve gerekse derinlik kayaçlarında püskürük kayaçlara nazaran daha fazla Mg'a rastlanmasının tek nedeni, Mg elementinin oksijene karşı çok yüksek afiniteye sahip olması (litofil olması) ve bu özelliği sonucu meydana gelen MgO'nun yüksek ergime sıcaklığına sahip olmasıdır. Böylece MgO ve onun meydana getirmiş olduğu bileşikler (önce silikatlar) mağmatik differansiyasyonun (meydana geliş hareketinin) daha ilk safhalarda kristalleşerek konsantre olmasıdır. Aynı şey oluşum sıcaklığı yüksek olan ultrabazik mağmalar içinde geçerlidir. Oluşum sıcaklığı düşük olan asidik mağmada Mg çok az bulunduğu için (eriyik içerisinde) asidik mağmanın meydana getirmiş olduğu kayaçlarda da çok az miktarda Mg oranları bulunmaktadır.

Metamorfik kayaçlardaki ortalama Mg oranları da oldukça değişik olup, genel olarak metamorfizmasının şiddeti arttıkça kayaçlardaki Mg oranı da artmaktadır (Ancak gnaysların daha şiddetli metamorfizma sonucu oluştuğu bilinmektedir).

Tortul kayaçlarda ise en yüksek Mg oranı karbonatlardadır. Dolomit bu grupta olup % 23'e kadar MgO içerebilmektedir. Genelde normal karbonatlar % 4,7 Mg içerirken deniz karbonatlarında bu oran % 4'e düşer ki bu da deniz diplerini oluşturan tortullar içerisindeki Kalsit'in bol olması ve Mg'un kalsitin oluşumu sırasında kalsit kristal kafesine güç girebilmesi ile açıklanabilir.

2.3 Magnezyum Metali

% 99,80 - 99,95 saflık derecesiyle, 650°C ergime ve 1107°C kaynama noktasına sahip, 1,74 gr/cm^3 yoğunluğunda, metalik gümüşi gri renkli, yumuşak, çekilebilen ve dövülebilen, havada çabuk okside olan bir metaldir (www.americanelement.com/mg.html, 2001).

Havada hemen mat renkli ince bir oksit tabakası ile kaplanır. Kuru havadan etkilenmez, nemli havada ise oksitlenir. İnce şerit, tel veya toz halinde olduğu zaman 500°C üstünde çok parlak bir alevle yanarak MgO (magnezya)'ya dönüşür. Bu özelliğinden dolayı fotoğrafçılıkta kullanılır. Kolayca dövülebilir fakat çok dayanıklı olmadığı için tel haline getirmek güçtür. Oksijene karşı özel bir afinitesi vardır.

İnce toz veya toz halindeki magnezyum, fotoğrafçılıkta geceleyin resim almakta kuvvetli ışık veren madde (flaş) olarak kullanılır. Bu şekilde bulunan magnezyum fazla miktarda enerji vererek göz kamaştırıcı bir ışıkla yanar. Magnezyumun reaksiyona girmesine engel olan yüzeydeki MgO tabakası, iyot ile tahrip edildiği takdirde aktifleştirilmiş magnezyum elde edilir. Bu cisim organik kimyada Grignard sentezlerinin yapılmasıyla kullanılır.

700°C'de erimiş magnezyum klorürün, kömür anodu ve demir katodu ile elektrolizi sonucunda elde edilen magnezyum metalinin üzeri havada beyaz ve gayet ince bir MgO tabakası ile örtülür. Bu tabaka metal yüzeyine tamamen yapışık olduğundan metalin iç kısımlarını havada oksitlenmekten korur. Magnezyum metalinin alüminyumla yaptığı alaşım hafif metal adı ile anılır ve sanayide kullanılır. Magnezyum metalinin üzerindeki oksit tabakasının tuzlu suda çözünmesinden dolayı, metali tuzsuz suya karşı korur, fakat tuzlu suya karşı koruyamaz. Bundan dolayı magnezyum metali gemi yapımında kullanılmaz. Buna karşılık magnezyum alaşımlı metaller, uçak, otomobil ve hafif tren vagonları yapımında kullanılır (www.roskill.co.uk/magcom.html 2001.)

İlk olarak 1808 yılında Sir Humphery DAVY, daha sonra 1833 yılında Micheal Faraday tarafından, sulu erimiş magnezyum klorürün elektrolizinden, magnezyum metali elde edilmiş, 1852 yılında Robert BUNSEN'in geliştirdiği elektrolitik hücre ile magnezyum metali üretilmiştir (Erdoğan ve Yıldız, 1995).

Metalik magnezyum üretimi iki ana yöntemle gerçekleştirilmektedir. Bunlardan birincisi ve en önemlisi Dow Prosesi (Bkz. Bölüm 5.1.) olarak nitelendirilen ve deniz suyundan elde edilen magnezyum klorürün elektrolizine dayananıdır. Diğeri, Silikotermik Proses (Bkz. Bölüm 5.2.) olarak adlandırılan ve kalsine edilmiş dolomitin ferro-silikon ile yüksek sıcaklıkta redüklenmesi esasına dayanır.

2.4 Magnezyum Bileşikleri

Magnezyum bileşikleri, manyezit cevherinin dışında diğer magnezyumlu minerallerden ve deniz suyundan elde edilmektedir. Zira magnezyum yerkabuğunda en çok bulunan elementler arasında sekizinci sırayı, deniz suyunda en çok bulunan elementler arasında üçüncü sırayı almaktadır.

Başlıca magnezyum bileşikleri; kalsine magnezya (MgO), sinter magnezya (MgO), ergitilmiş (fused) magnezya (MgO), magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$), magnezyum sülfat ($MgSO_4$) ve magnezyum klorür ($MgCl_2$)'dür.

2.4.1 Kalsine magnezya

Kalsine magnezya, manyezit cevherinin düşey yada yatay fırınlarda 800 – 1100°C arasındaki sıcaklıklarda, termal bozunma ile kimyasal reaksiyonlara duyarlı hale getirilmesi ile elde edilir.

MgO içeriğine ve saflığına bağlı olarak hayvan yemlerinden, uranyum oksit üretimine kadar çok değişik alanlarda kullanılmaktadır. Kostik kalsine magnezyum oksit, manyezitten elde edildiği gibi, deniz suyundan ve manyezit tuzlu sulardan elde edilen magnezyum hidroksitten de üretilmektedir. Çok saf özel kostik kalsine cinsleri ise ilaç ve kozmetik formülasyonlara katılır. Kauçuk ve yem sanayilerinde katkı maddesi olarak kullanılır. Hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanımda saflık önemli olmamakta ve giderek magnezyum oksit içeriği %85 civarında olan kalsine magnezya kullanılmaktadır.

Türkiye'nin magnezyum oksit tüketimi ve talebi, sadece ilaç ve yem sanayileri ile sınırlıdır. İlaç ve kozmetik sanayiinde kullanılan saf magnezyum oksit, yurtiçinde üretilememekte ve ithal edilmektedir. Büyükbaş hayvan yemlerinde katkı maddesi olarak kullanılan ve yıllık talebi 100-150 tonu bulan magnezyum oksit talebi ise yurtiçinde mevcut üreticiler tarafından karşılanmaktadır (Gürcan, 2002, yazılı görüşme).

2.4.2 Sinter magnezya / periklaz

Sinter magnezya, manyezit cevherinin 1500-2000°C'a kadar ısıtılmasıyla elde edilir. Hidratasyon ve genleşme problemi olmadığı için tamamen refrakter malzeme ve tuğla imalatında kullanılır.

En saf halde ve en yüksek yoğunluktaki sinter magnezya bazen periklaz olarak da adlandırılmaktadır. Sanayileşmiş Pazar ekonomilerinde çelik üretiminde Bazik Oksijen Fırınlarında (BOF) teknolojisine geçişle yüksek kaliteli refrakter malzemeye olan talep artmıştır. Bu tür kullanılan refrakterlerin çok yüksek sıcaklıklara ve mekanik yüklere karşı dirençli olmaları gereklidir. Açık fırınlarda kullanılan refrakterlerin kristalen manyezitten elde edilen yüksek demir oranlı sinter malzeme olması bir dezavantaj teşkil etmemekle beraber bu malzemelerin özellikleri, bazik oksijen fırınları için yeterli değildir. Bu fırınların ihtiyacı Yunanistan ve Türkiye'de üretilen sinter magnezya ile karşılanabilmektedir. Brezilya'nın da benzer kalitede ürün ürettiği bildirilmektedir.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
TASYON MERKEZİ

2.4.3 Ergitilmiş magnezya

% 96,0 - 99,9 saflık derecesiyle, 2850°C ergime ve 3600°C kaynama noktasına sahip, 3,58 gr/cm^3 yoğunluğunda, beyaz şeffaf renkli, çok sert bir refrakter malzemedir (www.americanelement.com/mg.html, 2001).

Kalsine yada sinter magnezya bir elektrik ark fırınında 2800°C'nin üzerinde ısıtıldığı zaman electrofused magnezya üretilir. Aşınma direnci ve kimyasal dengelere karşı sinter magnezyadan daha dayanıklıdır. Bazik oksijen fırınları, elektrik ark yada benzer fırınların "hot spots" astarlarında kullanılan refrakter tuğlaların sigorta derecesi olarak kullanılır. Belirtilen yerde sıcaklık 950°C'ye yaklaşabilir (www.minerals.org.au, Facts on Minerals, 2001).

Elektrofused magnezya, büyük periklaz kristal boyu, yüksek (bulk) yığın yoğunluğu ve mükemmel boyut ve por dağılımına sahiptir. Yüksek saflık ve hassas uygulamaların istendiği durumlarda kullanılır (www.bigstone.com/products/fused MgO/fused MgO.htm, 2001).

2.4.4 Magnezyum hidroksit / brusit

Magnezyum hidroksit, magnezyum tuzları ile NaOH veya $Ca(OH)_2$ çözeltilerinden elde edilir.

$$MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2NaCl \qquad (2.1.)$$

veya

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2 \qquad (2.2.)$$

20°C'de suda % 35 çözünen magnezyum klorür ile (suda çok iyi çözünen) sodyum hidroksit veya kalsiyum hidroksit çözeltisinin tepkimesi sonucunda magnezyum hidroksit elde edilir. Suda gayet az miktarda çözünen magnezyum hidroksit, fazla miktarda iyonlarına ayrıştığından dolayı, kuvvetli asitleri nötrleştirmeye yeterlidir.

Fazla miktarda nem kapıcı özelliği olan magnezyum klorür su ile kaynatıldığı 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 su içermektedir. Ekonomik olarak nadiren işletilir. Bilinen en büyük brusit yatakları ABD'de olup 1929-1960 yılları arasında ALCAN (Aluminyum Co. of Canada) tarafından işletilmiş olup 1968'de kapatılmıştır.

Magnezyum hidroksit, ilaç üretiminde, magnezyum oksit üretiminde ve şeker rafinasyonunda kullanıldığı gibi, kağıt ve lastik sanayilerinde nötralizasyon işlemlerinde kullanılır. Magnezyum klorür en çok magnezyum metali ve oksi klorürlü çimentolar üretiminde tüketilmektedir. Ayrıca, çelik kriş ve taşlama çarkı gibi malzemelerin ateşe dayanıklı hale getirilmesinde kullanılmaktadır.

Çeşitli veri bankalarından temin edilen bilgilere göre en büyük magnezyum hidroksit üreticisi olan National Magnesia Chemical (ABD) firmasının mevcut magnezyum hidroksit üretim kapasitesi 40.000 Ton/Yıl dır. Tesiste, deniz suyundan elde edilen magnezyum klorür, dolomit ile reaksiyona sokularak magnezyum hidroksit çökeltilmektedir. Yıkama ve su giderme işlemlerinden sonra yüksek sıcaklıkta magnezyum hidroksitin bir bölümü magnezyum okside dönüştürülmektedir. Üretilen magnezyum hidroksit esas olarak arıtma işlemlerinde kullanılmaktadır.

Deniz suyundan magnezyum bileşikleri üretiminde söz sahibi bir diğer firma olan Dead Sea Periclase'nin (İsrail) ise 1987 yılında 5000 Ton/Yıl kapasiteli yeni bir tesis kurarak ilaç sanayiine uygun kalitede magnezyum hidroksit ile lastik ve plastik

sanayileri için magnezyum oksit üretimine başlamıştır. Daha önce, sadece refrakter ve kimya sanayileri için magnezyum oksit üreten firma, böylece üretim programında bir çeşitlendirme yaparak yüksek saflıkta magnezyum hidroksit üretmeye de başlamıştır.

Türkiye'de yüksek kalitede magnezyum hidroksit üretimi yoktur ve ithal edilen magnezyum hidroksitin hemen hemen tümü ilaç sanayiinde kullanılmaktadır ve en büyük kullanıcı da Carlo Erba ilaç fabrikasıdır. Carlo Erba fabrikasının yıllık magnezyum hidroksit tüketimi 60-70 ton civarındadır ve tümü İtalya'dan ithal edilmektedir. İthalat istatistiklerinden İtalya'nın en büyük payı almasının sebebi de budur (Gürcan, 2002, yazılı görüşme).

2.4.5 Magnezyum Sülfat

Magnezyum sülfat ve Epsom tuzu, çeşitli kaynaklı magnezya'nın (MgO), sülfürük asit'le muamelesi ve suyu azaltılarak kristalleştirilmesi veya $Mg(OH)_2$ çamuru içerisinden SO_2 gazının geçirilmesi ile elde edilir.

Başlıca gübre olarak ve hayvan yemlerinde katkı maddesi olarak kullanılır. İlaç sanayiinde ve deri tabaklama maddeleri ve koagülasyon maddeleri üretiminde de önemli miktarlarda tüketilir.

Magnezyum sülfat ve magnezyum klorür üretiminde dünyanın önde gelen üreticilerinden biri olan Kali und Salz AG ise, hammadde olarak kaya tuzu (hart salt) kullanmaktadır. Bir potasyum minerali olarak bilinen ve bileşiminde silvinit (KCl), halit (NaCl) ve kizerit ($MgSO_4.H_2O$) bulunan hartsalz rezevleri özellikle Doğu ve Batı Almanya'da yoğunlaşmıştır. Büyük deniz suyu rezervlerinin yaklaşık 230 milyon yıl önce oluştuğu bu hartsalz yataklarından çok elde edilen cevher, Kali und Salz AG tarafından geliştirilen elektrostatik ayırma yöntemi ile KCl, NaCl ve $MgSO_4.H_2O$ bileşimlerine ayrılmakta böylece magnezyum sülfat ve klorür elde edilmektedir (Gürcan, 2002, yazılı görüşme).

Türkiye'nin ilaç sanayiinde kullanılacak özellikteki magnezyum sülfat ihtiyacı ise ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Yılda 2 ile 40 ton arasında değişen ithalat ise belirli bir düzenlilik göstermemektedir (Gürcan, 2002, yazılı görüşme).

2.4.6 Magnezyum Klorür

Magnezyum klorür, hidroklorik asit ile magnezyum hidroksit yada magnezyum oksit'in muamelesinden meydana gelir. Bileşiğin kendisi kalsiyum klorür'e çok benzer ve kullanımın çoğu aynıdır. Buna ek olarak, seramiklerde, kağıdın boyutlandırılmasında ve oksiklorür çimento üretiminde kullanılır (Shereve, 1975).

2.5 Magnezyum Bileşiklerinin Üretildiği Kaynaklar

2.5.1 Doğal manyezit cevheri

Manyezit minerali; formülü $MgCO_3$, teorik olarak bileşiminde, % 47,7 MgO ve % 52,3 CO_2 bulunan, sertliği 3,4-4,5 arasında, özgül ağırlığı 2,9-3,1 olan mineraldir. Rengi beyaz, sarı veya gri ve kahverengi arasında değişir (Kaya, 1993).

Manyezit cevheri; manyezit, hematit, silika, kalsiyum minerallerinin bir araya gelerek oluşturduğu mineraller topluluğudur. Doğada kripto kristalin (jel/amorf) ve kristalen (iri kristalli) olmak üzere iki şekilde teşekkül eder. Sert ve kompleks bir cevher olup, serpantin veya benzeri kayaçların alterasyon ürünüdür. Konkoidal karakterde olup (kripto kristalen tipi) opal veya kalsedon ihtiva eder. Kripto kristalen, genellikle saf olarak bulunmakla beraber, bir miktar demir, kireç, alümin ve pek az serbest silis karışmış olabilir. Cevherin kalitesi de içerdiği bileşiklerin miktarlarına göre artar yada azalır. Örnek bir manyezit cevherinin kimyasal analizinde; %MgO : 49,60, %SiO_2 : 0,50, %CaO : 1,00, %Fe_2O_3 : 0,15, %Al_2O_3 : 0,05 %CO_2 : 48,70 bulunmaktadır.

Dünya manyezit üretiminin büyük bölümü sinter magnezya olarak kullanılmaktadır. Dünyada toplam manyezit rezervleri 3 milyar 420 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir (Erdoğan ve Yıldız, 1995). Rezerv büyüklüğü açısından başta gelen ülkeler Çin, Kuzey Kore, Bağımsız Devletler Topluluğu, Brezilya ve Avustralya'dır.

Türkiye toplam manyezit rezervinin 160 milyon tona ulaştığı tahmin edilmektedir. Bu rezerv miktarına göre Türkiye'nin manyezit rezevlerinin miktarı açısından dünyada önemli bir paya sahip olmadığı anlaşılmaktadır. Ancak, Türkiye kripto kristalen yapıda ve demir-çelik sanayiinin istediği kalitede sinter magnezya üretimine uygun manyezit rezervine sahip üç-dört ülkeden biridir.

Yunanistan ve Türkiye'de bulunan düşük demirli kripto kristalen manyezitten cevher hazırlama ve fırınlama teknolojileri sayesinde yüksek kaliteli sinter magnezya elde edilmektedir. Elde edilen sinter magnezyanın tipik özelliği %0,75'ten daha az Fe_2O_3 içermesi, 3,30-3,45 gr/cm^3 yoğunluğa ve düşük gözeneğe sahip olmasıdır.

Manyezit teknolojisi, maden yatağından cevherin üretimi ile başlar. Maden yatağından üretilen cevher genel olarak bir zenginleştirme işlemine tabii tutulur. Zenginleştirme işlemi; cevheri, gang minerallerinden ayırmadan ibarettir. Kristalin manyezitin karakteristik gang mineralleri dolomit, biyotit, gröna, talk, kuvars, jel manyezit'in ise serpantin ve opal'dir.

Genel olarak manyezit cevheri için; tavuklama (el ile zenginleştirme), ağır ortamla zenginleştirme, magnetik ayırma, elektrostatik ayırma, flotasyon ile zenginleştirme ve optik zenginleştirme yöntemleri uygulanmaktadır.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

2.5.2 Dolomit cevheri

Dolomit cevheri, kalsiyum-magnezyum karbonattır. Teorik olarak %45,65 $MgCO_3$ içerir. Pratikte bu oran %10 ile %40 arasında değişmektedir. Dolomit cevherinden MgO elde etmek için önce magnezyum bileşikleri elde edilmekte daha sonra ise MgO elde edilmektedir. Bu metot ilk olarak 1913'de ABD'de kullanılmıştır. Ancak bugün için dolomit, Mg endüstrisinde daha çok deniz suyundan magnezya (MgO) eldesinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Fransa, Belçika, Japonya, İngiltere ve ABD'de).

2.5.3 Deniz suyundaki magnezyum iyonları

Deniz suyundan magnezyum bileşikleri üretmek için önce denizden pompalarla çekilen su dinlendirme havuzlarına alınır. Havuzlarda deniz suyu asalak ve canlılardan temizlenir. Deniz canlılarından arındırılmış su sönmüş kireç ($Ca(OH)_2$) ile karıştırılarak büyük çökelme havuzlarında çöktürülüp $Mg(OH)_2$ elde edilir. Çökelmiş çamur içerisinde yaklaşık olarak %12 $Mg(OH)_2$ vardır. Deniz suyunun %98'i elemine edilmiştir. Bu çamur filtrelenir, HCl ile nötrleştirilir ve %36 $MgCl_2$ ihtiva eden çözelti elde edilir. Bu çözeltinin suyu alınıp kurutma fırınlarında (Flou-Solid) % 74 $MgCl_2$ ve % 25 H_2O'dan oluşan $MgCl_2$ granülleri elde edilir.

2.5.4 Magnezyum tuzları

Magnezyum bileşikleri üretiminde kullanılan en önemli magnezyum tuzu, $MgCl_2.6H_2O$ kimyasal formülüne sahip olan biçofit (bischofite) dir. Maden damarına yapılan sondaj deliğinden, maden damarına su verilip magnezyum tuzu eritilir yani çözelti üretilir. Çözelti, diğer sondaj deliğinden pompalar yardımıyla yeryüzüne çekilir. Magnezyum klor çözeltisi olarak üretilen brine, diğer magnezyum bileşikleri üretimi prosesine beslenir (www.nedmag.com/content/process/process_solution_mining.htm, 2001).

3. MAGNEZYUM BİLEŞİKLERİ ÜRETEN FİRMALAR

3.1 KÜMAŞ A.Ş. – Kütahya Manyezit İşletmeleri Anonim Şirketi (Türkiye)

Firma adı	:	KÜMAŞ A.Ş. – Kütahya Manyezit İşletmeleri Anonim Şirketi
Sahibi	:	Zeytinoğlu Holding A.Ş. (97,74 %)
Madenin yeri	:	Kütahya / Beşçam, Eskişehir / Nemli, Y.Kartal, Ballık
Cevherin Türü	:	Manyezit
Ham cevher kapasitesi	:	400.000 Ton/Yıl
Tesis yeri	:	Kütahya, Beşçam-Suludere ve Turan
Tesis kapasitesi (MgO eşdeğeri)	:	150.000 Ton/Yıl
Ürünler	:	Sinter MgO
Telefon	:	0.274.2250050/5 hat, Faks:0.274.2250060
Web sitesi	:	www.zeytinoglu.com.tr/kumas.htm
E-mail adresi	:	kumasref@superonline.com

KÜMAŞ A.Ş. (Kütahya Manyezit İşletmeleri Anonim Şirketi), 1972 yılında halka açık bir anonim şirket olarak kurulmuştur. 1976 yılında, 110 metre uzunluğunda döner fırını kurarak doğal manyezit cevherinden sinter magnezya üretmeye başlamış, 1982 yılında ikinci döner fırını da kurarak sinter magnezya üretimini iki kat artırmıştır. 1990 yılına kadar sinter magnezya üretmeye devam etmiş ve 1990 yılı başlarında tuğla ve harç üretim tesislerini de kurarak, doğal manyezitten bazik refrakter malzemeler üreten entegre bir kuruluş haline gelmiştir. 1995 yılında özelleştirme kapsamında, %99,74'lük kamu payı, Zeytinoğlu Holding tarafından satın alınmıştır (Kümaş, 2002, tanıtım katalogu).

Yurt içi ve yurt dışında, demir-çelik, çimento, demir dışı metaller, cam sanayii fırın ve potalarının bazik refrakter malzeme ihtiyaçlarını karşılamaktadır. 150.000 Ton/Yıl üretim kapasitesiyle Türkiye'nin en büyük sinter magnezya üreticisi konumundadır. Yurt içinde bazik tuğla ve harç üreten diğer kuruluşların sinter magnezya ihtiyaçlarını da karşılamaktadır.

Hammadde ocakları, Eskişehir-Bilecik-Kütahya üçgeninde yer almakta olup, 65 milyon ton ham manyezit cevheri rezervine sahiptir. Farklı maden ocaklarından açık işletme yöntemiyle üretilen tüvenan cevher, Kütahya-Beşçam-Suludere ve Turan tesislerinde zenginleştirilerek ön konsantre cevher olarak kamyonlarla 46 km mesafede kurulu bulunan fabrikaya taşınmaktadır. Fabrika da kurulu bulunan son (final) konsantre tesisinde, kırma-eleme, kurutma, sınıflandırma ve manyetik ayırma yöntemiyle nihai olarak zenginleştirilen cevher, sinter fırınlarına beslenmeye hazır hale getirilmektedir. Yılda yaklaşık 500.000 ton ham cevher zenginleştrilerek sinterleştirmeye hazır hale getirilmektedir.

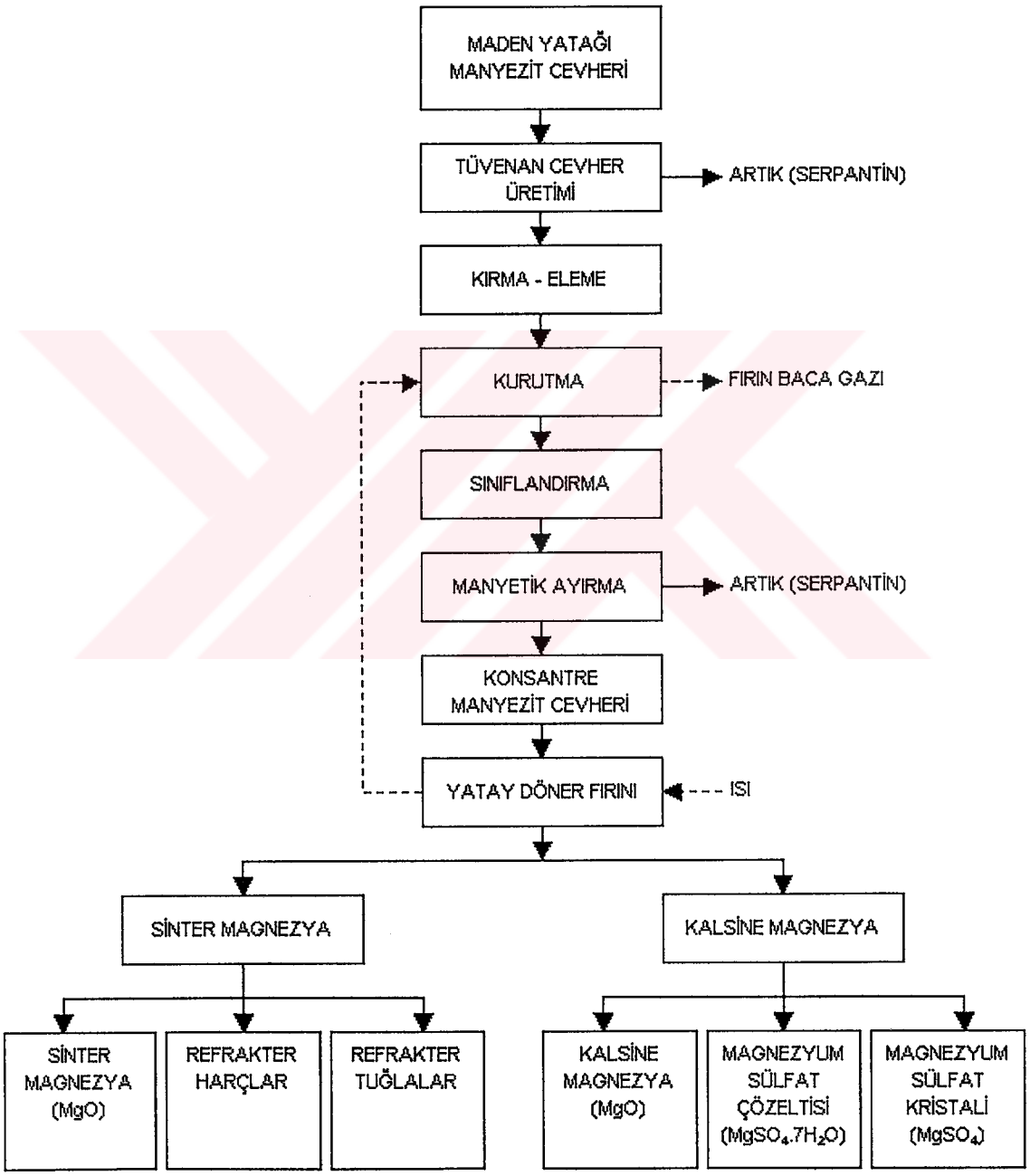
150.000 Ton/Yıl kapasiteye sahip iki adet döner fırınlarda, 1700°C-2000°C arasında pişirilerek sinter magnezya üretilmektedir. 15 çeşit kalitede üretilen sinter magnezya, düşük demir oksitli ve yüksek yoğunlukta olmasıyla bazik refrakter malzeme üretiminde, dünyadaki diğer firmalar arasında önemli bir yere sahiptir. 1977 yılından bu yana üretilen sinter magnezyaların büyük kısmını, Almanya, Rusya, Ukrayna, İtalya, Romanya, Hindistan, İran, Irak, Mısır ve benzeri ülkelere ihraç edilmektedir.

15.000 Ton/Yıl kapasiteyle pişmiş ve direkt bağlı tuğla, 25.000 Ton/Yıl kapasiteyle kimyasal bağlı ve saç kaplı tuğla, 40.000 Ton/Yıl kapasiteyle dökme, dövme, püskürtme ve örgü harçları, 500 Ton/Yıl kapasiteyle magnezyum sülfat üretimi yapılmaktadır (Kümaş, tanıtım katalogu, 2002).

X-Ray Flueresans Spektrometre, Mikroskop, HMOR, Yük Altında Refrakterlik, Termal Genleşme, Soğukta Basınç Mukavemeti, Termal Şok, Porozite tayin cihazlarına sahip laboratuarda ürünlerin kalite ve kontrolleri sürekli izlenmektedir. 1997 yılında TS-

EN-ISO 9001 kalite güvence sistemiyle, tüm üretim prosesinde ve ürünlerinde Kalite Güvence Sistemi uygulanmaktadır.

Şekil 1.'de Kümaş A.Ş. firmasının "magnezyum bileşikleri" üretimi akım şeması verilmiştir.



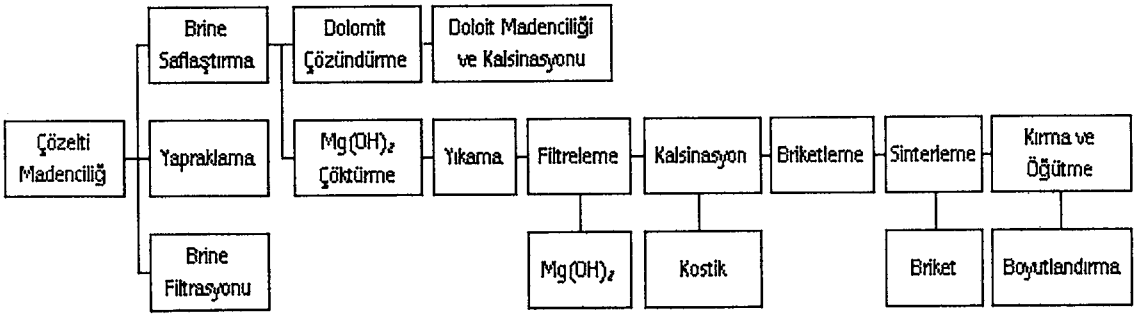
Şekil 1. KÜMAŞ A.Ş. firmasının "magnezyum bileşikleri" üretimi akım şeması.

3.2 Nedmag Industries Mining and Manufacturing BV (Hollanda)

Firma adı	:	Nedmag Industries Minig and Manufacturing BV
Sahibi	:	Lhoist Group ve diğerleri
Madenin yeri	:	Veendam
Cevherin türü	:	Brine (magnezyum klorür çözeltsi)
Ham cevher kapasitesi	:	-
Tesis yeri	:	Veendam
Tesis kapasitesi (MgO eşdeğeri)	:	150.000 Ton/Yıl
Ürünler	:	Sinter MgO
Notlar	:	Brine tesisi
Web sitesi	:	www.nedmag.nl
E-mail adresi	:	

3.2.1 Proses Tanıtımı (process description)

NedMag firması, Halit (NaCl), Karnalit ($MgCl_2.KCl.6H_2O$) ve Biçofit ($MgCl_2.6H_2O$) magnezyum klor tuzu minerallerinin oluşturduğu maden yatağından, magnezyum bileşikleri üretimi yapar. Sistemin akım şeması ve ara üretim proseslerinin şematik resimleri, www.nedmag.nl internet adresinden alınmıştır. Firmanın üretim yöntemi, çalışmalarımıza ışık tutması açısından ayrıntılı olarak irdelenmiştir.

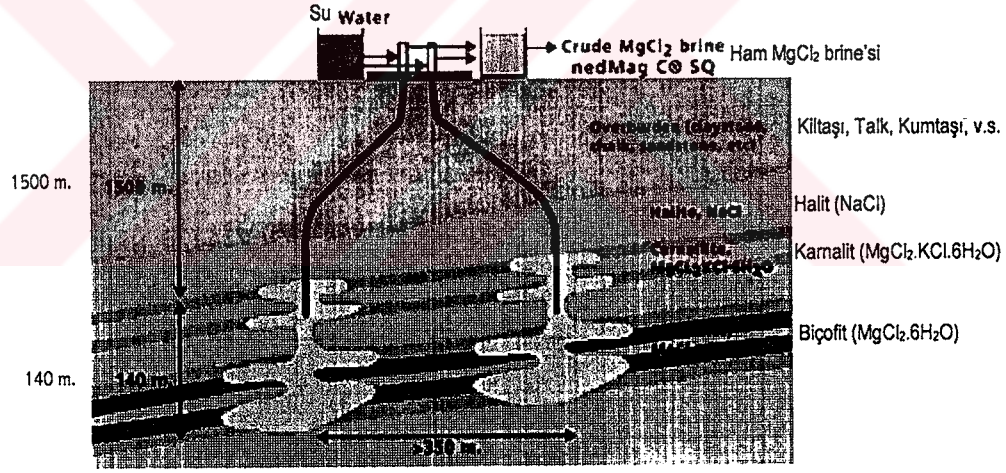


Şekil 2. Nedmag, brine'den sinter magnezya üretim sistemi, "proses tanıtımı (process description)" akım şeması.

3.2.2 Çözelti madenciliği (solution mining)

Magnezyum klor tuzları yaklaşık 1500 metre derinlikten çıkarılır. Buradaki özel katmanlar, doğal, saf, kayda değer bir "Biçofit (Bischofite)" ($MgCl_2.6H_2O$) mineralinin yüksek konsantrasyon içeren tuz yatağıdır.

Modern çözelti madenciliği teknolojisiyle, bu tuzlar yüksek basınç altında suyla karşılaştırılmak suretiyle çözündürülürler. Daha sonra (> %39 $MgCl_2$) konsantre $MgCl_2$ tuzlu suyu (çözelti) şeklinde yukarıya doğru basılır. Bu ham çözelti nedMag-SQ (standart kalite) olarak da satılır.

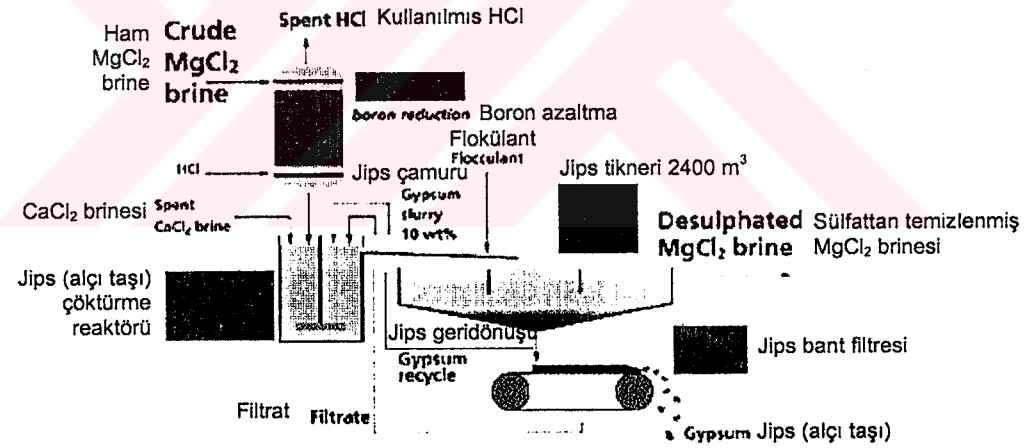


Şekil 3. Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "çözelti madenciliği prosesi (solution mining)" akım şeması.

3.2.3 Çözelti saflaştırma (brine purification)

MgO üretimi için, ham (rafine edilmemiş) magnezyum klorür çözeltisi, boron uzaklaştırma için bir iyon değiştirici içinde muamele edilir. Boron seçici reçine, hidroklorik asit ile düzenlenir. Sonradan, çözelti içindeki sülfat, kalsiyum klorür çözeltisi kullanılarak azaltılır. $CaSO_4.2H_2O$ şekliyle çöktürülen Jips, katılaştırılır, vakum bant filtre üzerinde susuzlaştırılır Tiknerden taşan, magnezyum hidroksit çöktürme aşamasında kullanmak için hazır saflaştırılmış çözeltidir.

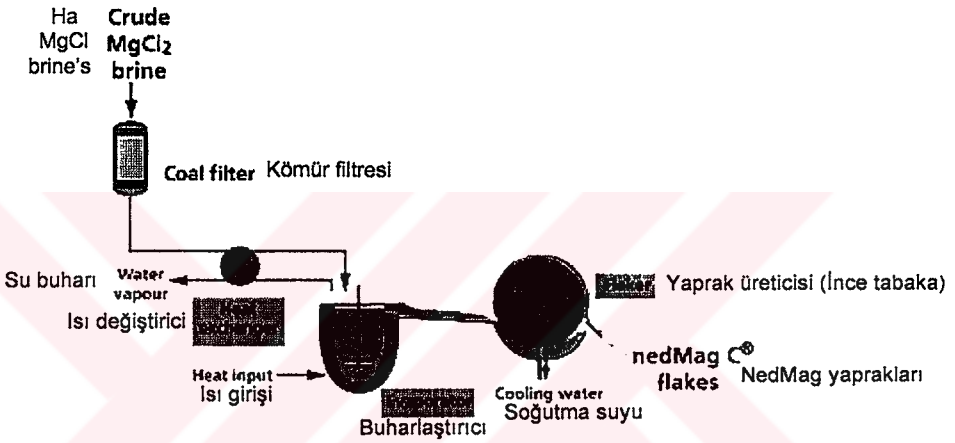
Boron ve sülfatın her ikisi, sırasıyla magnezyum hidroksit ve sinter magnezyum oksitin kimyasal saflık ve refrakterlik için düzenlemek için azaltılmaktadır.



Şekil 4. Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "çözelti saflaştırma prosesi (brine purification)" akım şeması.

3.2.4 Yaprak üretimi (flaking)

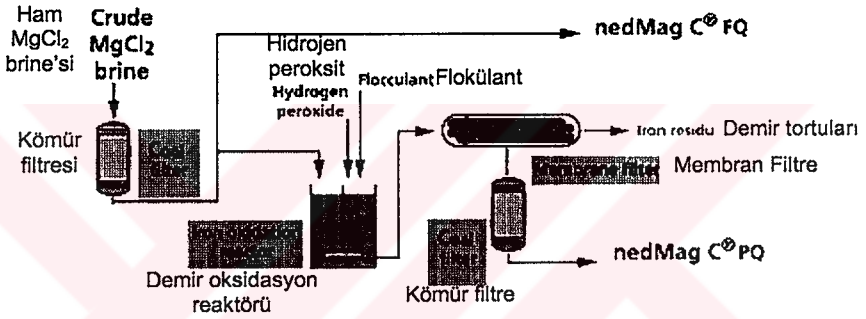
Magnezyum klorür katı şekil olarak sağlanabilir. Bu maksat için çözelti, %47 magnezyum klorürün doymuş solüsyonu elde etmek üzere ısıtılır. Bu sıcak konsantre edilmiş sıvı, su soğutmalı döner tamburla katı magnezyum klorür parçacıkları halinde şekillendirildikten sonra taşınır ve nedMag C-Flakes (yapraklar) üretilir.



Şekil 5. Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "yaprak üretim prosesi (flaking)" akım şeması.

3.2.5 Magnezyum klorür çözeltisinin filtrasyonu ve saflaştırılması (magnesium chloride filtration and purification)

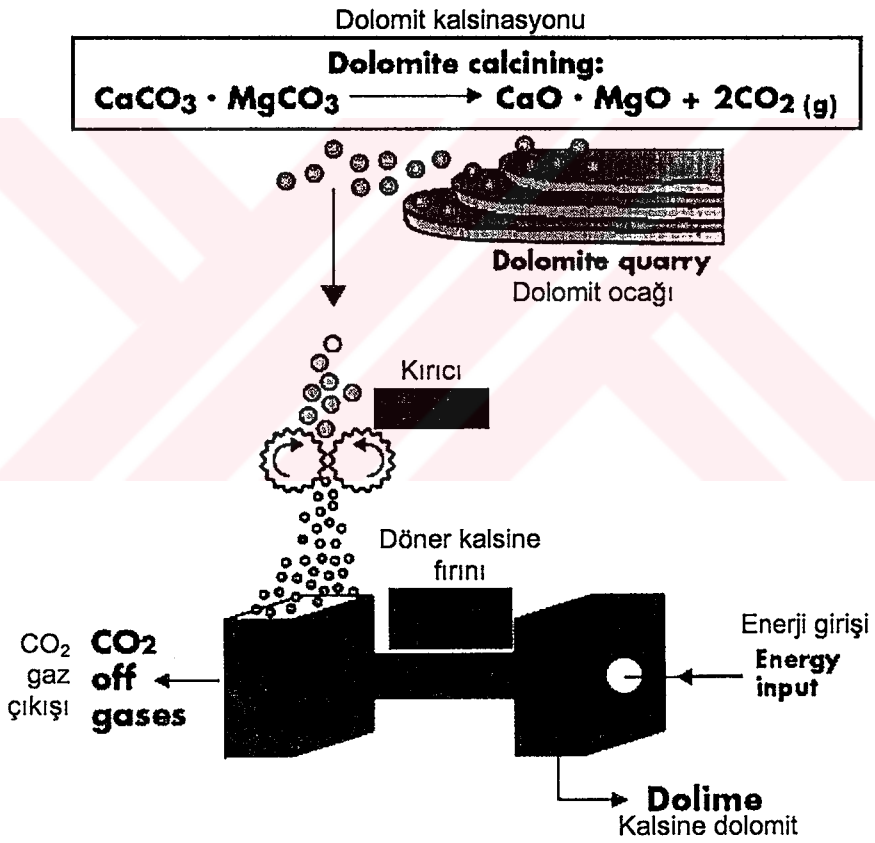
Magnezyum klorür çözeltisinin ekstra saflaştırılması, bazı uygulamaları gerektirir. Demir, aktif karbon filtresi vasıtasıyla çöktürülerek uzaklaştırılır ve nedMag C-FQ (filtrelenmiş kalite) üretilir. Ayrıca nedMag PQ (saflaştırılmış kalite) adı verilen ürün, membran filtre vasıtasıyla çözelti içindeki Fe^{+++} çöktürülüp taşınarak üretilir.



Şekil 6. Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "magnezyum klorür çözeltisinin filtrasyonu ve saflaştırılması prosesi (magnesium chloride filtration and purification)" akım şeması.

3.2.6 Dolomit madenciliği ve kalsinasyonu (dolomite mining and calcining)

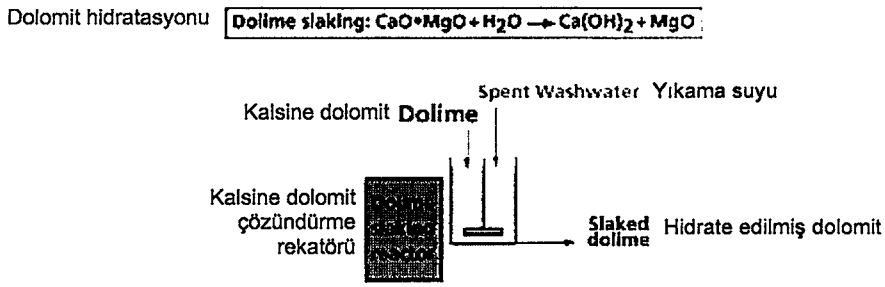
Proses için kullanılan dolomit Belçika'daki Lhoist Grubu tarafından sağlanır. Kimyasal saflıkta dolomit, Belçika'daki Marche Les Dames açık ocak seçimli madencilik vasıtasıyla üretilir. Bu dolomit sonradan Belçika Hermalle'ya taşınır ki orada son ürün kalsine dolomit (CaO.MgO), kontrol reaktivitesi için özel sıcaklıkta kalsine edilerek üretilir.



Şekil 7. Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "dolomit madenciliği ve kalsinasyonu prosesi (dolomite mining and calcining)" akım şeması.

3.2.7 Dolomit çözündürme (dolime slaking)

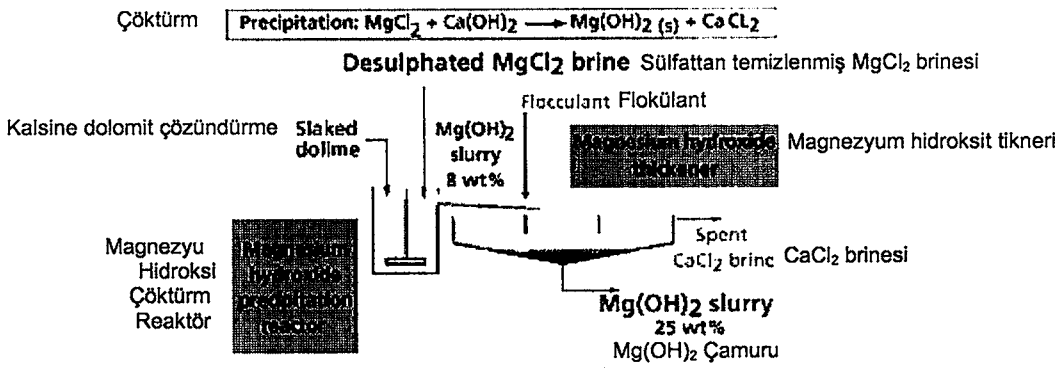
Kalsine dolomit Belçika'daki Meuse ovasında Veendam'a trenlerle taşınır. Tesiste dolomit çözündürülür, çözündürme boyunca kalsiyum oksit bileşiği hidrata tamamlanır ve magnezyum oksit yalnız kalır.



Şekil 8. Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "dolomit çözündürme prosesi (dolime slaking)" akım şeması.

3.2.8 Magnezyum hidroksit çökelmesi (magnesium hydroxide precipitation)

Çözündürülmüş dolomit (kalsiyum hidroksit, magnezyum oksit) magnezyum klorür çözeltisi ile bir araya getirilir. Magnezyum hidroksit çöktürme ve kalsiyum klorür üretimi, magnezyum klorür ile kalsiyum hidroksitin biraraya getirilmesi sonucundaki reaksiyon ile elde edilir.

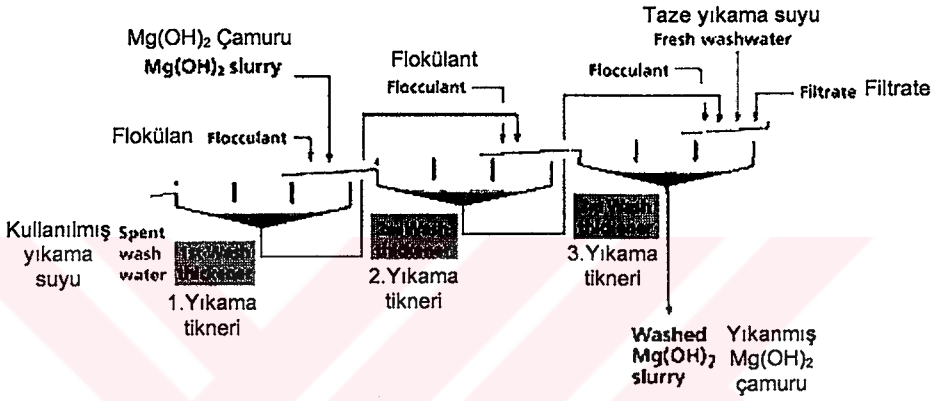


Şekil 9. Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "magnezyum hidroksit çökelmesi prosesi (magnesium hydroxide precipitation)" akım şeması.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU DOKÜMANTASYON MERKEZİ

3.2.9 Magnezyum hidroksit yıkaması (magnesium hydroxide washing)

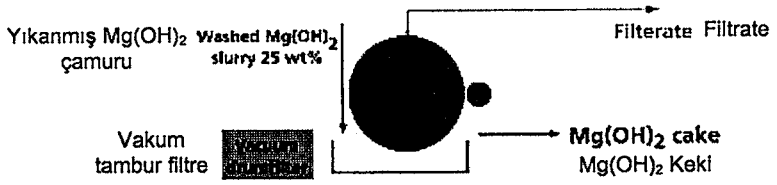
Magnezyum hidroksit katısı ve kalsiyum klorür çözeltisi içeren çamur, bütün klorürler ortamdan uzaklaştırmak için kapalı devre yıkanır. Bu proses esnasında, magnezyum hidroksiti yoğunlaştırmak ve çöktürmeyi geliştirmek için flokulant eklenir.



Şekil 10. Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "magnezyum hidroksit yıkaması prosesi (magnesium hydroxide washing)" akım şeması.

3.2.10 Magnezyum hidroksit filtrasyonu (magnesium hydroxide filtration)

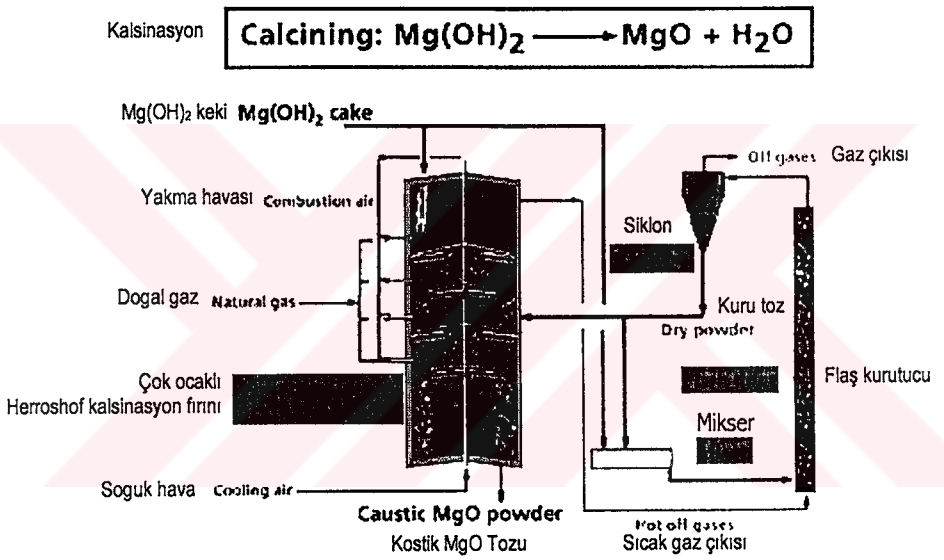
Üç adet, vakumlu döner tambur filtrelerde, magnezyum hidroksit çamuru yaklaşık %54 katı ile filtre keki üretmek için susuzlaştırılır. Bu susuzlaştırılmış katı kek, sonraki işleme aşamaları olan kalsinasyon ve stabilizasyon prosesi için taşınır.



Şekil 11. Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "magnezyum hidroksit filtrasyonu prosesi (magnesium hydroxide filtration)" akım şeması.

3.2.11 Magnezyum hidroksit kalsinasyonu (magnesium hydroxide calcining)

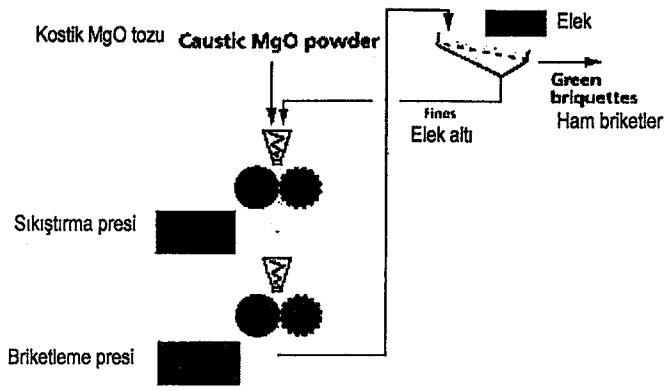
Magnezyum hidroksit filtre keki, iki adet, çok aşamalı herroshoff fırınlara beslenir. Malzeme, kostik magnezyum oksit şekli için kurutulur ve kalsine edilir. Bu kalsinasyon işlemi, kontrol edilen sıcaklık (1100°C'nin üzerinde) kullanılan doğal gaz / hava yakılmasıyla yerine getirilir. Üretilmiş kostik pudra, yoğunluğunun artırılması yada nedMag 99 kostik pudra üretmek için briketleme bölümüne taşınır.



Şekil 12. Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "magnezyum hidroksit kalsinasyonu prosesi (magnesium hydroxide calcining)" akım şeması.

3.2.12 Magnezyum oksit briketleme (magnesium oxide briquetting)

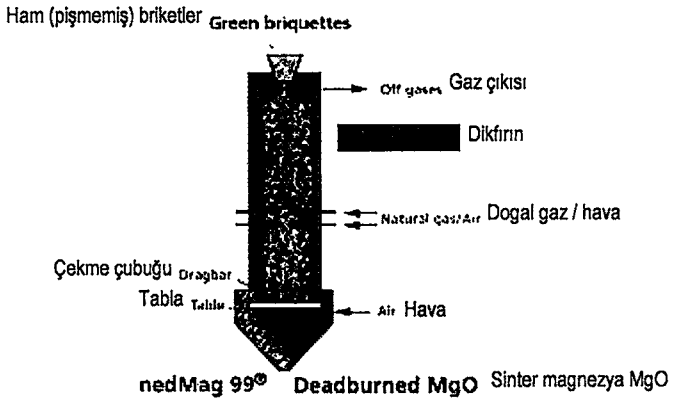
Kostik magnezyum oksit pudrası iki aşamada, yüzeyi badem şeklinde şekillendirilmiş briketleme makinesi içinde sıkıştırılır. Daha sonra "green" olarak isimlendirilen bu briketler elenir ve dikey fırında sinterlenerek yada nedMag 99 kostik briketler üretmek için beslenir.



Şekil 13. Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "magnezyum oksit briketleme prosesi (magnesium oxide briquetting)" akım şeması.

3.2.13 Magnezyum oksit sinterleme (magnesium oksit sintering)

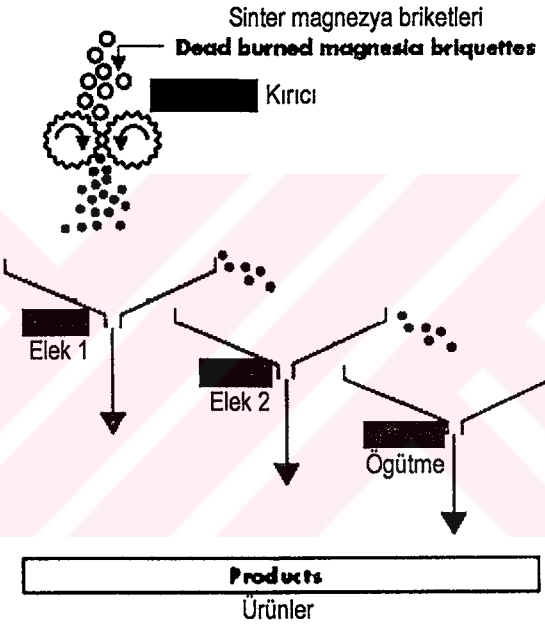
"Green" briketler, oval şekillendirilmiş karşı bölüm ile dikey fırında sinterlenir. Bir tabaka üzerinde hareket eden, çekme çubuğu vasıtasıyla kontrol edilen dikey fırındaki malzemenin fırında kalış zamanı, bir tabla üzerindeki hareket ettirilen çekme çubuğu vasıtasıyla sağlanır. Ürün, fırından bu çekme çubuğu vasıtasıyla dışarı alınır. Yoğun ve yüksek saflıkta sinter magnezya nedMag 99 briketleri ürünü için 2200°C'nin üzerindeki sıcaklığa doğal gaz / hava brülerleri vasıtasıyla ulaşılır.



Şekil 14. Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "magnezyum oksit sinterleme prosesi (magnesium oksit sintering)" akım şeması.

3.2.14 Kırma ve öğütme (grinding and milling)

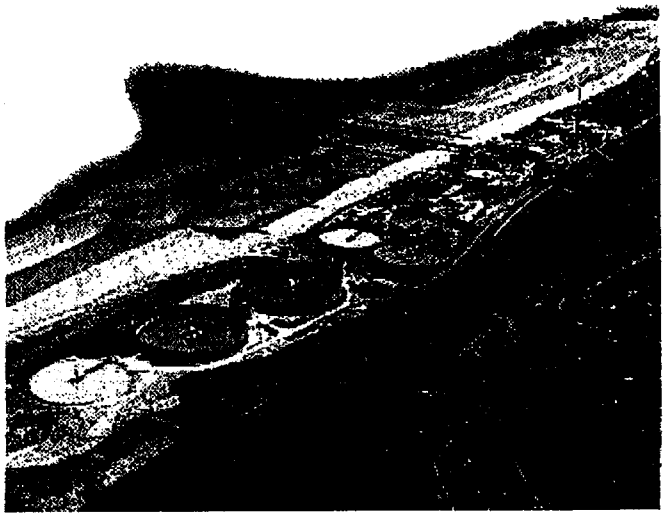
NedMag 99 sinter magnezya briketleri, kırma ve öğütme işlemlerinde stok besleme olarak kullanılır. Öncelikle briketler 6 mm'nin altındaki boyuta kırılır. Bu ürün, istenilen çeşitli fraksiyonlar yada bir bilyalı değirmene beslemek için bir yada iki aşamalı elenebilir. Farklı boyutlar ya 1000 kilogramlık big bag'ler yada 25 kilogramlık kağıt torbalarla paketlenir.



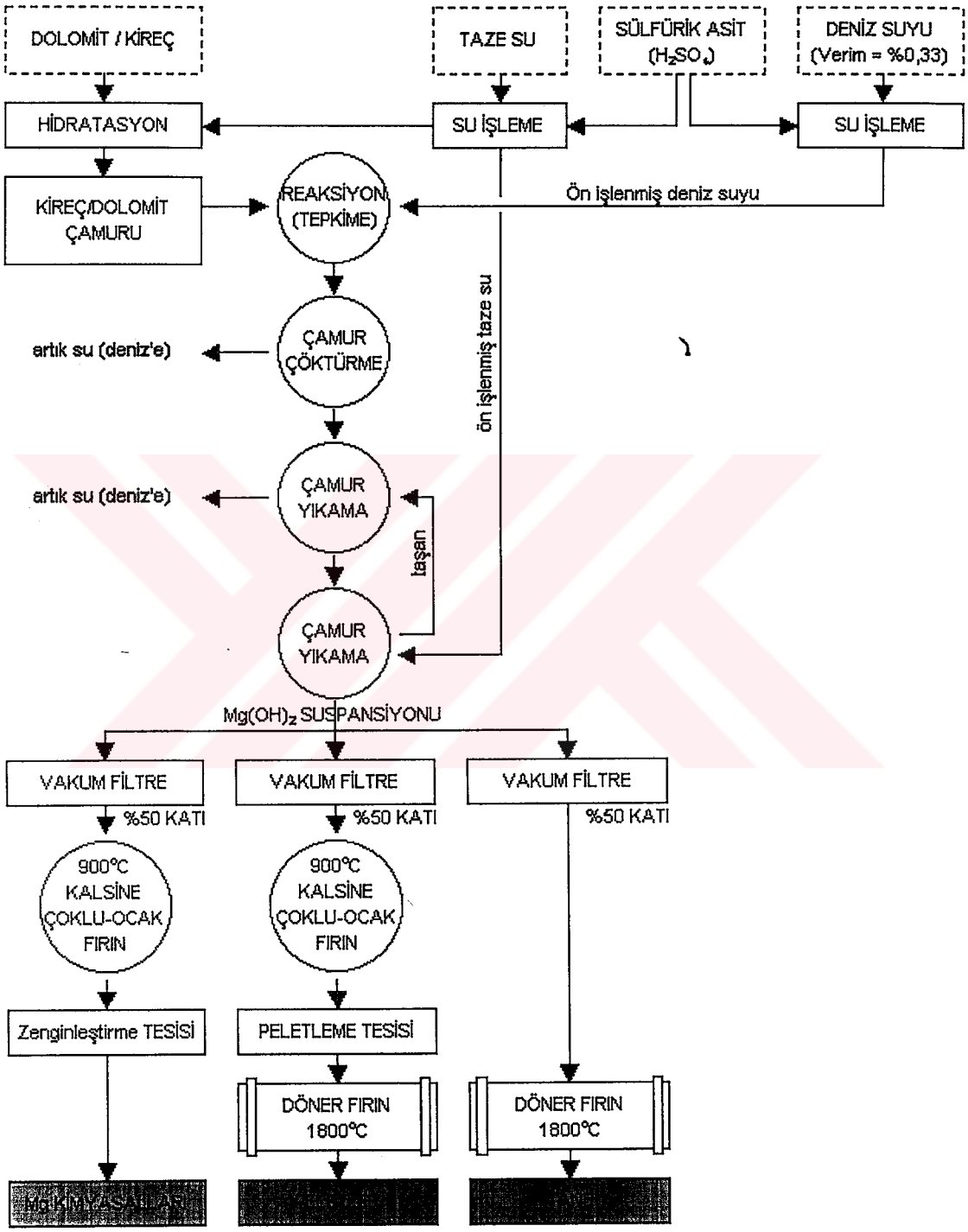
Şekil 15. Nedmag, brine'den sinter magnezya üretimi, "kırma ve öğütme prosesi (grinding and milling)" akım şeması.

3.3 Britmag Ltd. (eski adı : Redland Magnesia Ltd.) (İngiltere)

Firma adı	:	Britmag Ltd. (eski adı : Redland Magnesia Ltd.)
Sahibi	:	KHSL Industries Ltd. (India)
Madenin yeri	:	Thrislington Co., Durham ; Whitwell, No. Derbeys
Cevherin türü	:	Deniz suyu
Ham cevher kapasitesi	:	2.500.000 Ton/Yıl
Tesis yeri	:	Thrislington, Whitwell, Hartlepool, Clevland
Tesis kapasitesi (MgO eşdeğeri)	:	150.000 Ton/Yıl
Ürünler	:	Kostik-kalsine MgO, Sinter MgO
Notlar	:	Kostik-kalsine MgO üretim kapasitesi : 70.000 Ton/Yıl Sinter MgO üretim kapasitesi : 80.000 Ton/Yıl Deniz suyu tesisi
Web sitesi	:	www.britmag.co.uk
E-mail adresi	:	marketing@britmag.co.uk



Şekil 16. Deniz suyundan magnezyum bileşikleri üretimi yapan Britmag firmasının hava fotoğrafı.



Şekil 17. Britmag (eski adı : Redland Hartlepool Magnesia Works) firmasının deniz suyundan magnezyum bileşikleri üretimi akım şeması.

3.4 Magnezyum Bileşikleri Üreten Diğer Firmalar

Magnezyum bileşikleri üretimi yapan diğer firmalar Tablo 2.'de, ülkeler bazında toplu olarak verilmiştir.

Tablo 2. Magnezyum bileşikleri üreten diğer firmalar.

FİRMA ADI	CEVHERİN TÜRÜ	Tesis Kapasitesi (MgO Eşdeğeri) ton/yıl	ÜRÜNLER
ABD			
The Dow Chemical Co.	Brine (Çözelti)	214.000	$Mg(OH)_2$
Applied Chemical Magnesias	-	30.000	$Mg(OH)_2$
IMC Kalium Ogden	Brine (Çözelti)	105.700	$MgCl_2.6H_2O$
Barcroft Co.	Deniz Suyu	50.000	$Mg(OH)_2$
Reilly Industries Inc.	Brine (Çözelti)	45.000	$MgCl_2.6H_2O$
Martin Marietta Magnesia Specialties	Brine (Çözelti)	275.000	Kalsine MgO Sinter MgO : 195.000 $Mg(OH)_2$
Rohm and Haas Co.	Brine (Çözelti)	10.000	Kalsine MgO $MgCO_3$, $Mg(OH)_2$
National Refractories & Minerals Corp.	Deniz suyu	165.000	Kalsine MgO : 30.000 Sinter MgO : 135.000 $Mg(OH)_2$
Premier Services Corp.	Manyezit	140.000	Kalsine MgO : 70.000 Sinter MgO : 70.000
Minco Inc.	-	3.500	Fused MgO
Muscle Shoals Minerals Inc.	-	6.500	Fused MgO
Universal America Inc.	-	6.000	Fused MgO
AVUSTURALYA			
Causmag Ore Co. Pty. Ltd.	Manyezit	18.000	Kalsine MgO
Queensland Magnesia Pty. Ltd. (QMAG)	Manyezit	150.000	Kalsine MgO Sinter MgO, Fused MgO
Commercial Minerals Ltd. Southern Australia Div.	Manyezit		Ham Manyezit
AVUSTURYA			
Styromagnesit Steirische Magnesitindustrie GmbH	Manyezit	35.000	Kalsine MgO
RHI AG	Manyezit	125.000	Kalsine MgO : 45.000 Sinter MgO : 80.000
Magnefin Magnesiaprodukte	-	17.000	$Mg(OH)_2$
GÜNEY AFRİKA			
Chamotte Holdings (Pty) Ltd.	Manyezit	3.000	Kalsine MgO
Venmag	Manyezit	3.600	Kalsine MgO

BREZİLYA

Magnesita S.A.	Talk, Manyezit	315.000	Kalsine MgO : 45.000 Sinter MgO : 270.000 Fused MgO : 12.000
IBAR-Nordeste S.A.	Manyezit	19.000	Kalsine MgO : 13.000 Sinter MgO : 6.000

ÇİN

China Metallurgical Import & Export Liaoning Magnesite Co.	Manyezit	200.000	Sinter MgO
Dashiqiao Guantun Magnesite Mine	Manyezit	130.000	Sinter MgO
Haicheng Dongxin Industrial Co.	Manyezit	50.000	Sinter MgO
Haicheng Houyin Magnesite Co.	Manyezit	600.000	Sinter MgO
Haicheng Pailou Magnesite Co.	-	150.000	Sinter MgO
Haicheng Xiyang Refractories Materials Corp.	-	340.000	Sinter MgO
Liaoning Magnesite and Refractories Corp. of China	Manyezit	220.000	Kalsine MgO : 200.000 Sinter MgO : 20.000
Liaoning Yinglian Magnesite Materials Co. Ltd.	Manyezit	25.000	Sinter MgO
Manchurian Seawater Works	Deniz suyu	10.000	Sinter MgO
Shandong Magnesite Mine	-	60.000	Sinter MgO
Yingkou Qinhua Magnesite Co.	-	350.000	Sinter MgO

FRANSA

Cie des Salins du Midi	Deniz suyu	30.000	Kalsine MgO

HİNDİSTAN

Almora Magnesite Ltd.	Manyezit	24.000	Sinter MgO
Burn Standart Co. Ltd.	Manyezit	36.000	Kalsine MgO : 5.000 Sinter MgO : 42.000
Dalmia Magnesite Corp.	Manyezit, Dunit	60.000	Sinter MgO
Himalayan Magnesite Ltd.	Manyezit	10.500	Sinter MgO
Khaitan Hostombe Spinels Ltd.	Manyezit	27.000	Sinter MgO
Magnesite & Minerals Ltd.	Manyezit	45.000	Sinter MgO
Mysore Minerals Ltd.	Manyezit	-	-
Pon Kumar Magnesite	Manyezit	7.500	Sinter MgO
Tamilnadu Magnesite Ltd.	Manyezit	50.000	Kalsine MgO : 20.000 Sinter MgO : 30.000
Tata Iron & Steel Co. Ltd	Manyezit	15.000	Sinter MgO

HOLLANDA

Nedmag Industries Minig and Manufacturing BV	Brine (Çözelti)	150.000	Sinter MgO

İSRAİL

Dead Sea Periclase Ltd.	Brine (Çözelti)	10.000 60.000 13.000	Kalsine MgO Sinter MgO Fused MgO

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

İRAN

Iranian Refractories Procurement and Production Co.	Manyezit	30.000	Sinter MgO

İRLANDA

Premier Periclase Ltd	Deniz suyu	90.000	Kalsine MgO Sinter MgO

İNGİLTERE

Britmag Ltd. (eski adı : Redland Magnesia)	Denzi suyu	150.000	Kalsine MgO : 70.000 Sinter MgO : 80.000
Electro Furnace Products Ltd.	-	15.500	Fused MgO
TSL Group PLC	Brine	15.000	Fused MgO

İSPANYA

Magnesitas de Rubian SA	Manyezit	80.000	Kalsine MgO
Magnesitas Navarras SA	Manyezit	135.000	Kalsine MgO : 75.000 Sinter MgO : 60.000

İTALYA

Sardamag SpA	Deniz suyu	75.00	Kalsine MgO : 5.000 Sinter MgO : 70.000
Nuova Sardamag Srl	Deniz suyu	60.000	Sinter MgO
Eraclit Venier SpA	Manyezit	25.000	Kalsine MgO

JAPONYA

Asahi Glass Co. Ltd	Deniz suyu	30.000	Kalsine MgO : 15.000 Sinter MgO : 15.000
Shin Nihon Chemical Industry Ltd.	Deniz suyu	100.000	Sinter MgO 1995'de KAPANDI
Ube Chemical Industries Co. Ltd	Deniz suyu	300.000	Kalsine MgO : 50.000 Sinter MgO : 250.000 $Mg(OH)_2$
Tateho Dead Sea Fused Magnesia	Deniz suyu	12.000	Fused MgO

KANADA

Baymag Plant	Manyezit	100.000	Kalsine MgO : 100.000 Fused MgO : 15.000

KENYA

Mineral Mining Corp. Ltd	Manyezit	170.000	

KUZEY KORE

Korean Magnesite Works	Manyezit	500.000	Kalsine MgO Sinter MgO

GÜNEY KORE

Sam Hwa Chemical Co	Deniz suyu	500.000	Sinter MgO Fused MgO : 7.200

MEKSİKA

Quimica del Mar SA de CV	Deniz suyu	75.000	Kalsine MgO : 5.000 Sinter MgO : 70.000
Quimica del Rey SA de CV	Brine (Çözelti)	110.000	Kalsine MgO : 15.000 Sinter MgO : 95.000

NEPAL

Nepal Orind Magnesite Ltd	Manyezit	50.000	Sinter MgO

NORVEÇ

Norsk Hydro A/S	Deniz suyu	25.000	Kalsine MgO Mg METALİ

PAKİSTAN

Pakistan Industrial Development Corp	Manyezit		

POLONYA

Government plant	Manyezit	10.000	Sinter MgO

RUSYA

Magnatech Slovakia S.A.	Manyezit	30.000 25.000	Kalsine MgO Sinter MgO
JSC Kombinat Magnezit	Manyezit	2.500.000	Kalsine MgO : 100.000 Sinter MgO : 2.400.000 Fused MgO : 24.000
Bogdanovichsky Refractory Production Amalgamation	Burisit	272.000	Sinter MgO
SMZ AS Jelsava	Manyezit	350.000	Sinter MgO
SMZ AS Lovinobana	-		Sinter MgO
Slovamag AS	-	90.000	Sinter MgO

TÜRKİYE

Kümaş	Manyezit	150.000	Sinter MgO
Konya Krom Manyezit İşlt.	Manyezit	45.000	Sinter MgO
Calmag (eski adı:Comag)	Manyezit	50.000	Kalsine MgO
Magnesit A.Ş.	Manyezit	120.000	Sinter MgO

UKRAYNA

Nikitovsky Dolomite Works	Burisit	120.000	Sinter MgO
Sivash Magnesia Works	Deniz suyu	100.000	Kalsine MgO : 20.000 Sinter MgO : 80.000

YUNANİSTAN

Grecian Magnesite S.A	Manyezit	200.000	Kalsine MgO : 120.000 Sinter MgO : 80.000
Viomang S.A (Fimisco)	Manyezit		

ZİMBABYA

Gatooma Magnesite (Pvt) Ltd	Manyezit	20.000	Ham Manyezit

4. MAGNEZYUM BİLEŞİKLERİNİN KULLANIM ALANLARI

4.1 Manyezit

Endüstriyel : Refrakter malzeme üretiminde, seramik malzeme üretiminde ve kozmetik (talk pudrası ve yüz pudrası, sabun ve nem dengeleyici).

4.2 Kalsine Magnezya

Endüstriyel : Magnezyum kimyasalları üretiminde, yağlamayı artırıcı yağ içerisine katkı maddesi olarak, batarya (akü) hücreleri ayırmada, sondaj çamurunda, elektrik jeneratörlerinde, asfalt üretiminde, refrakter malzeme üretiminde, seramik malzeme üretiminde, sorel çimento üretiminde, genel maksatlı nötralizasyon vasıtası olarak, kağıt üretiminde, şeker rafinasyonunda, çelik ergitmede, çatlak kapatmada, cam üretiminde, ağır metallerin uzaklaştırılmasında, aşındırıcılarda (öğütme taşları yapımında) asit nötralizasyonunda, yağ katkı maddesi, böcek zehiri üretiminde, plastiklerde ve trafo (transformatör) çeliğinde.

Bağlayıcılar : Deri tabaklamada, yapıştırıcılarda, seramiklerde ve sorel çimento üretiminde.

Magnezyum kaynağı olarak : Hayvan yemi, vitamin üretiminde, diğer kimyasallar üretiminde, gübre üretiminde ve artık su arıtmada (www.magnesiumoxide.com, 2001).

4.3 Sinter Magnezya / Periklaz

Endüstriyel : Refrakter malzeme üretiminde ve seramik malzeme üretiminde.

4.4 Ergitilmiş (Fused) Magnezya

Endüstriyel : Refrakter malzeme üretiminde özelliklede çelik endüstrisi için mag-karbon tuğla üretiminde.

4.5 Magnezyum hidroksit / Brusit

Endüstriyel : Polimerlerin üretiminde, kağıt üretiminde, lastik, kauçuk üretiminde, plastiklerin üretiminde, yazı mürekkepleri üretiminde, gübre üretimlerinde, kozmetik (bebek pudrası, talk pudrası), dişçilik (diş çimentosu) ve izolasyon sanayiinde.

4.6 Magnezyum Sülfat / Epsom Tuzu

Endüstriyel : Magnezyum bileşikleri üretiminde, kimya ve ilaç sanayiinde.

4.7 Magnezyum Klorür

Endüstriyel : Magnezyum metali üretimde ve magnezyum bileşikleri üretiminde.

Toz kontrolü : Orman yol bakımı, madencilik endüstrisinde, yağ/gaz endüstrisinde, asfalt üretiminde, taş ocaklarında, yapı (inşaat) endüstrisi alanında, kamyon terminallerinde, parklarda, kamp yerlerinde, hava alanlarında ve büyük yığın stoklarda.

Buzlanmaya karşı : Karayollarının bakım onarımında, hava alanı pisti bakım onarımında ve belediye yolları bakım onarımında.

Bağlayıcılar : Aşındırıcılarda, yapıştırıcılarda, seramiklerde ve magnezyum oksiklorür çimentolarda (sorel çimentolarda),

Denizcilik : Sentetik deniz tuzu ve sentetik sünger üretimi.

Kimyasal kurutma : Hava kurutma malzemeleri.

Magnezyum kaynağı : Hayvan yiyeceklerine eklenerek, gübrelerde, diğer kimyasalların üretiminde, şekerpancarı işlemede ve artık suları temizlemede.

Klorür kaynağı : Gübrelerde ve diğer kimyasalların üretiminde.

Katalizör : Polimerler, reçineler ve tekstillerde.

Yanmayı geciktiriciler : Malzeme kaplamada, çabuk yanmayan malzeme üretiminde ve oto lastik dış kaplamada.

4.8 Magnezyum Metali

Endüstriyel : Magnezyum metali alaşımları üretiminde ve fotoğrafçılıkta (parlak ışık üretiminde) flaş olarak kullanılmaktadır.

Dünyada magnezyumun en büyük tüketicisi volkswagen otomobil firmasıdır. Her bir volkswagen otomobilde yaklaşık 19 kg metalik magnezyum, alaşım elementi olarak kullanılır. Yakın gelecekte, her araçta yaklaşık 50 kg magnezyum kullanılabileceği beklenmektedir. Magnezyum aynı zamanda uçak endüstrisinin vazgeçilmez elementidir. Her bir uçak, ağırlığının yaklaşık olarak %20-30'u metalik magnezyumdan oluşmaktadır.

Volkswagen firması halihazırda ürettiği otomobillerinin, kavrama yuvaları, dişli kutusu kasaları, tork dönüştürücüler, otomatik transmisyon kutuları, dört çekerli araçlarda transfer kutularında, magnezyumdan yapılmış alaşımları kullanmaktadır. Böylece otomobillerin ağırlıklarını %40'a kadar azaltmaktadır.

Ford, General Motors, Chrysler ve Mercedes firmalarının da magnezyum alaşımlı metalleri kullanma çalışmaları sürmektedir. (www.thundersword.com, 2001).

5. MAGNEZYUM BİLEŞİKLERİ ÜRETİMİNİN TEMEL METOTLARI

Bu bölümde, dünyada bilinen ve ulaşabildiğimiz kaynaklara göre, magnezyum bileşikleri üretimleri temel metotları hakkında genel bilgi verilmiştir. Verilen bilgiler, makalelerin çevirisi, derleme ve sentez şeklindedir. Burada amaç, çalışmalarımıza ışık tutabilecek, yöntem veya yöntemleri tespit etmektir. Buna göre, magnezyum bileşikleri üretimi konusunda uygulanan yöntemler şunlardır ;

1 - Dow Prosesi (Deniz Suyundan Magnezyum Bileşikleri Üretimi)
2 - Silikotermik Proses (Dolomit Cevherinden Magnezyum Metali Üretimi)
3 - Kalsiyum Klorür Liçi (Sulmag Prosesi)
4 - Klor Gazı Liçi
5 - Karbondioksit Gazı Liçi
6 - Amonyum Klorür Liçi
7 - Hidroklorik Asit Liçi
8 - Sülfürik Asit Liçi

5.1 Dow Prosesi (Deniz Suyundan Magnezyum Bileşikleri Üretimi)

Yabancı maddelerden arındırılarak (deniz canlıları v.s.) tanklara alınan deniz suyuna kireç sütü ilave edilerek magnezyumun, magnezyum hidroksit şeklinde çökmesi sağlanır. Elde edilen süspansiyon fazla suyunun uzaklaştırılması için koyulaştırıcılara, daha sonra filtre tesisine gönderilir. Filtre tesisinin yakınındaki tanklara alınan filtre pastaları spiral bir konveyör yardımıyla klorlaştırma ünitesine gider. Burada %10 oranında HCl ile çalkalanan magnezyum hidroksit, asidin etkisiyle zayıf klorür çözeltisi haline dönüşür. Bu kademede karbonatlar CO_2 vererek parçalanırlar ve sülfürik asit ilavesiyle SO_4^{-2} konsantrasyonu artırılarak daha sonraki kademelerde, kalsiyum, kalsiyum sülfat halinde çöktürülmesi sağlanır (Emrullahoğlu, 1984).

İlk buharlaştırma kademesinden sonra elde edilen magnezyum klorür sıvısının ısısı 50°C'ye düşürülür. Daha sonra sodyum ve kalsiyum sülfat kristallerinin oluşturulması için dinlendirme tanklarına alınır. Filtre işleminden sonra elde edilen magnezyum klorür sıvısı içersinde çözünürlükleri nedeniyle bir miktar sodyum klorür ve kalsiyum sülfat kalır. Bunların miktarı elektroliz için müsaade edilen sınırların altındadır.

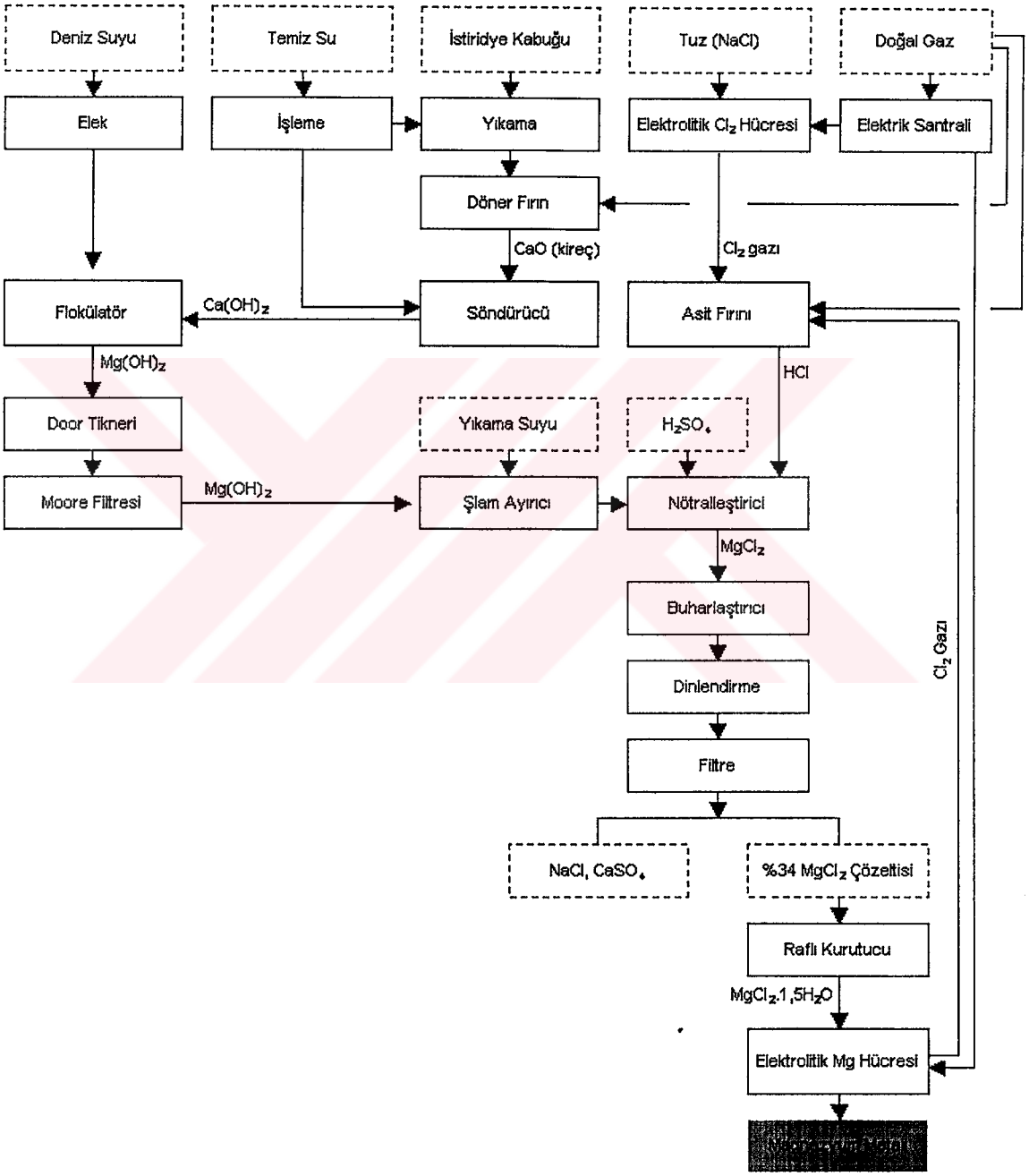
Son bir buharlaştırma kademesinden sonra sıvı %50-51 magnezyum klorür konsantrasyonuna ulaşır. Bundan sonraki kalan suyun uzaklaştırılması sırasında magnezyum klorürün magnezyum hidroksiklorür ve hidroklorik aside parçalanması nedeniyle güçlüklerle karşılaşılır.

%50'lik magnezyum klorür sıvısı yatay döner fırınlarda 170°C'de $MgCl_2.6H_2O$ şeklinde çöktürülür. Bunlar $MgCl_2.1,5H_2O$ şekline dönüştürülmek için Herreshoff fırınına benzeyen raflı kurutucularda kurutulur. Raflı kurutucular silindir şeklinde ve çelik cidarlı olup açıklıkları eşit olan 12 tane rafı vardır. Rafların üzerinde tarakları bulunur. Gövde 1 devir/dakika hızla döner. Üstteki ilk on raf doğal gaz ile çalışan bir sıcak hava sirkülasyon sistemli olup 243-300°C'de çalışırlar. Alttaki iki raf ise 450°C'de çalıştırılır. Yukarıdaki on raftan çıkan ürünün %90'ı karıştırıcıya geri gönderilir, ancak %10'u son iki rafa gönderilir (Emrullahoğlu, 1984).

Raflı kurutucunun en altından beyaz taneli katılar akar. $MgCl_2.1,5H_2O$ kompozisyonundaki bu malzeme ya depoya veya doğrudan elektroliz hücrelerine beslenir.

Bu granüller özel elektroliz selüllerine konularak eritilir. Eriyik içerisine batırılan grafit çubuğu anot, selülün dış çelik kabı ise katot'u oluşturur. Her selül 6-7 volt ve 100 amper'lik bir akım ile çalışır. Normal şartlarda randıman % 75-80, enerji sarfiyatı ise metalik magnezyumda kilo başına 18-19 kilovat-saat civarındadır. Katot'ta ayrışan metalik magnezyum, hafif olduğu için eriyiğin yüzeyinde toplanır ve buradan pik kaplara alınıp soğutulur. Amerikan standartlarına göre (ASTM) elde edilen metalik magnezyum oranı en az % 99,8 olmalı ve diğer elementler ; bakır : % 0,02, kurşun : % 0,01, mangan : % 0,15, nikel : % 0,001, kalay : % 0,01, değerlerini aşmamalıdır. Bu

yöntem, yüksek teknoloji ve geniş elektrik sarfiyatı gerektirmekle birlikte bir çok ülkede metalik magnezyum üretiminde kullanılmaktadır (Sanıgök, 1987). Dow prosesi, magnezyum bileşikleri üretimi akım şeması Şekil 18.'de verilmiştir.

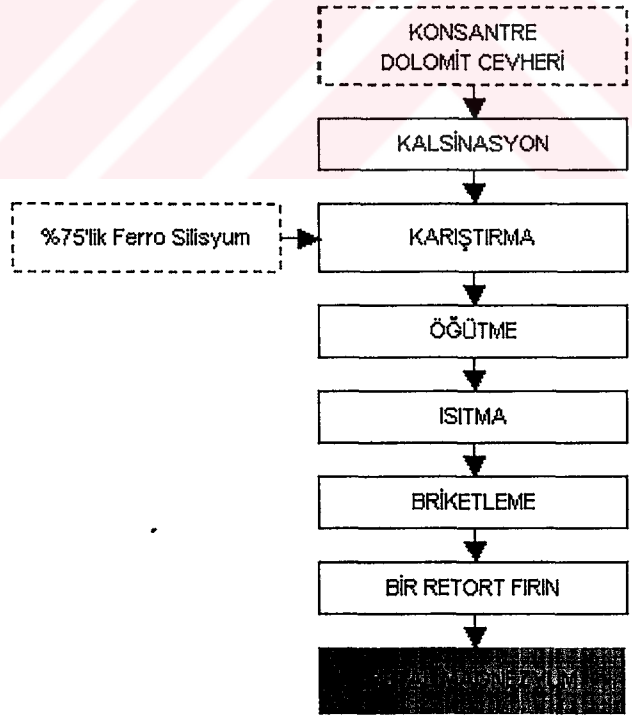


Şekil 18. Dow Prosesi, deniz suyundan magnezyum bileşikleri üretimi akım şeması (Emrullahoğlu, 1984).

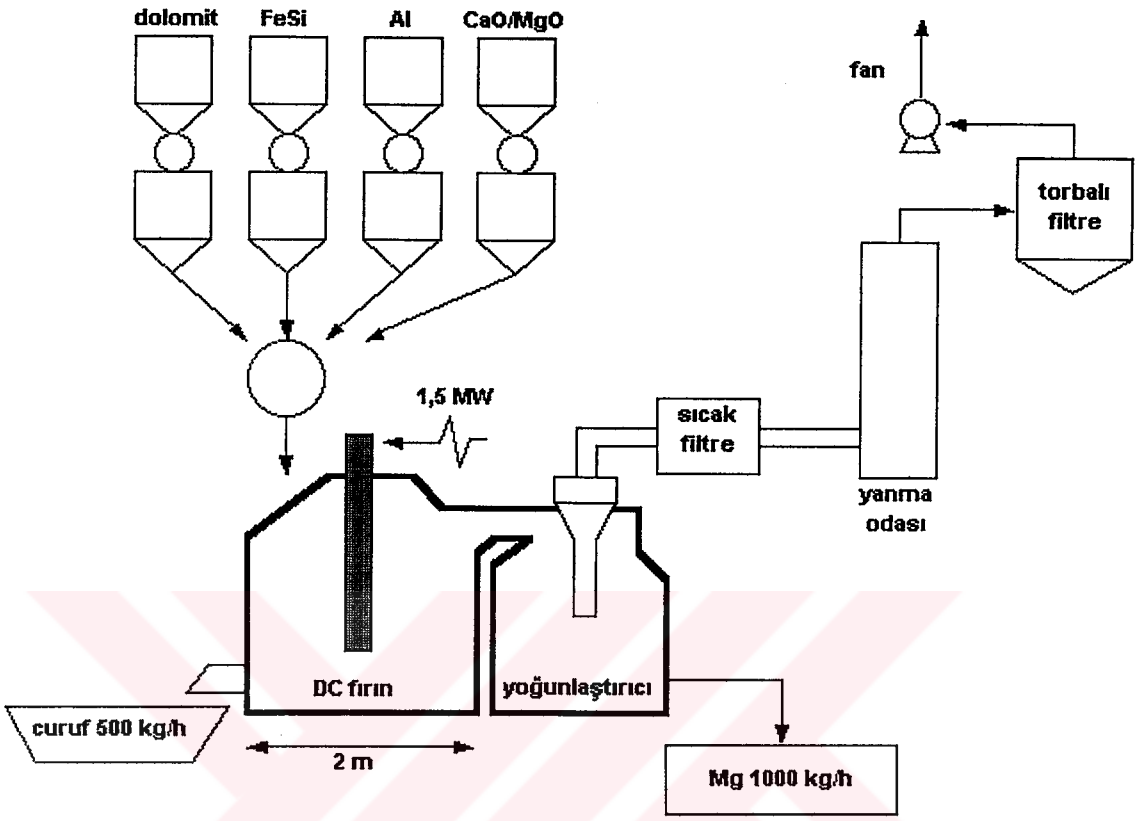
5.2 Silikotermik Proses (Dolomit Cevherinden Magnezyum Metali Üretimi)

Silikotermik Prosese göre üretim iki safhada gerçekleştirilir. Birinci safhada kalsine edilmiş dolomit ile % 75'lik ferro-silikon karıştırılır, öğütülür, ısıtılır ve briketlenir. İkinci safhada, bu briketler vakumda çalışan bir retort fırına şarj edilir. Burada kalsine dolomitin magnezyum oksidi, silisyum tarafından redüklenir ve açığa magnezyum çıkar. Bir yoğunlaştırıcı ile % 99.98 Mg ihtiva eden kristaller tekrar eritilip kalıplara dökülür ve pazarlanır. Silikotermik Proses ile "Dow Prosesi"ne göre daha saf magnezyum metali elde edilmekle fakat maliyeti Dow Prosesine göre daha fazla olmaktadır.

Şekil 19 ve 20.'de Silikotermik Proses, magnezyum metali üretimi akım şeması verilmiştir.



Şekil 19. Silikotermik Proses, magnezyum metali üretimi akım şeması (Erdoğan ve Yıldız, 1995: Sanıgök, 1987).

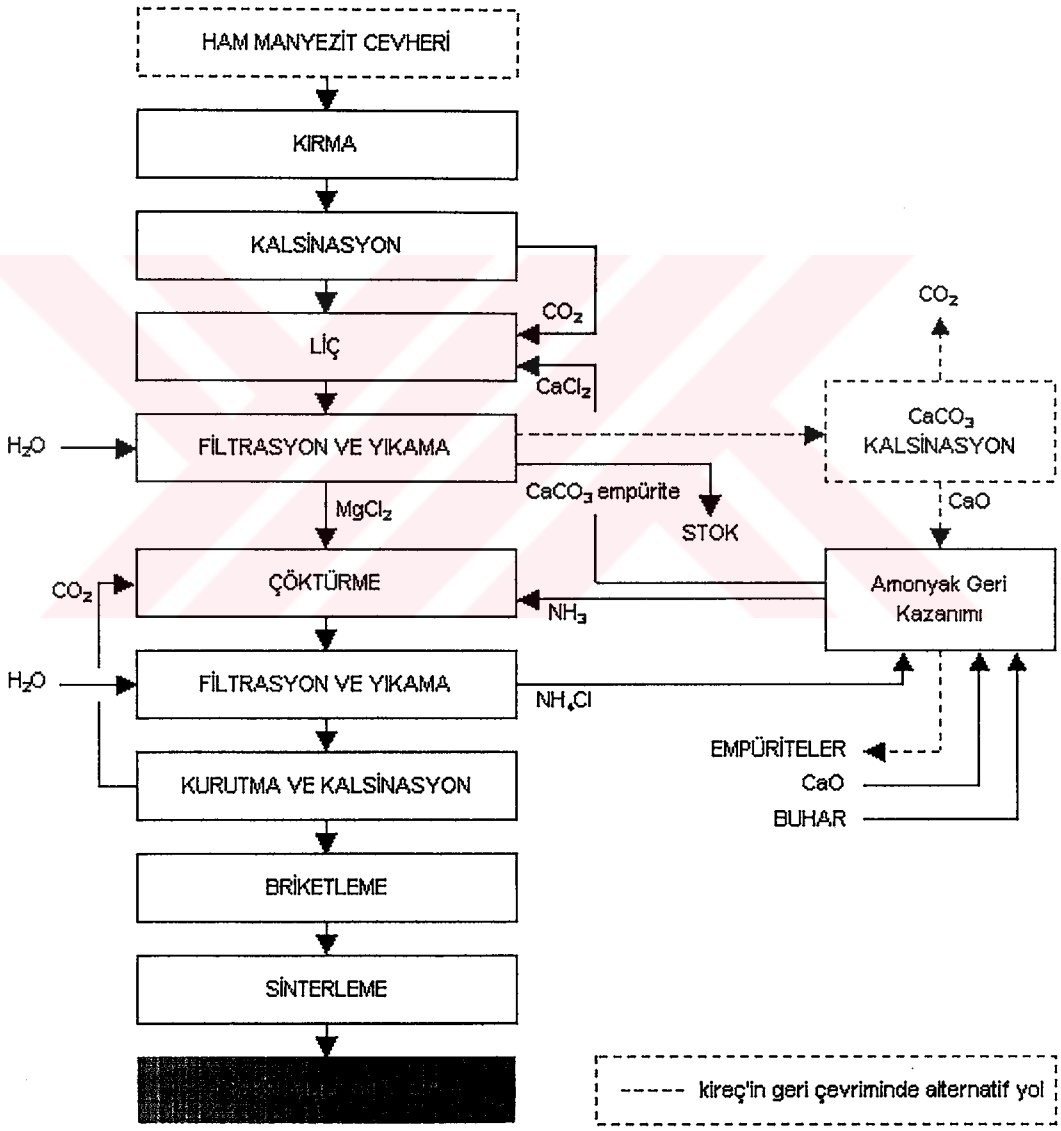


Şekil 20. Silikotermik Proses, magnezyum metali üretimi akım şeması (www.mintek.ac.za/pyromet/MgThermal/MgThermal.htm, 2002).

5.3 Kalsiyum Klorür Liçi (Sulmag Prosesi)

Şekil 21.'de Sulmag Prosesinin temel akış diyagramı gösterilmiştir. Prosese göre, kalsine edilmiş cevher, kalsiyum klorür çözeltisine eklenir, hidratasyon oluşur. Çözeltide $Mg(OH)_2$ nin bulunması pülpün viskozitesini artırır. Viskozite artışı, liçi engeller ve CO_2 kaybına neden olur. Yani gaz çözeltiden etkilenmeden geçer. Bu problemi tesirsiz hale getirmek için cevher, liç zamanının üzerindeki bir zamanda eklenir. Bu şekilde $Mg(OH)_2$ konsantrasyonu istenen bir seviyede tutulabilir. Fakat, bu seviyenin üzerine çıkılırsa liç hızı yavaşlamaktadır.

MgO'in hidratasyonu ve liçi ekzotermik bir reaksiyondur ve sırasıyla 9,7 ile 22,5 kcal/mol enerji açığa çıkar (Teker, 1994). Bu ısı çözeltiden, vakumla dışarı atılan gazların reaktörden taşınan suyun buharlaşmasıyla ayrılır. Bu gaz, su buharıyla doygundur ve su buharı içeriği sıcaklıkla üssel olarak artar. Bu hareket otomatik sıcaklık kontrolü gibidir. Uygulamada sıcaklık, ilk sıcaklık ne olursa olsun 75-85 °C civarındadır.



Şekil 21. Sulmag Prosesi, sinter magnezya üretimi akım şeması (Teker, 1994).

Liç hızı, basınç, karıştırma, sıcaklık gibi parametrelere bağlıdır. Basınç, karıştırma ve sıcaklık artışı, çözünme hızını artırır dolayısıyla çözünme süresini azaltır (Teker, 1994).

Bütün $CaCl_2$, kalsiyum karbonatla reaksiyona girdiğinde çözünme işlemi tamamlanır. $MgCl_2$ çözme sıvısının, $CaCl_2$ içermediğinden emin olmak için cevher ağırlığını $CaCl_2$ ağırlığıyla karşılaştırmak gerekir. Bu şekilde saf $MgCl_2$ çözme sıvısı kazanılır ve daha fazla cevher kaybına engel olunur. Cevherden cevhere liç edilebilir. MgO oranı değişebilmekte ve aynı zamanda kalsiyumdan etkilenmektedir. Liç sonuçlarını kestirmek mümkün değildir. Test mutlaka yapılmalıdır. Çok iyi kalsine edilmiş cevherler de liç hızı %85 ile %95 arasında değişir (Teker, 1994).

Liç işlemi bittikten sonra, pülp cevher artıkları ve kalsiyum karbonattan ayrılması için filtrelere pompalanır. Çökelen kalsiyum karbonat çok ince taneli formda olduğundan vakum filtrasyonuna uygun değildir ve filtreye basınç uygulanması gereklidir. Filtre pres hücresi yıkama kanallarıyla donatılmıştır. Filtre keki oluştuktan sonra liç sıvısı artık yıkama suyuyla yer değiştirir. Bu şekilde liç sıvısı kazanımı maksimum yapılır.

Kalsine cevherin $CaCl_2$ ve CO_2 ile liçi, $MgCl_2$ ve çökelmiş $CaCO_3$ içeren bir liç sıvısı meydana getirir. Liç reaksiyonu aşağıdaki gibi özetlenebilir.

$$MgO_{(k)} + CaCl_{2(ç)} + CO_{2(g)} \rightarrow MgCl_{2(ç)} + CaCO_{3(k)} \qquad (5.2.)$$

Liç reaktiflerinin seçimliliği, çok saf magnezyum klorür çözeltisi elde edilmesini sağlar. Liç reaktiflerinin her ikisi de proseste üretildiğinden, dışarıdan kaynak temini gerektirmez. Kalsiyum klorür çözeltisi amonyak geri kazanım biriminden yan ürün olarak, CO_2 ise manyezit kalsinasyon baca gazından sağlanır.

Liç reaksiyonları ayrı zaman aralıklarında çalışan çoklu reaktörlerle kesikli-adımlarla gerçekleştirilir. Bu şekilde cevher besleme ve ürün akışında aşağı yukarı

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

süreklilik sağlanabilir. Kalsine cevher, içine baca gazı püskürtülen kalsiyum klorür çözeltisine boşaltılır. Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için, gazın homojen dağılması ve süspansiyonda katıların kuvvetli şekilde karıştırılır tutulması gerekir. Uygulamada, çok adım impulslu ters akım mikserler, bu iş için oldukça uygun olduğu saptanmıştır.

Büyük bir kısmı $CaCO_3$ den oluşan filtre keki ya amonyak geri kazanım biriminde devri daim için CaO'te kalsine edilir yada yığın olarak depolanır. Liç sıvısı çökelme bölümüne pompayla basılır.

Magnezyum klorür liç sıvısından ($MgCl_{2(ç)}$), $MgO_{(k)}$ eldesinde iki temel yöntem vardır. Birinci yöntem, liç sıvısından $MgO_{(k)}$ ve $HCl_{(g)}$'in Aman Prosesi termal bozunma yöntemiyle elde edilmesidir. Bu yöntem, endüstride kullanılır fakat yüksek enerji harcaması ve çok korozif koşullar başlıca bu yöntemin dezavantajlarıdır. Diğer yöntem, $MgO_{(k)}$'in, liç sıvısından ($MgCl_{2(ç)}$), bir magnezyum bileşiği şeklinde çöktürülmesidir. Bu yöntemin başarılı olabilmesi için, magnezyum bileşiklerinin aşağıdaki kriterleri sağlaması gerekir.

1 - Çökeltinin ana sıvıdan ayrılması için iyi filtrasyon özellikleri,
2 - Briketlemenin yapılabilmesi ve dolayısıyla MgO'in aktif olabilmesinin sağlanması için düşük kalsinasyon sıcaklığı.

5.4 Klor Gazı Liçi

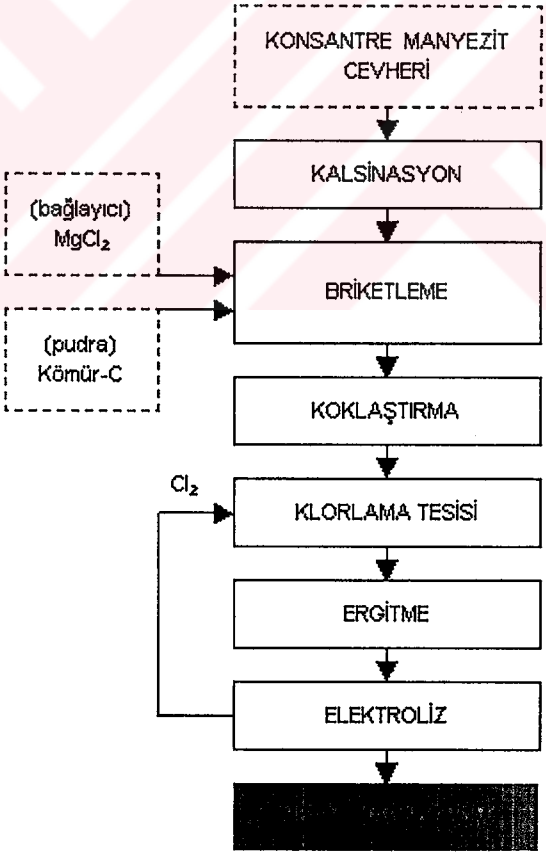
Öğütülmüş konsantre manyezit cevheri, içerdiği CO_2'yi sistemden uzaklaştırmak amacıyla 500°C civarında kalsine edilir. Kalsine magnezyum oksite, bağlayıcı olarak katılan magnezyum klorür ve ince öğütülmüş kömür tozu ile birlikte briketlenir. Briketler döner fırınlarda koklaştırma işlemine tabii tutulur. Koklar, klorlama tesisine gönderilir. Klorlama tesisleri; 850°C sıcaklığa kadar elektrikle ısıtılan, refrakter astarlı, yüksek çelik kulelerden ibarettir. Elektroliz hücrelerinden gelen klor gazı magnezyum

oksitle aşağıdaki reaksiyon denklemine göre reaksiyona geçerek magnezyum klor teşekkül eder.

$$MgCO_{3(k)} \xrightarrow{ısı} MgO_{(k)} + CO_{2(g)} \qquad (5.3.)$$

$$MgO_{(k)} + Cl_{2(g)} + C_{(k)} \rightarrow MgCl_{2(ç)} + CO_{(g)} \qquad (5.4.)$$

Ergimiş magnezyum klorür, reaksiyon odasının alt kısmında birikir ve belirli zamanlarda sistemden dışarı alınarak elektroliz hücrelerine gönderilir (Emrullahoğlu, 1984). Elektroliz işleminden sonra magnezyum metali üretilir. Üretim prosesi, Şekil 22.'de akım şeması olarak verilmiştir.



Şekil 22. Magnezyum metali üretimi akım şeması (Emrullahoğlu, 1984).

5.5 Karbondioksit Gazı Liçi

Magnezyum bileşikleri üretimi için temel kaynak manyezit cevheridir. Doğal manyezit, ürün kalitesini etkileyen, silika, demir ve kalsiyum gibi safsızlıklar içerir. Üstelik bu safsızlıklar cevherden zor uzaklaştırılır. Safsızlıkları cevherden uzaklaştırmak için bazı fiziksel ve kimyasal metotlar kullanılır. Triyaj, ağır ortam ayırması ve manyetik ayırma fiziksel, flotasyon ise çok bilinen fiziko kimyasal metotlardır. Fakat bu metotlar, bütün doğal manyezit cevherlerinde başarılı bir şekilde uygulanamazlar. Özellikle bu safsızlıklar cevherin kristal yapısına kuvvetli bir şekilde bağlı iseler. Bu durumlarda genellikle kimyasal metotlardan faydalanma tercih edilir. Kimyasal metot, doğal manyezit cevherini, HCl, HNO_3 yada H_2SO_4 gibi kimyasallar ile direkt olarak liç etmektir. Bu durumda, bu kimyasalların tüketimi yüksektir ve bazı safsızlıklar, özellikle demir, liç solüsyonuna geçer. Bu nedenle, Mg çözeltiye alınabildiği ve uygun diğer maddelerle ayrılabileceği zaman, selektif liç prosesleri manyeziti saflaştırmak için daha uygun olabilir (Erşahan ve Sevim, 1994).

Magnezyumun seçimli liçinde, önce cevher kalsine edilir. Kostik kalsine magnezya, yüksek reaktivite ve porozite gibi bazı olumlu fiziksel özelliklere sahip olduğu için daha zayıf reaktifler tarafından kolaylıkla liç edilebilir. Bu sebepten dolayı, kalsinasyon ve kalsinasyon şartları bir kalsinasyon-liç prosesi tarafından manyezitin saflaştırılması için önemlidir.

Şimdilerde, katıların kalsinasyonu için kullanılan iki kalsinasyon metodu vardır. Birincisi, geleneksel sabit yataklı yani **yavaş** kalsinasyon, ikincisi flaş (şok) yani **hızlı** kalsinasyon. Son yıllarda, demleme kalsinasyon (soak calcination) olarak da bilinen yavaş kalsinasyon, pek çok amaçlar için geniş kullanım alanına sahiptir (Erşahan, Ekmekyapar ve Sevim, 1994). Yavaş kalsinasyonda, ısıtma hızı düşüktür. Genellikle 1-10 °C/dak olacak şekilde düzenlenir ve çeşitli parçaların sıcaklıkta kalma zamanı aralığı dakikalar hatta saatler olabilir. Bunun karşısında, şok kalsinasyon prosesinde, bir katı (genellikle ince ince bölünmüş şekildedir) hızlı ısıtılır, kısa bir süre bu ısıda tutulur

ondan sonra hızlı soğutulur. Tanelerin kalış süresi, milisaniyeden saniyeye kadar çeşitlidir ve ısıtma hızı $10^3 - 10^5$ °C/sn olarak düzenlenir (Bridson, Davies ve Harrison, 1985).

Katıların şok yöntemle kalsine edilmesinde bazı avantajlar vardır. Şok kalsinasyonda, kalsine edilmiş malzemenin yapısında bazı olumlu fiziksel ve kimyasal dönüşümler meydana gelir. Bu dönüşümler, geleneksel sabit yataklı yavaş kalsinasyon yönteminde mümkün olmayabilir (Bridson, Davies ve Harrison, 1985).

Liç deneylerinde kullanılan kalsine magnezya, şok kalsinasyon deneylerinden sağlanır.

Liçden önce damıtılmış su CO_2 ile doyuruldu ve CO_2 liç boyunca reaktöre düzenli ve sürekli bir şekilde beslendi. CO_2 ile doyurulmuş suyun pH'ı, 20°C'de 4,0 olarak ölçüldü. Sulu çamurun pH'ı, liç sıcaklığı 20°C'de, 4,0 ile 6,8 arasında ölçüldü. Sonuç pH değeri 6,8 dir. Suda CO_2'nin çözünebilirliği, sıcaklık ile değişir. Açıktır ki bu pH değerleri, farklı liç sıcaklık değerlerinde değişebilecektir. CO_2 ile kalsine magnezyanın çözünmesi, aşağıdaki adımları içerir.

$$2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(s)} \leftrightarrow 2H_2CO_{3(ç)} \qquad (5.5.)$$

$$2H_2CO_{3(ç)} \leftrightarrow 2H^+_{(ç)} + 2HCO^-_{3(ç)} \qquad (5.6.)$$

$$MgO_{(k)} + 2H^+_{(ç)} \rightarrow Mg^{2+}_{(ç)} + H_2O_{(s)} \qquad (5.7.)$$

Toplam liç reaksiyonu :

$$MgO_{(k)} + 2CO_{2(g)} + H_2O_{(s)} \rightarrow Mg^{2+}_{(ç)} + 2HCO^-_{3(ç)} \qquad (5.8.)$$

CO_2 ile magnezya'nın liçi, 11 ile 40°C aralıkta liç sıcaklığına duyarlıdır. Tane boyu, katı/sıvı oranı, liç süresi de magnezyumun çözünmesinde etkilidir. Çözünme, canlandırma hızı ile bir miktar artar.

$Mg(HCO_3)_2$ çözeltisi, bu çalışmada son (nihai) ürün olarak elde edilir. Sonraki aşama için, $Mg(HCO_3)_2$ çözeltisinin işleme şartlarına bağlı olarak farklı $MgCO_3$ bileşikleri elde edilebilir. Örneğin, eğer bu çözelti hava içinde tutulursa yani havalandırılırsa, $MgCO_3.3H_2O$ olarak çökelir (Sheila and Khangaonkar, 1989).

5.6 Amonyum Klorür Liçi

Bir amonyum klorür çözeltisi, katı magnezyum oksite ilave edildiği zaman, magnezyum klorür, amonyak ve su ürün olarak şekillenir (Reaschman, 2000).

Aşağıdaki eşitliğe göre, amonyum klorür ile kalsine magnezyanın reaksiyonu, amonyağın geri kazanımında ve magnezyumun üretiminde önemli rol oynayabilir. Mekanizmanın iyi anlaşılması için, liç reaktörünün etkili bir şekilde işletilmesi kadar, liç reaktörünün dizayn edilmesi de önemlidir.

$$MgO_{(k)} + 2NH_4Cl_{(ç)} \rightarrow MgCl_{2(ç)} + 2NH_{3(g)} + H_2O_{(s)} \qquad (5.9.)$$

Yapılan çalışmalarda, reaksiyonun oranı, prosesin kendisinin reaksiyon şartları kadar katının hazırlanmasına da kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu gözlendi ve mekanizma hakkında farklı sonuçlara varıldı (Reaschman, 2000).

Genellikle, kalsine doğal manyezit, gözenekli çok fazlı bir katıdır ve onun poroziteli ve heterojenliği, kullanılan geleneksel katı-sıvı reaksiyonlarının mekanik matematiksel modellerinin kullanımını oldukça zorlaştırabilir.

5.7 Hidroklorik Asit Liçi

Manyezit cevherini hidroklorik asit ile liç edip magnezyum bileşikleri üretimi yapan kuruluşlara ulaşılamadı. Teknik olarak manyezit cevherinin, hidroklorik asiti ile liç mekanizması aşağıdaki gibidir.

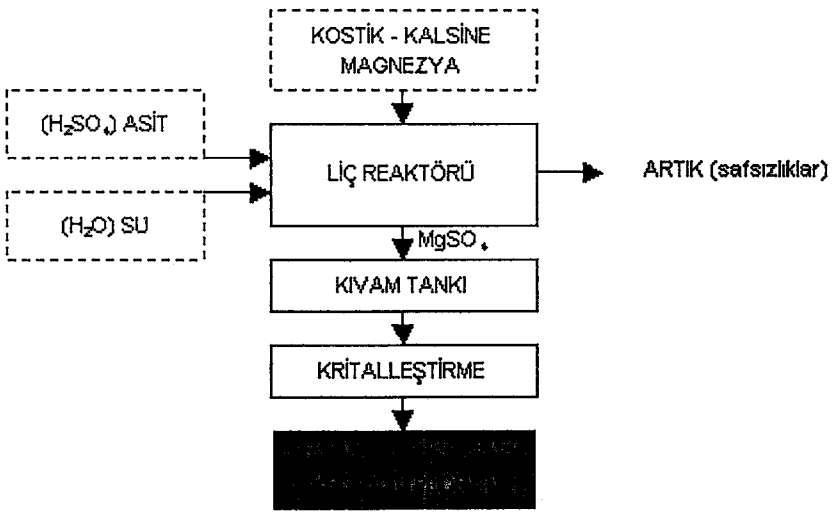
$$MgCO_{3(k)} + 2HCl_{(ç)} \rightarrow MgCl_{2(ç)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(s)} \qquad (5.10.)$$

5.8 Sülfürik Asit Liçi

Magnezyum sülfat üretimi, aşağıdaki tepkime denklemine göre gerçekleşir. Buna göre; kalsine magnezya ile sülfürik asidin reaksiyonu sonucunda, magnezyum sülfat ve su ürünleri oluşur.

$$MgO_{(k)} + H_2SO_{4(ç)} \rightarrow MgSO_{4(ç)} + H_2O_{(s)} \qquad (5.11.)$$

Magnezyum sülfat üretiminde, reaksiyon süresi, sıcaklık, cevher tane boyutu ve asidin molaritesi etkilidir. Şekil 23.'de tipik bir magnezyum sülfat üretim tesisinin akım şeması verilmiştir. Üretilen kristal magnezyum sülfat, uygun sıcaklıklarda ısıtılırsa yüksek saflıkta kalsine magnezya ve sinter magnezya üretimleri mümkündür. Ancak bu yöntemle üretilen ürünlerin ekonomik analizleri önemli olmaktadır.



Şekil 23. Magnezyum sülfat üretimi akım şeması (Erdoğan, 2001).

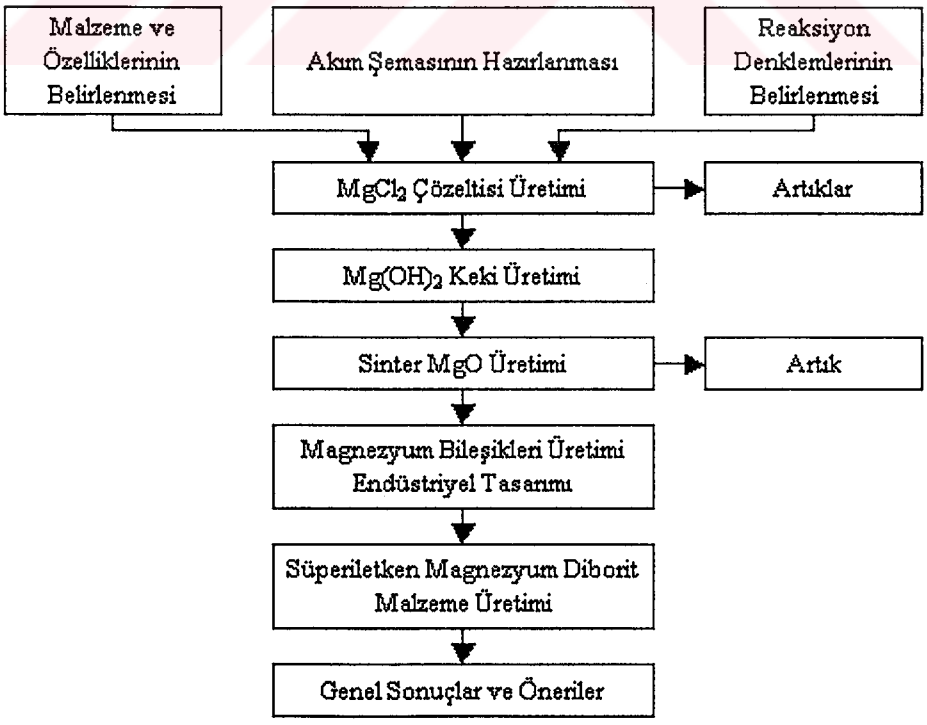
6. MAGNEZYUM BİLEŞİKLERİ ÜRETİMİ

6.1 Deney Hazırlık Çalışmaları

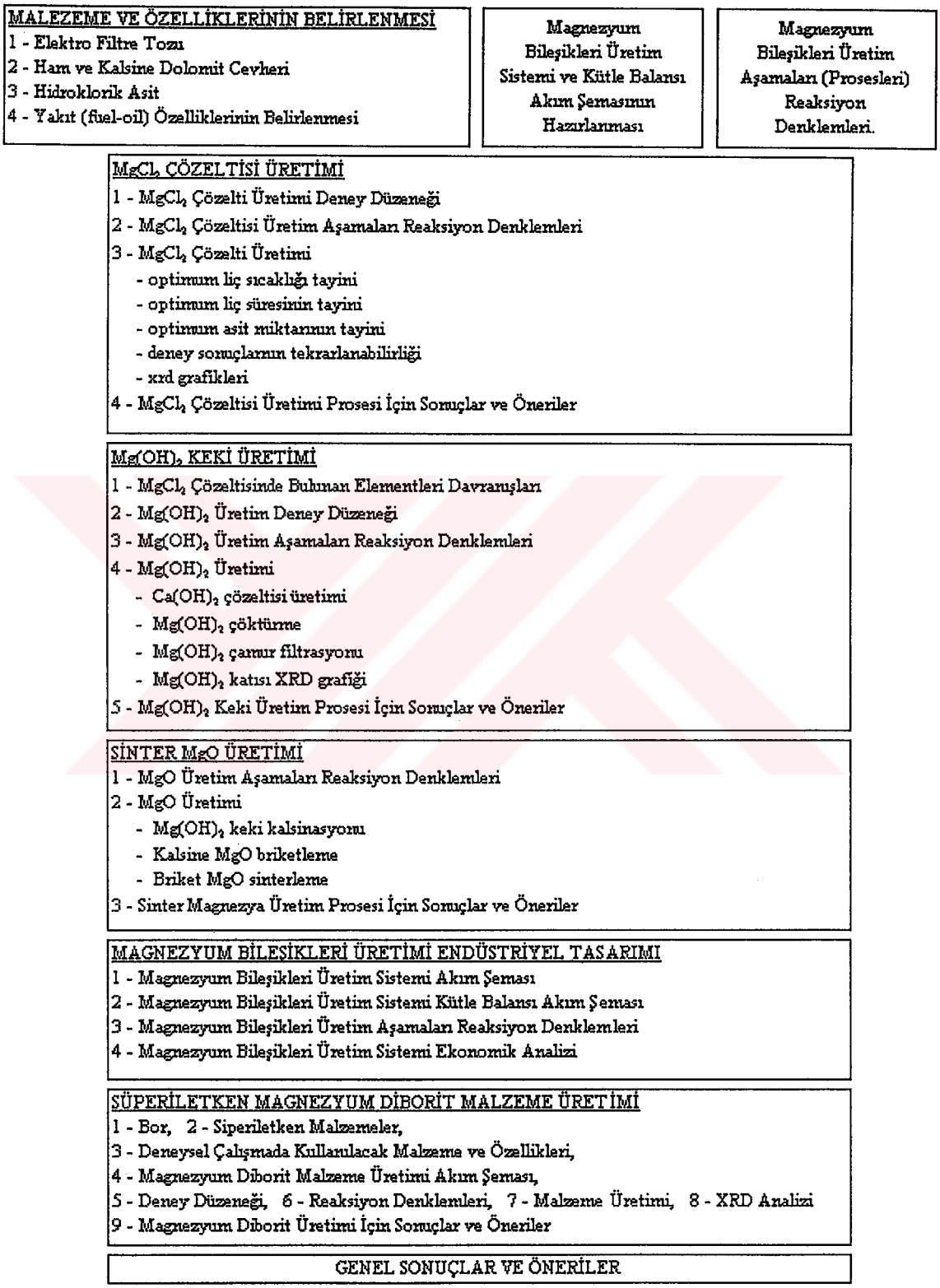
6.1.1 Deney çalışma planı

Kümaş elektro-filtre baca tozu artık manyezit cevherinden, yüksek saflıkta, yaklaşık %99,0 MgO içerikli sinter magnezya üretimi çalışması hem bir doktora çalışması hem de laboratuvar, pilot ve işletme boyutlarını da kapsayan sanayii üretimi amaçlı proje çalışmasıdır. Bu projenin her aşaması ve bütün ihtiyaçları Kümaş A.Ş. tarafından desteklenmiştir.

Çalışmanın sanayii üretimi amaçlı olması, üretimin aşamaları, maliyetleri ve her türlü ara ürün yada nihai ürünlerin neler ve nasıl olacağı konularının yeterli hassasiyette irdelenmesini zorunlu kılmıştır. Şekil 24.'de deneysel çalışma planı akım şeması verilmiştir. Şekil 25.'de ise deney çalışma planı detaylandırılmış akım şeması verilmiştir.



Şekil 24. Deney çalışma planı akım şeması.



Şekil 25. Deney çalışma planı detaylandırılmış akım şeması.

6.1.2 Malzeme ve özellikleri

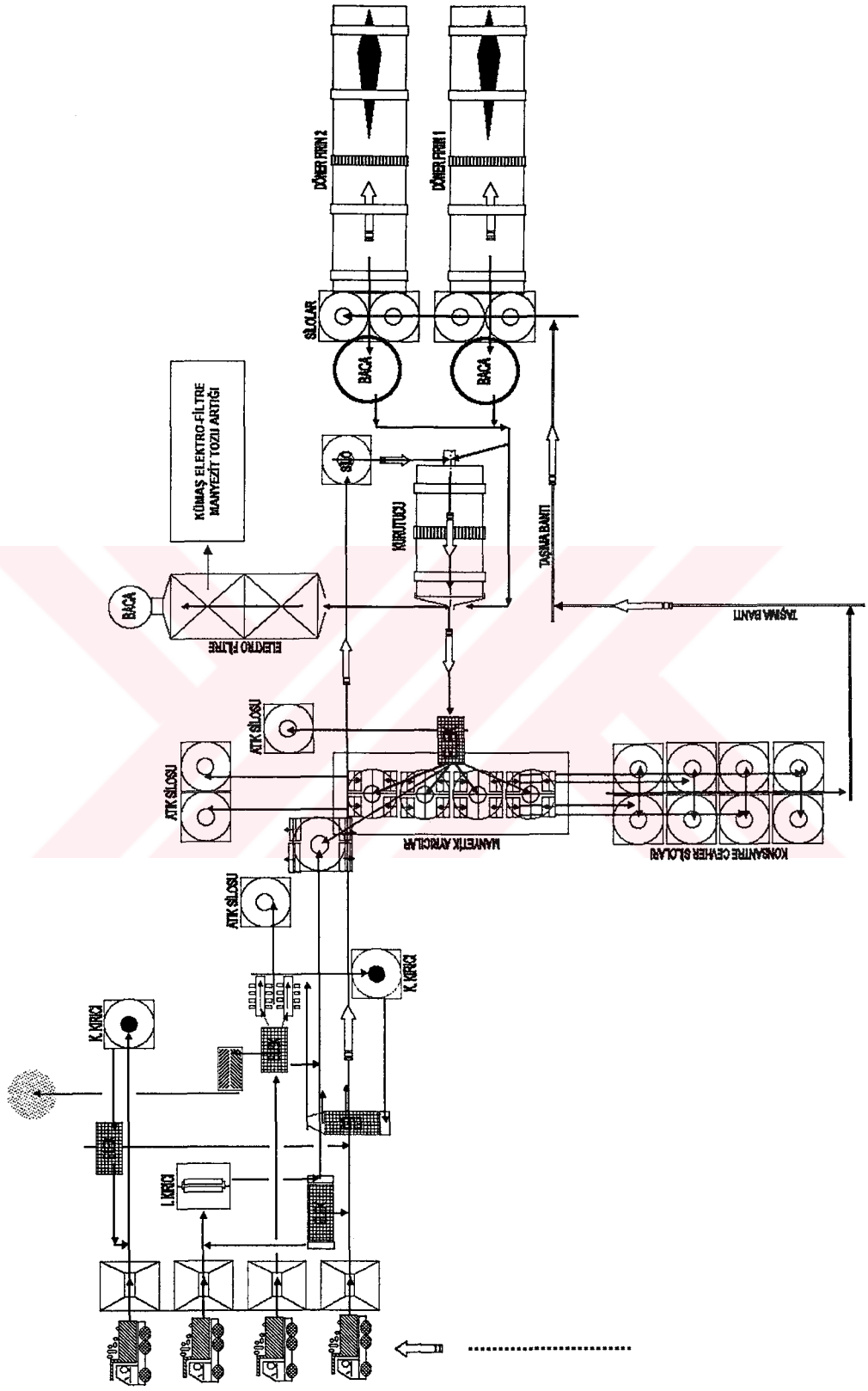
6.1.2.1 Elektro-filtre manyezit tozu

Fiyat :

Kümaş, 1997 yılında tamamlanan yeni yatırımlar ile yaş sistem olan ağır ortam konisinde cevher zenginleştirme modelini terk ederek, bunun yerine kuru sistem çalışan orta alan şiddetli manyetik ayırma modelini benimsemiştir. Yeni modelde ortaya çıkan yada proses gereği zorunlu olarak üretilen tozlar, yatırımın bir bölümünü oluşturan elektro-filtre ile tutularak ileride değerlendirilmek üzere stoklanmaktadır. Stoklanan ve bu çalışmaya konu olan baca tozlarının maliyeti yada birim fiyatı, normal üretim sürecinde, satılabilir ürün üzerine yansıtıldığı için sıfır kabul edilmektedir. Baca tozlarının stok sahasından, liç tesisine taşınması için yapılacak masraflar cevher maliyetini oluşturacağından, baca tozunun liç prosesine giriş maliyeti, 1 $ = 1.650.000 TL alındığında, 330.000 TL/Ton veya 0,20 $/Ton olarak hesaplanmıştır.

Teknik Tanım :

Çalışmaya konu malzeme, Kümaş A.Ş. firması cevher hazırlama tesisinde kurulu bulunan döner kurutucuya bağlı olarak çalışan elektro-filtre tarafından tutulmuş olan manyezit tozu'dur. İlgili malzemenin çıktığı nokta Şekil 26.'da gösterilmiştir. Tozu oluşturan ana mineralin formülü $MgCO_3$'dır. Ana mineral olan manyezit ile birlikte yantaş olarak serpantin, kalsit, dolomit ve kuvars β (Bkz. Şekil 28) mineralleri bir arada bulunmaktadır. Bu mineraller, Şekil 28.'de verilen XRD grafiği ile tespit edilmiştir. Kümaş'ın, 160.000 Ton/Yıl sinter magnezya üretimine karşılık gelen yaklaşık 400.000 Ton/Yıl konsantre cevher üretimine bağlı olarak hızla elektro-filtre manyezit tozu atığı stoklanmaktadır. Mevcut elektro-filtre manyezit tozu atığı stokunun 250.000 ton olduğu hesaplanmaktadır.



Şekil 26. Kümaş A.Ş. Fabrika Final Konsantre Tesisi Akım Şeması.

Kimyasal Özellikler :

Çalışmalara başlamadan önce stoktan temsili numune alınmış, alınan numunenin kimyasal analizi yapılmıştır. Kimyasal analizler ASTM C574-78 standardına göre (Ek.3.) yapılmıştır. Numuneye ait kimyasal analiz sonuçları Tablo 3.'de, verilmiştir.

Tablo 3. Elektro-filtre manyezit tozu ve örnek bir ham manyezit cevherinin kimyasal analiz sonuçları.

KİMYASAL BİLEŞİKLER	ELEKTRO-FİLTRE MANYEZİT TOZU	HAM MANYEZİT CEVHERİ
% $MgCO_3$	81,55	97,15
% MgO	43,80	47,75
% SiO_2	13,32	1,50
% CaO	2,13	1,10
% Fe_2O_3	2,85	0,15
% Al_2O_3	0,15	0,10
% A.K. (Ateş Kaybı)	37,75	49,40

Tablo 3.'den anlaşılacağı üzere, elektro-filtre manyezit tozu, ham manyezit cevherine göre çok yüksek SiO_2, CaO ve Fe_2O_3 içeriğine sahiptir.

Tane Boyut Özellikleri :

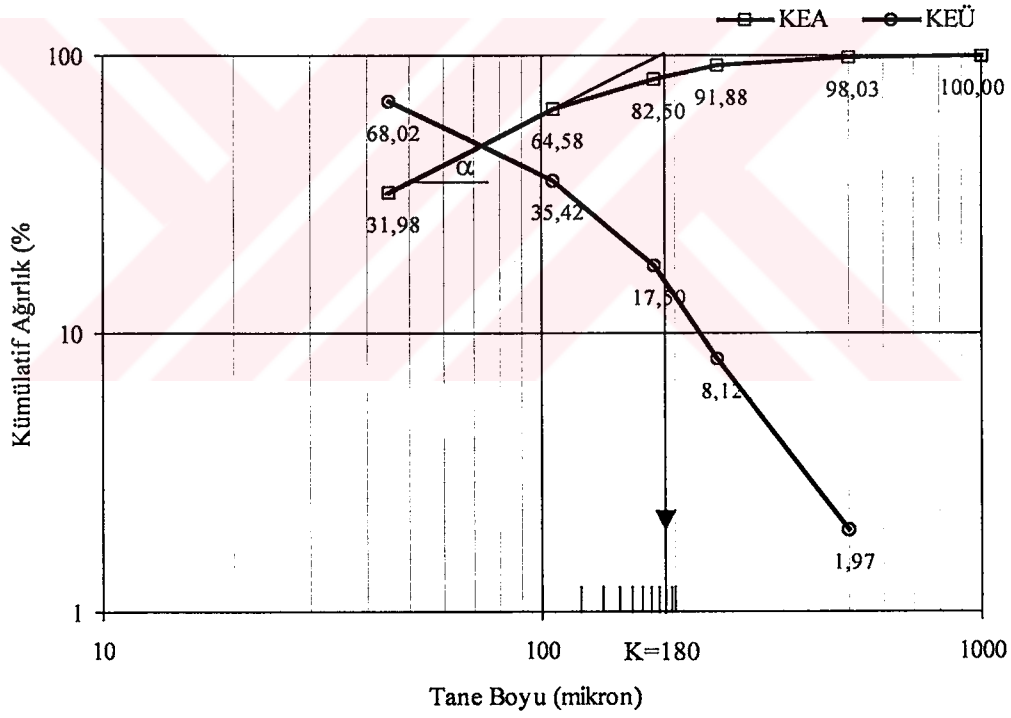
Çalışmalara başlamadan önce stoktan temsili numune alınmış, alınan numunenin boyut analizi yapılmıştır. Numuneye ait boyut analiz sonuçları Tablo 4.'de verilmiştir. Şekil 27.'de ve ortalama tane boyutu hesaplamak için verilen bağıntıda ilgili değerler yerlerine konulup hesaplama yapıldığında, ortalama tane boyutunun 63 mikron olduğu tespit edilmiştir.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Tablo 4. Elektro-filtre manyezit tozu'nun boyut analizi sonuçları.

TANE BOYUTU (mikron)	26/2/2001 Ağırlık (%) (1)	26/4/2001 Ağırlık (%) (2)	28/8/2001 Ağırlık (%) (3)	Ortalama Ağırlık (%) (4)	Kümülatif Elek Üstü %	Kümülatif Elek Altı %
+1000	0,00	0,00	0,00	0,00	0	
-1000+500	1,78	1,80	2,32	1,97	1,97	100,00
-500+250	6,21	6,29	5,94	6,15	8,12	98,03
-250+180	7,84	12,30	8,00	9,38	17,50	91,88
-180+106	14,54	21,58	17,64	17,92	35,42	82,50
-106+45	29,41	27,78	40,60	32,60	68,02	64,58
-45+0	40,22	30,25	25,50	31,98	100,00	31,98
TOPLAM	100,00	100,00	100,00	100,00		

(4) = ((1) + (2) + (3)) / 3



Şekil 27. Elektro-filtre manyezit tozunun elek analizi sonuçlarının, KEA (kümülatif elek altı) ve KEÜ (kümülatif elek üstü) eğrileri.

X : ortalama tane boyutu (mikron), m = tgα : dağılım faktörü, K : boyut modülü

X = [m / (m +1)] K, m = tgα = (64,58-31,98) / (106-45) = 32,60 / 61 = 0,534

X = [0,534 / (0,534 + 1)] 180 = 63 mikron.

Elektro-Filtre Manyezit Tozu İçerisinde Bulunan Mineraller ve Özellikleri :

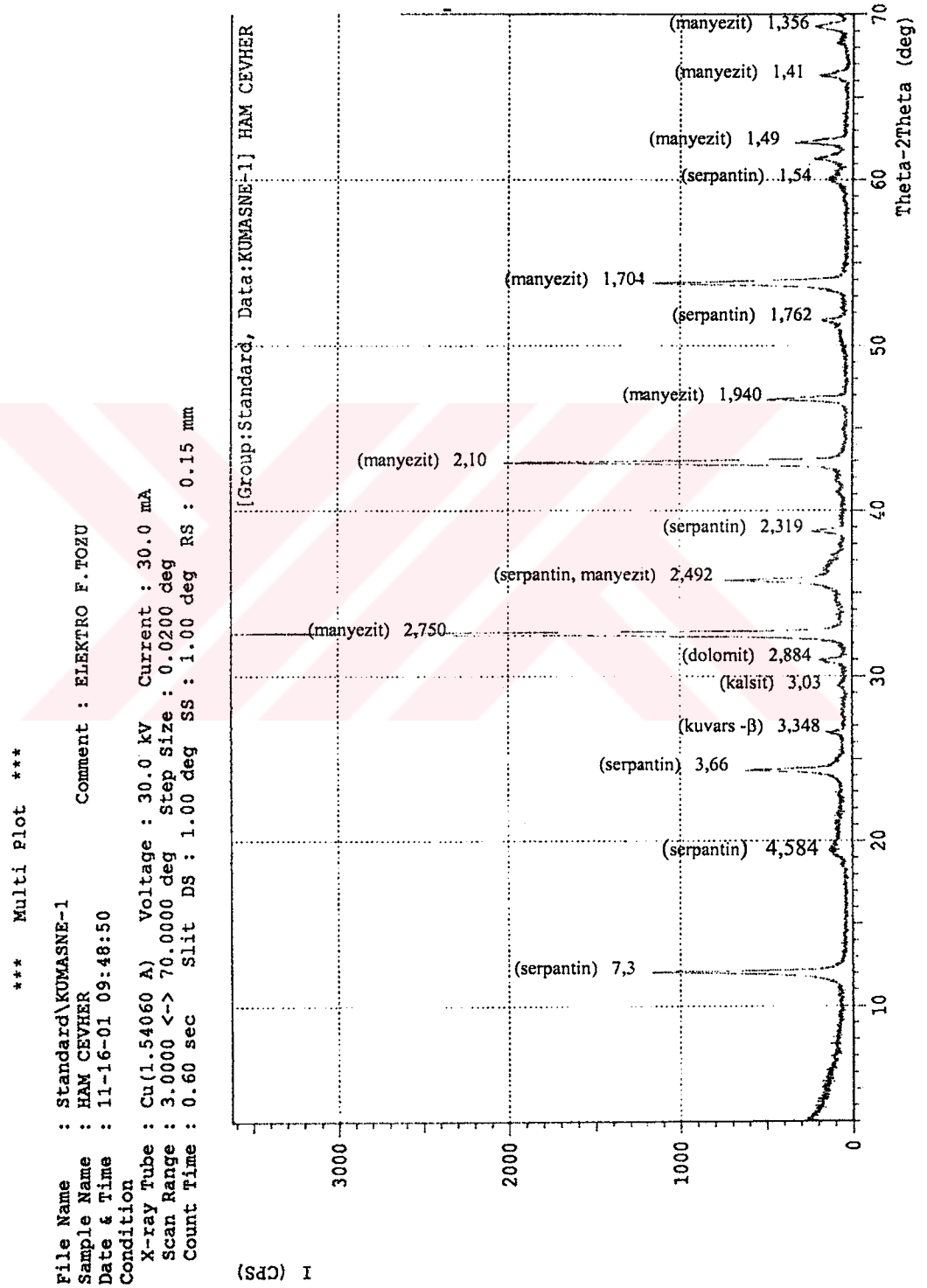
Elektro-filtre manyezit tozu; ana mineral olan manyezit [$MgCO_3$], yan taş olan serpantin [$3MgO.2SiO_2.2H_2O$], kalsit [$CaCO_3$], dolomit [$CaCO_3.MgCO_3$] ve kuvars β [SiO_2] minerallerinden oluşmuştur (Bkz. Şekil 28). Bu minerallerin oluşturduğu cevher ve kayaç sistemlerinin özellikleri, Tablo 5.'de verilmiştir.

Tablo 5. Kümaş A.Ş. firmasının üretim yaptığı ana ocaklarından alınmış manyezit, serpantin ve silika bileşiklerinin ölçülen yoğunlukları aşağıdaki gibidir.

CEVHER ADI	ÖLÇÜLEN CEVHER/KAYAÇ YOĞUNLUĞU (gr/cm^3)	ORTALAMA CEVHER/KAYAÇ YOĞUNLUĞU (gr/cm^3)
Manyezit cevheri (Suludere ocağı)	2,69	2,72
Manyezit cevheri (Termen ocağı)	2,74	
Breşik cevher (Suludere ocağı)	2,55	2,54
Breşik cevher (Termen ocağı)	2,60	
Breşik cevher	2,51	
Breşik cevher (Kırmızı)	2,50	
Opal (SiO_2)	2,48	2,53
Kalsedon (SiO_2)	2,58	
Serpantin kayacı (Suludere ocağı)	2,45	2,44
Serpantin kayacı (Termen ocağı)	2,54	
Serpantin kayacı (Kromlu)	2,60	
Serpantin kayacı (Kalsedon'lu)	2,57	
Serpantin kayacı (Açık sarı)	2,34	
Serpantin kayacı (Siyah)	2,47	
Serpantin kayacı (Kırmızı)	2,17	
Serpantin kayacı (Yeşil)	2,37	

Elektro-filtre manyezit tozunun XRD grafiği :

Şekil 28.'de elektro-filtre manyezit tozunun XRD grafiği verilmiştir.



Şekil 28. Elektro-filtre manyezit tozu XRD grafiği.

6.1.2.2 Kalsine dolomit cevheri

Fiyat :

Kümaş, mevcut refrakter tuğla üretimlerinde sinter dolomit cevherini kullanmaktadır. Sinter dolomit üretimi sırasında bir miktar da kalsine dolomit üretimi de yapılabilmektedir. Çalışmalarda bu kalsine dolomit kullanılmıştır. Kalsine dolomitin birim fiyatı, 1 $ = 1.650.000 TL olarak kabul edildiğinde, 50,00 $/Ton olarak belirlenmiştir.

Teknik Özellikler :

Kalsine dolomit stokundan temsili numune alınmış, alınan numunenin kimyasal analizi yapılmıştır. Numuneye ait kimyasal analiz sonuçları Tablo 6'da, verilmiştir.

Tablo 6. Ham ve kalsine edilmiş dolomit cevherlerinin kimyasal analiz sonuçları.

KİMYASAL BİLEŞİKLER	HAM DOLOMİT CEVHERİ	KALSİNE DOLOMİT CEVHERİ
% MgO	22,72	36,35
% SiO_2	0,06	0,22
% CaO	30,02	43,06
% Fe_2O_3	0,08	0,66
% Al_2O_3	0,02	0,05
% A.K.	47,10	19,66

Kalsine dolomitin SiO_2 ve Fe_2O_3 oranları, gaz çıkışından doğan ağırlık oranı değişiminden dolayı artış göstermiştir. Aynı şekilde MgO ve CaO oranları da artış göstermiştir.

6.1.2.3 Hidroklorik asit

Fiyat :

Çalışmalarda sanayii tipi %32'lik HCl asidi kullanılmıştır. %32'lik HCl asidinin fiyatı, 1$ = 1.650.000 TL kabul edilerek, 70,00 $/Ton olduğu tespit edilmiştir.

Teknik Özellikler :

Teknik asit : Çalışmalarda ve aynı zamanda üretim aşamasında kullanılacak olan, "Teknik Asit" adıyla bilinen endüstri tipi %32,0 HCl asidi kullanılmıştır. Teknik asidin Yoğunluğu = 1,17 gr/cm^3 olarak ölçülmüştür.

Saf asit : Daha çok laboratuar çalışmalarında kullanılan %36,5 HCl içeren aside "Saf Asit" denmektedir. Saf Asidin Yoğunluğu = 1,19 gr/cm^3 olarak ölçülmüştür.

6.1.2.4 Fuel-Oil yakıtı

Fiyat :

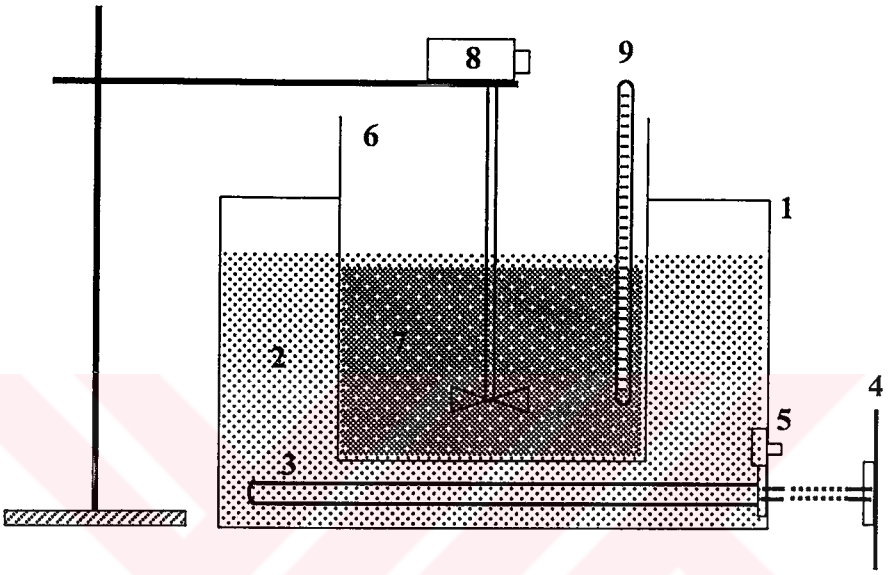
Sinter fırınında 6 no'lu fuel-oil yakıt olarak kullanılmaktadır. 6 no'lu fuel-oil'in birim fiyatı 290.000 TL/kg, 290.000.000 TL/Ton yada 1$ = 1.650.000 TL kabul edilerek, 0,176 $/kg, 175,76 $/Ton olduğu tespit edilmiştir.

Teknik Özellikler :

6 nolu fuel-oil yakıtının üst ısı değeri : 10.200 - 10.800 kcal/kg ve alt ısı değeri : 9.600 – 10.200 kcal/kg'dır.

6.2 $MgCl_2$ Çözeltisi Üretim (Liç) Prosesi

6.2.1 $MgCl_2$ çözeltisi üretimi deney düzeneği



Şekil 29. Liç prosesi deney düzeneği. (1) : su banyosu, (2) : su, (3) : ısıtıcı rezistans, (4) : elektrik kaynağı, (5): ısı kontrol düğmesi, (6) : liçin yapıldığı cam beher (reaktör), (7) : HCl asidi + elektro-filtre manyezit tozu, (8) : hız devir kontrollü karıştırıcı, (9) : termometre.

Şekil 29.'da $MgCl_2$ çözeltisi üretimi deney düzeneği görülmektedir. Liç deney çalışmalarında ısı ayar kontrolüne sahip su banyosu kullanılmıştır. Su banyosunun içinde bulunan suyun ısıtılması vasıtasıyla liç tankının içi dolayısıyla liç ortamının ısıtılması sağlanmıştır. Başka bir ifade ile liç tankını, direkt olarak içeriden değil, indirekt olarak dışarıdan ısıtma tercih edilmiştir. Bunun nedeni, kullanılan HCl asidi metaller ile reaksiyona girmesidir. Isıtma için kullanılacak metal borular da asitten dolayı tahrip olacaktır. Bunun yerine, liç tankının dışarıdan ısıtılması sağlanarak bu problem ortadan kaldırılmış olunmaktadır. Uygulamada da kullanılacak liç tankının dışına sarılacak ısıtıcı buhar borularıyla liç tankının içinin ısıtılması sağlanacaktır.

Liç tankına dışarıdan sağlanan karıştırma cihazı yerleştirilmiştir. Karıştırma cihazı, 60 devir/dakika ile çalıştırılarak karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

6.2.2 $MgCl_2$ çözeltisi üretim aşamaları reaksiyon denklemleri

Elektro-filtre manyezit tozu kimyasal formülü, $MgCO_3$'dır. Toz içerisinde istenmeyen bileşikler veya safsızlıklar, SiO_2, CaO, Fe_2O_3, Al_2O_3 dür. Cevher içerisinde var olan her bileşik, HCl asidi ile aşağıdaki reaksiyonları gerçekleştirmektedir.

Elektro-Filtre Manyezit Tozu Kimyasal Analizi : ($MgCO_3$: %81,55), MgO : %43,80, SiO_2 : %13,32, CaO : %2,13, Fe_2O_3 : %2,85, Al_2O_3 : %0,15, A.K : %37,75 şeklindedir.

$$MgCO_{3(k)} + 2(HCl.4H_2O)_{(ç)} \rightarrow MgCl_2.9H_2O_{(ç)} + CO_{2(g)} \quad (6.1.)$$

$$CaCO_{3(k)} + 2(HCl.4H_2O)_{(ç)} \rightarrow CaCl_2.9H_2O_{(ç)} + CO_{2(g)} \quad (6.2.)$$

$$Fe_2O_{3(k)} + 6(HCl.4H_2O)_{(ç)} \rightarrow 2FeCl_3.27H_2O_{(ç)} \quad (6.3.)$$

$$Al_2O_{3(k)} + 6(HCl.4H_2O)_{(ç)} \rightarrow 2AlCl_3.27H_2O_{(ç)} \quad (6.4.)$$

$$\frac{MgCO_3}{84,32\ gr} + \frac{2(HCl.4H_2O)}{216,90\ gr} \rightarrow \frac{MgCl_2.9H_2O}{257,21\ gr} + \frac{CO_2}{44,01\ gr}$$

$$\frac{CaCO_3}{100,09\ gr} + \frac{2(HCl.4H_2O)}{216,90\ gr} \rightarrow \frac{CaCl_2.9H_2O}{272,98\ gr} + \frac{CO_2}{44,01\ gr}$$

$$\frac{Fe_2O_3}{159,70\ gr} + \frac{6(HCl.4H_2O)}{650,70\ gr} \rightarrow \frac{2FeCl_3.27H_2O}{810,40\ gr}$$

$$\frac{Al_2O_3}{101,96\ gr} + \frac{6(HCl.4H_2O)}{650,70\ gr} \rightarrow \frac{2AlCl_3.27H_2O}{752,66\ gr}$$

Bileşiklerin asit ile yapacağı reaksiyonları ve bu reaksiyonlara bağlı kütle balanslarını hesaplamalarda yardımcı olacak gerekli element, oksit ve bileşiklerin molekül ağırlıkları Tablo 7.'de verilmiştir.

Tablo 7. Element, Oksit ve Bileşiklerin atom ve molekül ağırlıkları.

Elementlerin atom ağırlıkları			Oksitlerin molekül ağırlıkları			Bileşiklerin molekül ağırlıkları		
Mg	:	24,31 gr	CO_3	:	60,01 gr	$MgCO_3$	:	84,32 gr
Cl	:	35,45 gr	CO_2	:	44,01 gr	$CaCO_3$	:	100,09 gr
Ca	:	40,08 gr	H_2O	:	18,00 gr	$CaCl_2$	:	110,98 gr
Si	:	28,09 gr	SiO_2	:	60,09 gr	$FeCl_3$	:	162,20 gr
Al	:	26,98 gr	SiO_3	:	76,09 gr	$AlCl_3$	:	133,33 gr
Fe	:	55,85 gr	$(OH)_2$	:	34,00 gr	$MgCl_2$	:	95,21 gr
O	:	16,00 gr	MgO	:	40,31 gr	Fe_2O_3	:	159,70 gr
C	:	12,01 gr	CaO	:	56,08 gr	Al_2O_3	:	101,96 gr
Ca	:	40,08 gr				H_2SiO_3	:	78,09 gr
H	:	1,00 gr				HCl	:	36,45 gr
						$Mg(OH)_2$	:	58,31 gr
						$Ca(OH)_2$	:	74,08 gr

6.2.3 $MgCl_2$ çözeltisi üretimi

Yapılan mineralojik ve XRD analizleri sonucunda, elektro-filtre manyezit tozunu oluşturan artık içerisinde; manyezit, kalsit, dolomit, serpantin ve kuvars β minerallerinin varlığı tespit edilmiştir (Bkz. Şekil 28). Bu mineral topluluğunun bulunduğu ortama HCl asidi eklendiğinde, SiO_2 mineralleri hariç diğer mineraller asit ile reaksiyona girmektedir. Minerallerin asit ile oluşturduğu reaksiyonlar, (6.1.), (6.2.), (6.3.), (6.4.) no'lu denklemlerde gösterilmiştir.

Deneysel çalışmalar, 50 gram katı yani elektro-filtre manyezit tozu ile yapılmıştır. 100 gram katı için gerekli asit miktarları, (6.1.), (6.2.), (6.3.), (6.4.) no'lu denklemlere dayanarak hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 8.'de toplu olarak verilmiştir. Burada 100 gram katı için 226,96 gram aside ihtiyaç vardır. 50 gram katı için ise, 226,96 / 2 = 113,48 gram aside gereksinim vardır. Bu değerler çalışmalarımız için esas alınmıştır. Asit miktarı çalışmalarda hacim olarak kullanıldığından, 113,48 / 1,18 gr/cm^3 = 96,99 cm^3 = 100 cm^3=mlt olarak kullanılmıştır.

Tablo 8. 100 gram elektro-filtre manyezit tozunu liç etmek için gerekli asit miktarı hesabının toplu sonuçları.

Elektro-filtre Manyezit tozu içerisinde bulunan bileşikleri	Katı içerisindeki bileşiklerin miktarları	Bileşikleri çözmek için gerekli asit miktarları
$MgCO_3$	81,55 gr	209,77 gr
SiO_2	13,32 gr	-
$CaCO_3$	2,13 gr	4,62 gr
Fe_2O_3	2,85 gr	11,61 gr
Al_2O_3	0,15 gr	0,96 gr
TOPLAM	100,00 gr	226,96 gr

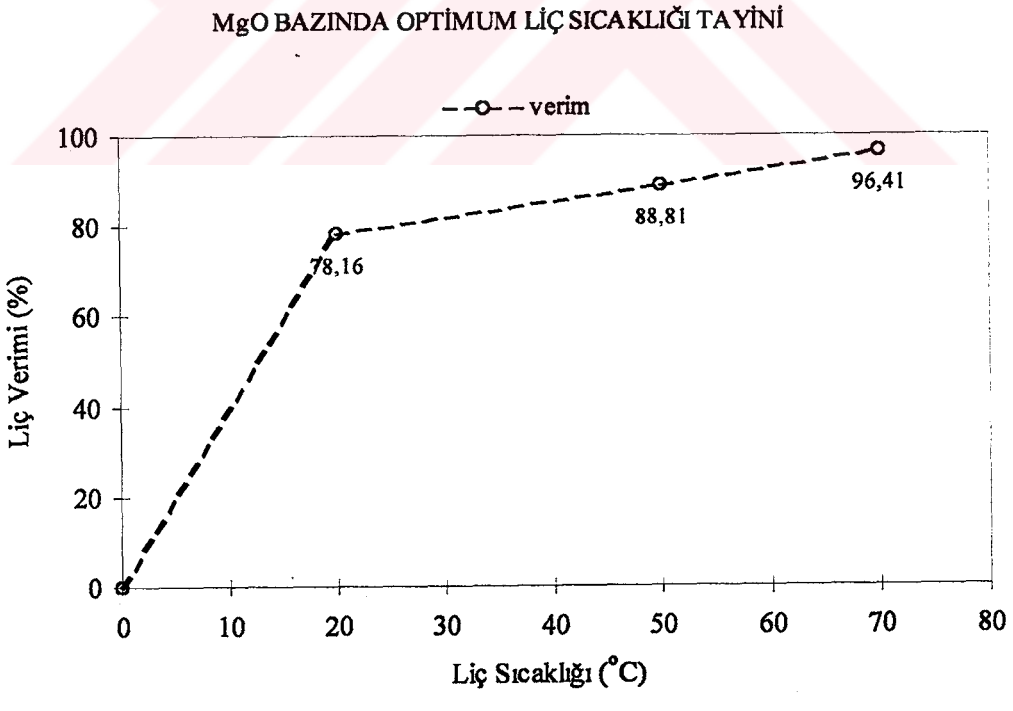
Magnezyum klorür üretimi çalışmalarında birçok ön çalışma yapılmış, yapılan ön çalışmaların sonucuna göre öncelikli olarak liç sıcaklığının tespit edilmesinin uygun olacağı kanaatine varılmıştır. Liç ortamının ısıtılmasının Kümaş firmasına maliyet getirmeyeceği bilgisinden hareketle ısıtma faktörü tercih edilmiştir. Normal şartlarda ısıtmanın büyük maliyet getireceği, dolayısıyla da son çare olarak düşünülmesi gerektiğinin bilincindeyiz. Optimum liç sıcaklığının belirlenmesinden sonra, belirlenen sıcaklıkta optimum liç süresinin belirlenmesinin gerekli olduğu sonucuna varılmıştır. Liç sıcaklığı ve liç süresinin belirlenmesi çalışmaları tamamlandıktan sonra optimum asit miktarının belirlenmesi son olarak da elde edilen sonuçların fazla miktarlardaki katı için geçerli olup olmadığının belirlenmesi yani deney sonuçlarının tekrarlanabileceğinin belirlenmesi ile liç programı tamamlanmıştır.

6.2.3.1 Optimum liç sıcaklığı tayini

Optimum liç sıcaklığının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 9,10, 11 ve 12'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 9. MgO bazında, optimum liç sıcaklığı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

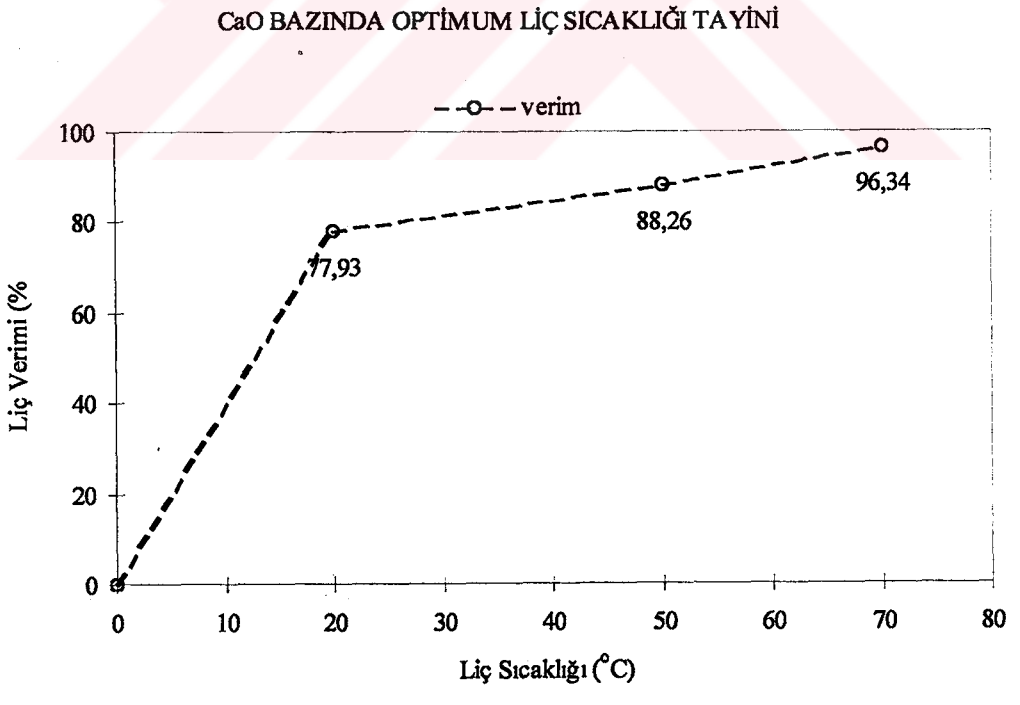
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek MgO oranı (6) %	liç edilecek MgO miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş MgO oranı (9) %	çözeltideki MgO miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
1	0	0	0	0	50,00	43,80	21,900	50,00	43,80	0,0	0,0
2	3	20	130	50	50,00	43,80	21,900	16,02	29,85	17,118	78,16
3	3	50	130	50	50,00	43,80	21,900	11,40	21,50	19,449	88,81
4	3	70	130	50	50,00	43,80	21,900	8,03	9,80	21,113	96,41



Şekil 30. MgO bazında, optimum liç sıcaklığı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 10. CaO bazında, optimum liç sıcaklığı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

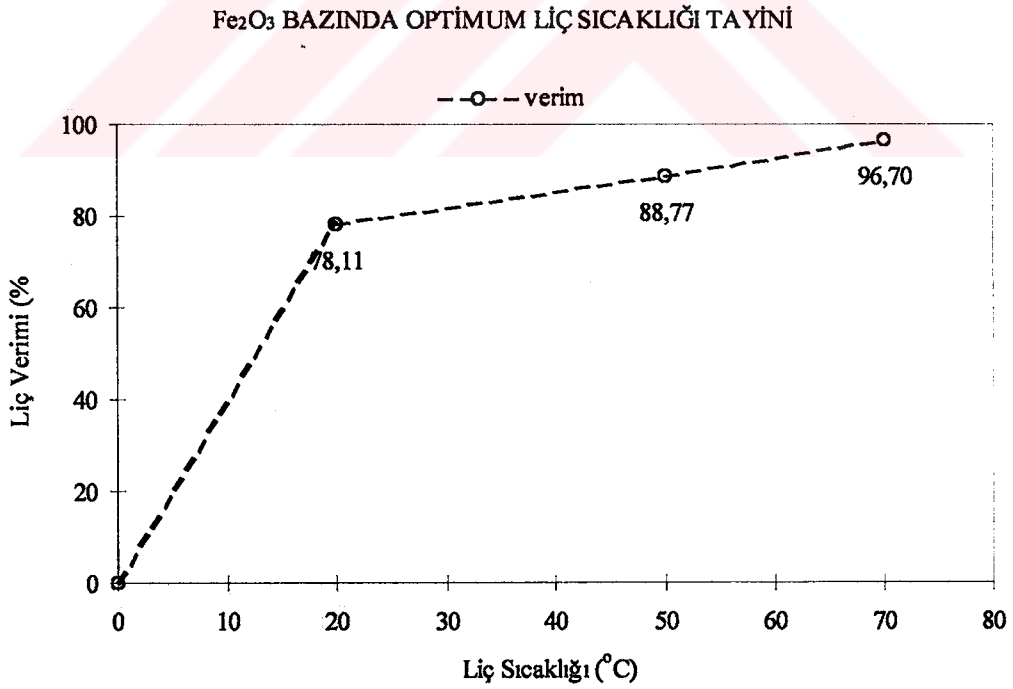
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek CaO oranı (6) %	liç edilecek CaO miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş CaO oranı (9) %	çözeltideki CaO miktarı (10) gr	liç verimi (11) =10:7 %
5	0	0	0	0	50,00	2,13	1,065	50,00	2,13	0,0	0,00
6	3	20	130	50	50,00	2,13	1,065	16,02	1,47	0,830	77,93
7	3	50	130	50	50,00	2,13	1,065	11,40	1,10	0,940	88,26
8	3	70	130	50	50,00	2,13	1,065	8,03	0,48	1,026	96,34



Şekil 31. CaO bazında, optimum liç sıcaklığı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 11. Fe_2O_3 bazında, optimum liç sıcaklığı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

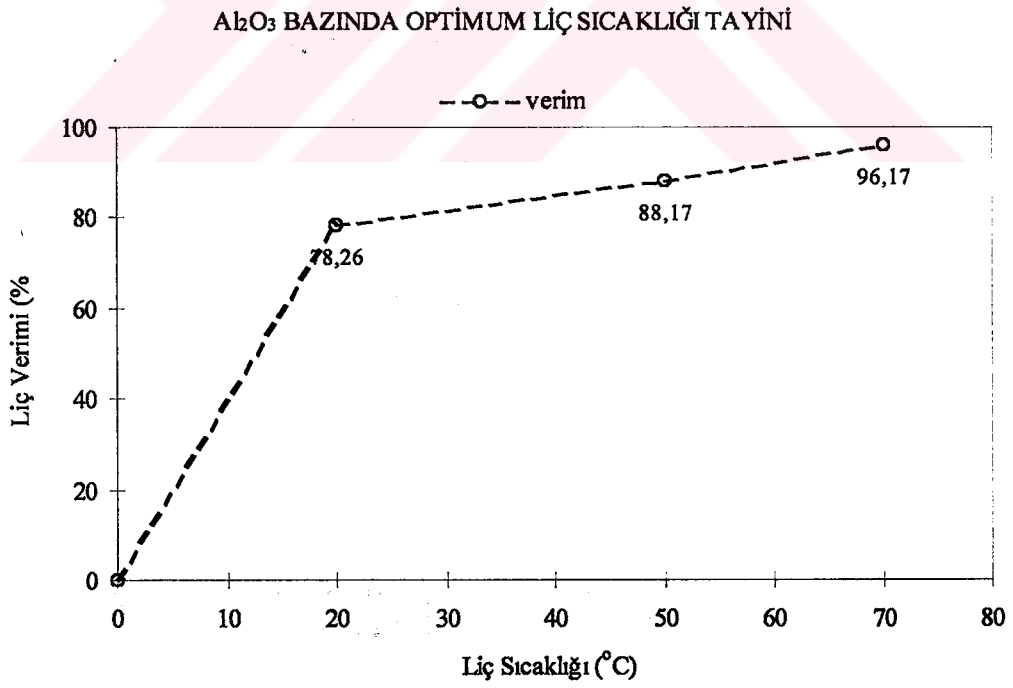
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek Fe_2O_3 oranı (6) %	liç edilecek Fe_2O_3 miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş Fe_2O_3 oranı (9) %	çözeltideki Fe_2O_3 miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
9	0	0	0	0	50,00	2,85	1,425	50,00	2,85	0,0	0,00
10	3	20	130	50	50,00	2,85	1,425	16,02	1,95	1,113	78,11
11	3	50	130	50	50,00	2,85	1,425	11,40	1,40	1,265	88,77
12	3	70	130	50	50,00	2,85	1,425	8,03	0,59	1,378	96,70



Şekil 32. Fe_2O_3 bazında, optimum liç sıcaklığı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 12. Al_2O_3 bazında, optimum liç sıcaklığı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek Al_2O_3 oranı (6) %	liç edilecek Al_2O_3 miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş Al_2O_3 oranı (9) %	çözeltideki Al_2O_3 miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
13	0	0	0	0	50,00	1,15	0,575	50,00	1,15	0,0	0,00
14	3	20	130	50	50,00	1,15	0,575	16,02	0,78	0,450	78,26
15	3	50	130	50	50,00	1,15	0,575	11,40	0,60	0,507	88,17
16	3	70	130	50	50,00	1,15	0,575	8,03	0,28	0,553	96,17



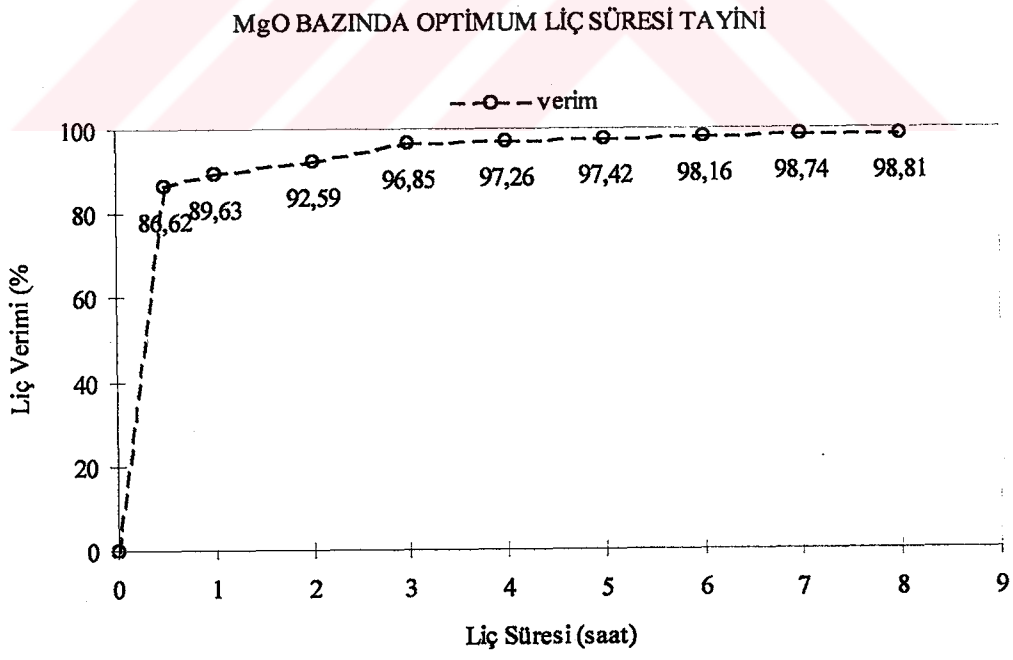
Şekil 33. Al_2O_3 bazında, optimum liç sıcaklığı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

6.2.3.2 Optimum liç süresinin tayini

Reaksiyona giren toplam katı miktarının liç edilmesinde, sıcaklığa bağlı olarak optimum liç veriminin elde edilmesi amacıyla, optimum liç süresinin tayini için yapılan çalışmaların sonuçları, Tablo 13, 14, 15 ve 16.'da verilmiştir.

Tablo 13. 70°C sıcaklıkta, MgO bazında, optimum liç süresi tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

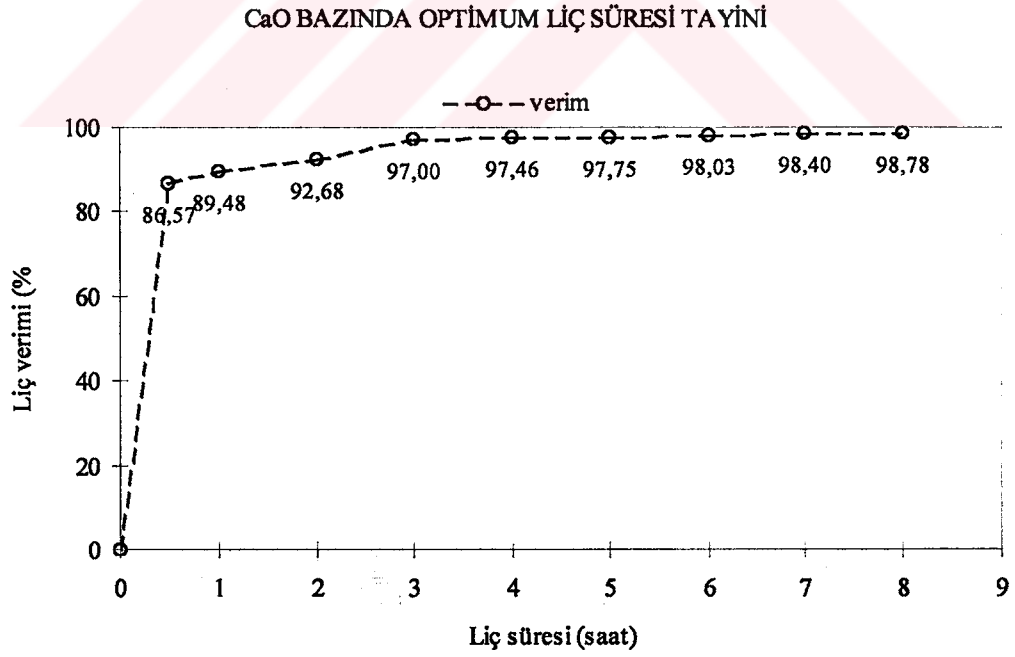
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek MgO oranı (6) %	liç edilecek MgO miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş MgO oranı (9) %	çözeltideki MgO miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
17	0	0	0	0	50,00	43,80	21,900	50,00	43,80	0,0	0,00
18	0,5	70	130	50	50,00	43,80	21,900	12,42	23,60	18,969	86,62
19	1	70	130	50	50,00	43,80	21,900	11,10	20,45	19,630	89,63
20	2	70	130	50	50,00	43,80	21,900	9,75	16,65	20,277	92,59
21	3	70	130	50	50,00	43,80	21,900	7,92	8,70	21,211	96,85
22	4	70	130	50	50,00	43,80	21,900	7,71	7,80	21,299	97,26
23	5	70	130	50	50,00	43,80	21,900	7,48	7,55	21,335	97,42
24	6	70	130	50	50,00	43,80	21,900	7,20	5,61	21,496	98,16
25	7	70	130	50	50,00	43,80	21,900	6,90	4,02	21,623	98,74
26	8	70	130	50	50,00	43,80	21,900	6,78	3,85	21,639	98,81



Şekil 34. 70°C sıcaklıkta, MgO bazında, optimum liç süresi tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 14. 70°C sıcaklıkta, CaO bazında, optimum liç süresi tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

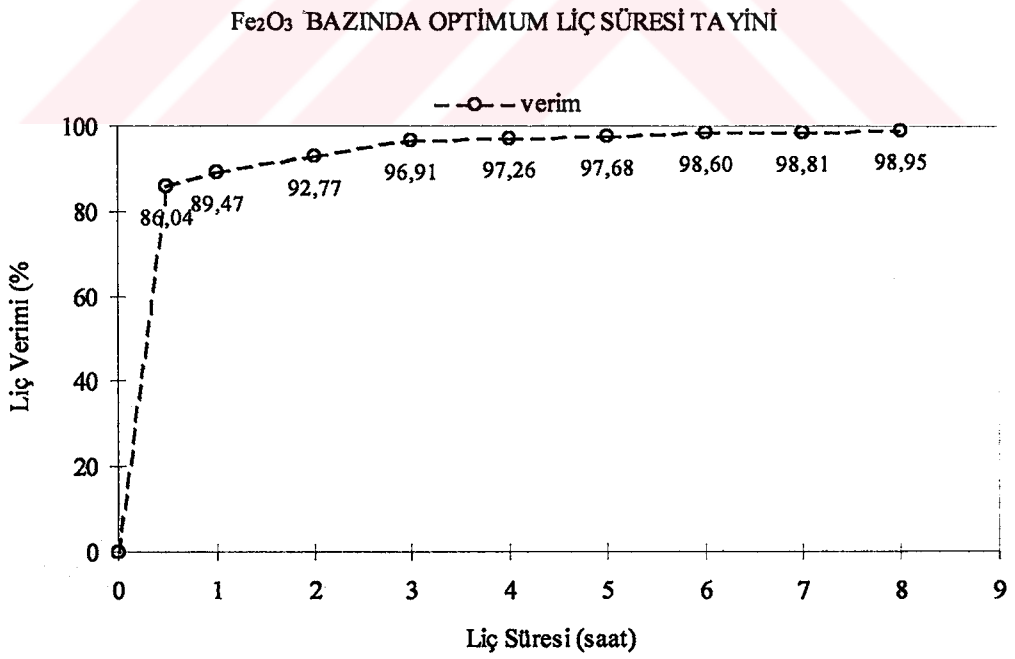
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek CaO oranı (6) %	liç edilecek CaO miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş CaO oranı (9) %	çözeltideki CaO miktarı (10) gr	liç verimi (11) =10:7 %
27	0	0	0	0	50,00	2,13	1,065	50,00	2,13	0,0	0,00
28	0,5	70	130	50	50,00	2,13	1,065	12,42	1,15	0,922	86,57
29	1	70	130	50	50,00	2,13	1,065	11,10	1,01	0,953	89,48
30	2	70	130	50	50,00	2,13	1,065	9,75	0,80	0,987	92,68
31	3	70	130	50	50,00	2,13	1,065	7,92	0,40	1,033	97,00
32	4	70	130	50	50,00	2,13	1,065	7,71	0,35	1,038	97,46
33	5	70	130	50	50,00	2,13	1,065	7,48	0,32	1,041	97,75
34	6	70	130	50	50,00	2,13	1,065	7,20	0,29	1,044	98,03
35	7	70	130	50	50,00	2,13	1,065	6,90	0,25	1,048	98,40
36	8	70	130	50	50,00	2,13	1,065	6,78	0,19	1,052	98,78



Şekil 35. 70°C sıcaklıkta, CaO bazında, optimum liç süresi tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 15. 70°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, optimum liç süresi tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

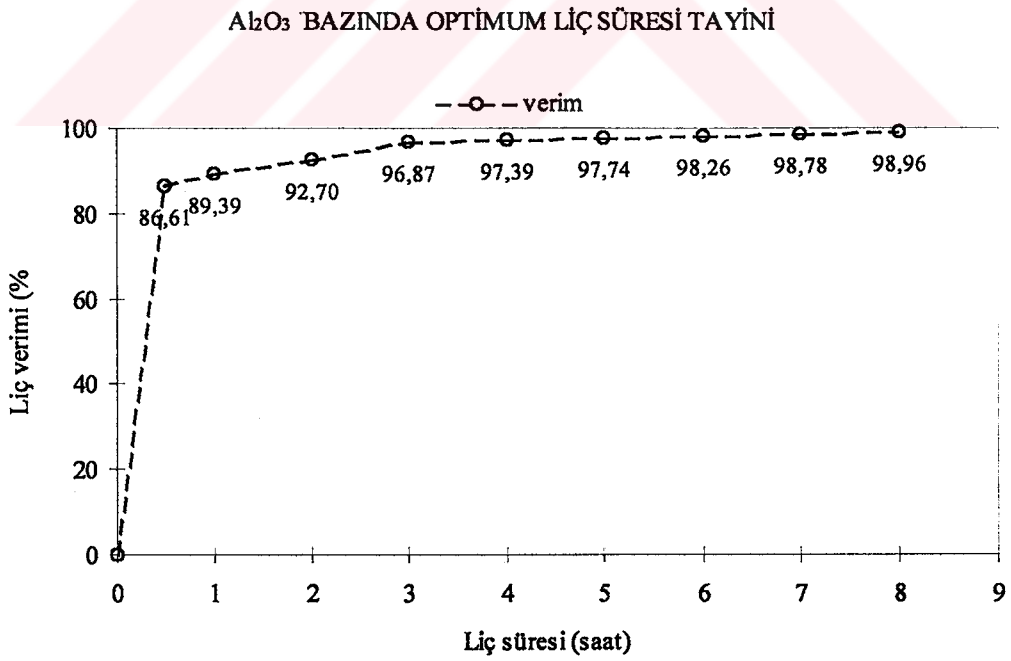
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek Fe_2O_3 oranı (6) %	liç edilecek Fe_2O_3 miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş Fe_2O_3 oranı (9) %	çözeltideki Fe_2O_3 miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
37	0	0	0	0	50,00	2,85	1,425	50,00	2,85	0,0	0,00
38	0,5	70	130	50	50,00	2,85	1,425	12,42	1,60	1,226	86,04
39	1	70	130	50	50,00	2,85	1,425	11,10	1,35	1,275	89,47
40	2	70	130	50	50,00	2,85	1,425	9,75	1,06	1,322	92,77
41	3	70	130	50	50,00	2,85	1,425	7,92	0,55	1,381	96,91
42	4	70	130	50	50,00	2,85	1,425	7,71	0,52	1,386	97,26
43	5	70	130	50	50,00	2,85	1,425	7,48	0,44	1,392	97,68
44	6	70	130	50	50,00	2,85	1,425	7,20	0,34	1,405	98,60
45	7	70	130	50	50,00	2,85	1,425	6,90	0,25	1,408	98,81
46	8	70	130	50	50,00	2,85	1,425	6,78	0,24	1,410	98,95



Şekil 36. 70°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, optimum liç süresi tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 16. 70°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, optimum liç süresi tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek Al_2O_3 oranı (6) %	liç edilecek Al_2O_3 miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş Al_2O_3 oranı (9) %	çözeltideki Al_2O_3 miktarı (10) gr	liç verimi (11) =10:7 %
47	0	0	0	0	50,00	1,15	0,575	50,00	1,15	0,0	0,00
48	0,5	70	130	50	50,00	1,15	0,575	12,42	0,62	0,498	86,61
49	1	70	130	50	50,00	1,15	0,575	11,10	0,55	0,514	89,39
50	2	70	130	50	50,00	1,15	0,575	9,75	0,43	0,533	92,70
51	3	70	130	50	50,00	1,15	0,575	7,92	0,23	0,557	96,87
52	4	70	130	50	50,00	1,15	0,575	7,71	0,20	0,560	97,39
53	5	70	130	50	50,00	1,15	0,575	7,48	0,18	0,562	97,74
54	6	70	130	50	50,00	1,15	0,575	7,20	0,14	0,565	98,26
55	7	70	130	50	50,00	1,15	0,575	6,90	0,10	0,568	98,78
56	8	70	130	50	50,00	1,15	0,575	6,78	0,09	0,569	98,96



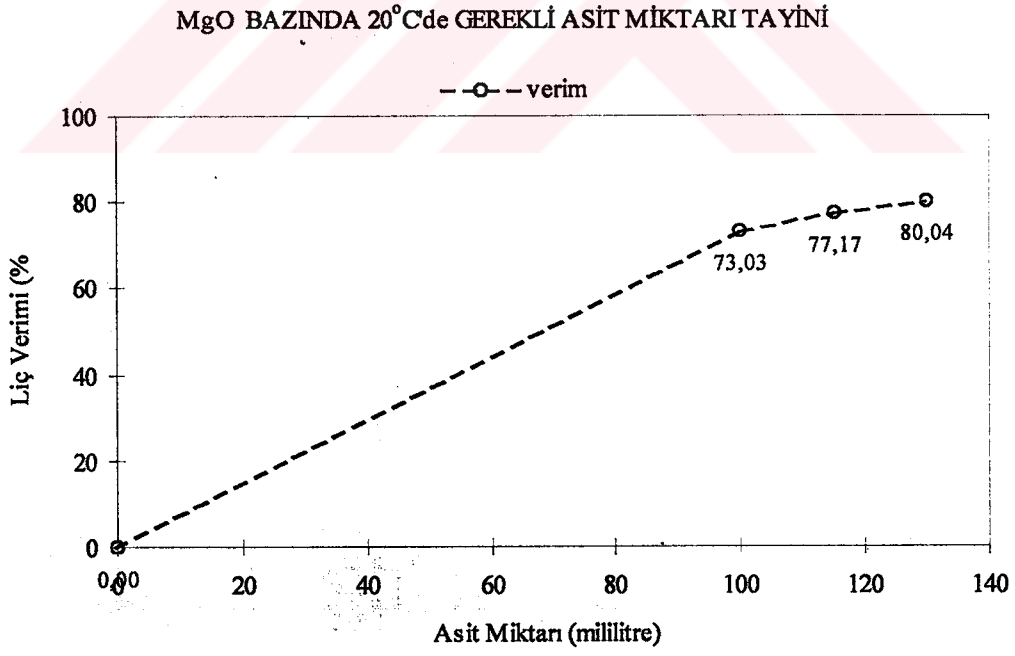
Şekil 37. 70°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, optimum liç süresi tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

6.2.3.3 20°C sıcaklıkta gerekli asit miktarı tayini

Reaksiyona giren toplam katı miktarının liç edilmesinde, 20°C sıcaklıkta optimum liç veriminin elde edilmesi amacıyla, gerekli asit miktarının tayini için yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 17, 18, 19 ve 20.'de verilmiştir.

Tablo 17. 20°C sıcaklıkta, MgO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

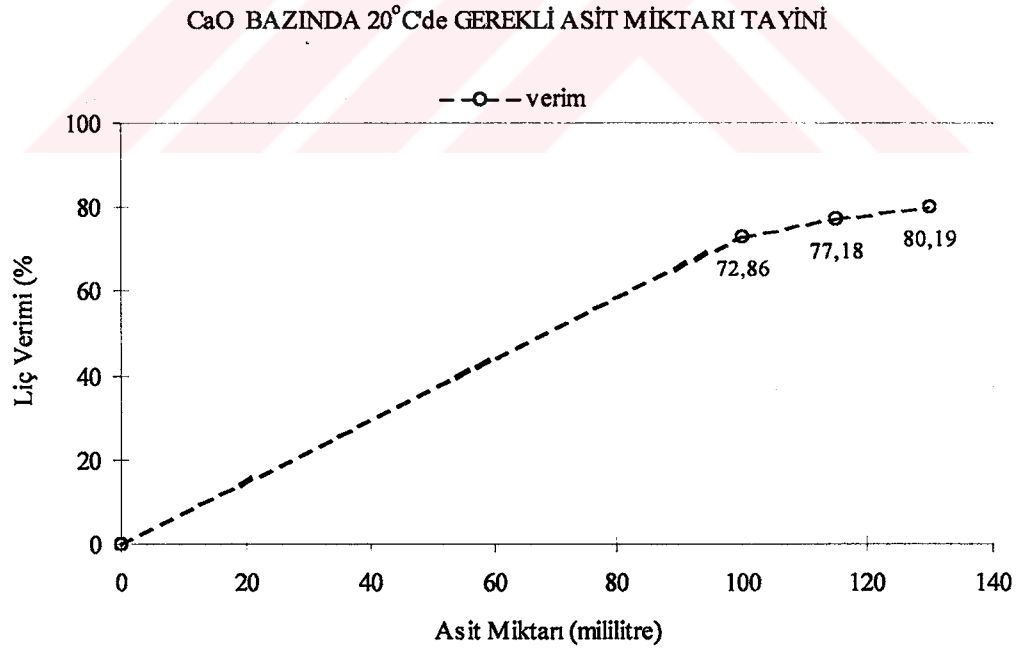
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek MgO oranı (6) %	liç edilecek MgO miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş MgO oranı (9) %	çözeltideki MgO miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
57	0	0	0	0	50,00	43,80	21,900	50,00	43,80	0,0	0,00
58	3	20	100	50	50,00	43,80	21,900	17,50	33,75	15,994	73,03
59	3	20	115	50	50,00	43,80	21,900	16,00	31,25	16,900	77,17
60	3	20	130	50	50,00	43,80	21,900	15,10	28,95	17,529	80,04



Şekil 38. 20°C sıcaklıkta, MgO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 18. 20°C sıcaklıkta, CaO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

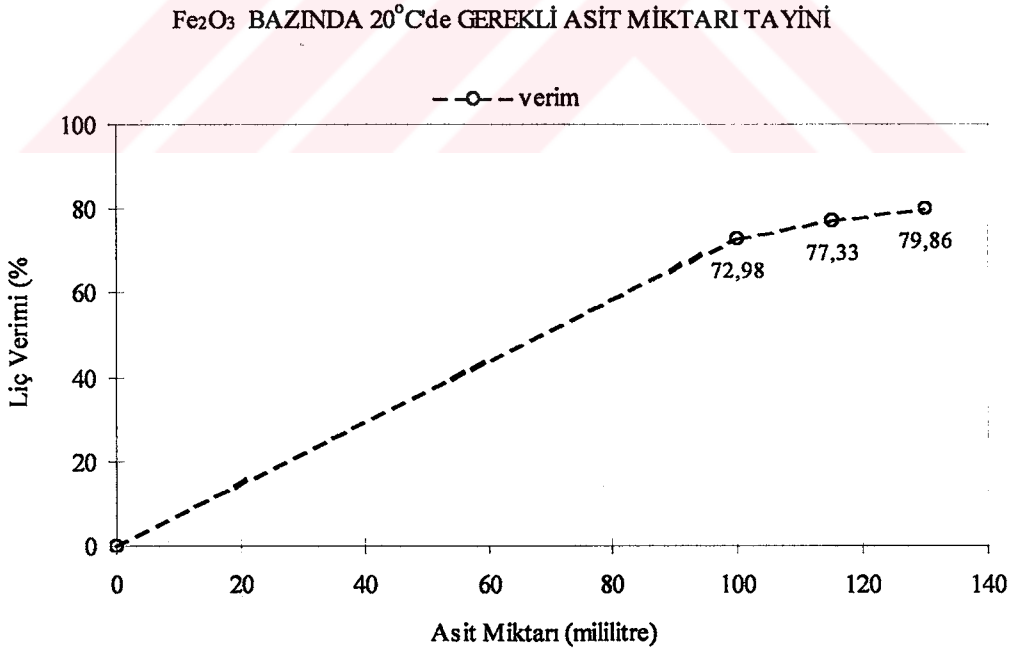
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek CaO oranı (6) %	liç edilecek CaO miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş CaO oranı (9) %	çözeltideki CaO miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
61	0	0	0	0	50,00	2,13	1,065	50,00	2,13	0,0	0,00
62	3	20	100	50	50,00	2,13	1,065	17,50	1,65	0,776	72,86
63	3	20	115	50	50,00	2,13	1,065	16,00	1,52	0,822	77,18
64	3	20	130	50	50,00	2,13	1,065	15,10	1,40	0,854	80,19



Şekil 39. 20°C sıcaklıkta, CaO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 19. 20°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

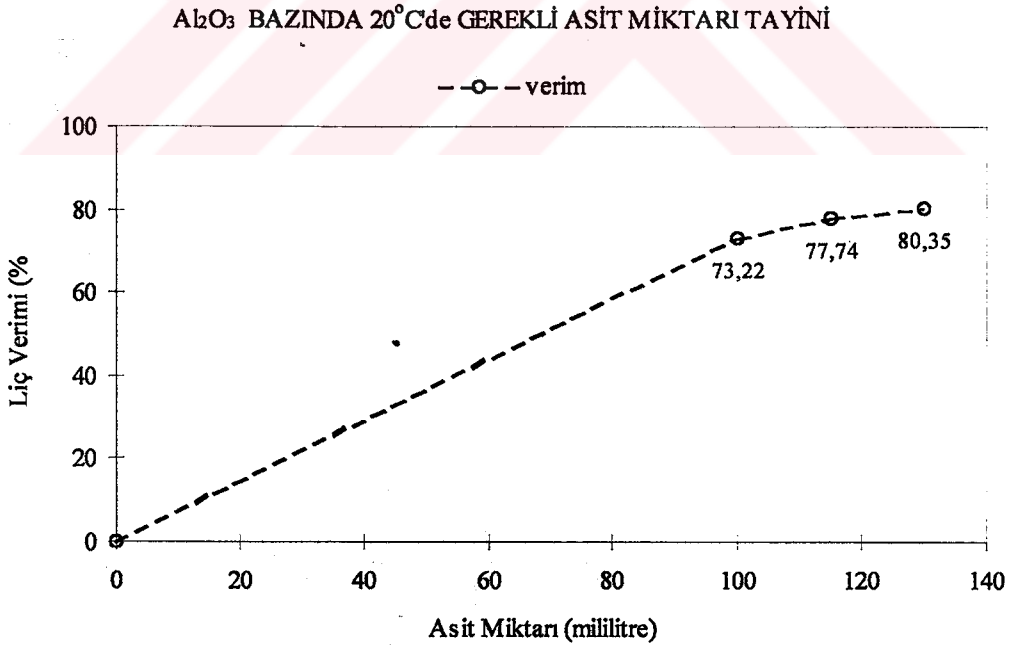
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek Fe_2O_3 oranı (6) %	liç edilecek Fe_2O_3 miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş Fe_2O_3 oranı (9) %	çözeltideki Fe_2O_3 miktarı (10) gr	liç verimi (11) =10:7 %
65	0	0	0	0	50,00	2,85	1,425	50,00	2,85	0,0	0,00
66	3	20	100	50	50,00	2,85	1,425	17,50	2,20	1,040	72,98
67	3	20	115	50	50,00	2,85	1,425	16,00	2,02	1,102	77,33
68	3	20	130	50	50,00	2,85	1,425	15,10	1,90	1,138	79,86



Şekil 40. 20°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 20. 20°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek Al_2O_3 oranı (6) %	liç edilecek Al_2O_3 miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş Al_2O_3 oranı (9) %	çözeltideki Al_2O_3 miktarı (10) gr	liç verimi (11) =10:7 %
69	0	0	0	0	50,00	1,15	0,575	50,00	1,15	0,0	0,00
70	3	20	100	50	50,00	1,15	0,575	17,50	0,88	0,421	73,22
71	3	20	115	50	50,00	1,15	0,575	16,00	0,80	0,447	77,74
72	3	20	130	50	50,00	1,15	0,575	15,10	0,75	0,462	80,35



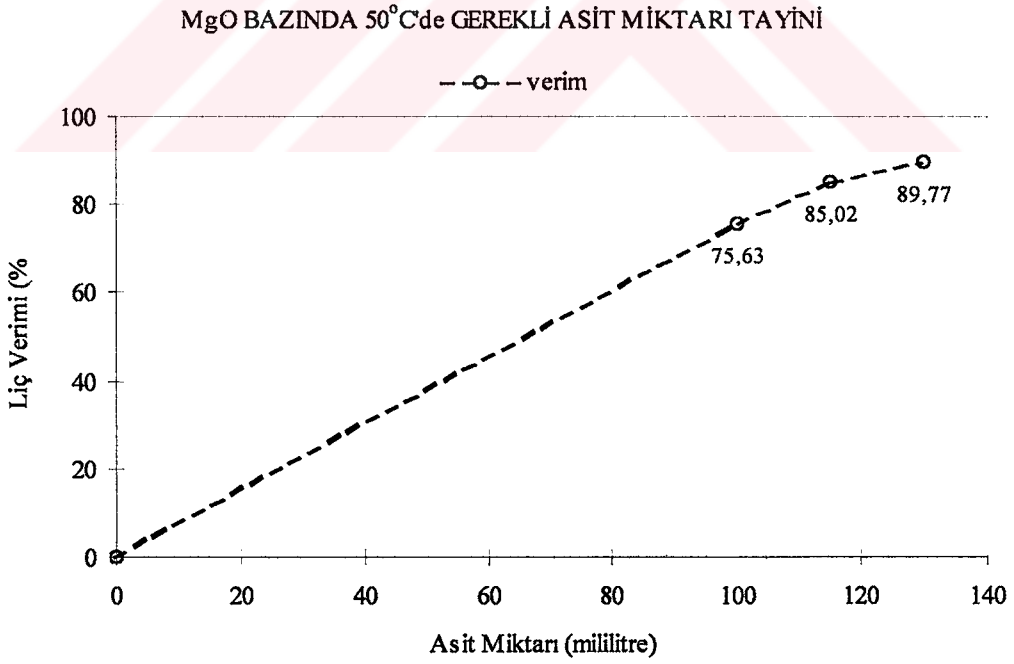
Şekil 41. 20°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

6.2.3.4 50°C sıcaklıkta gerekli asit miktarı tayini

Reaksiyona giren toplam katı miktarının liç edilmesinde, 50°C sıcaklıkta optimum liç veriminin elde edilebilmesi amacıyla, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışmaların sonuçları, Tablo 21, 22, 23 ve 24.'de verilmiştir.

Tablo 21. 50°C sıcaklıkta, MgO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek MgO oranı (6) %	liç edilecek MgO miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş MgO oranı (9) %	çözeltideki MgO miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
73	0	0	0	0	50,00	43,80	21,900	50,00	43,80	0,0	0,00
74	3	50	100	50	50,00	43,80	21,900	17,16	31,10	16,563	75,63
75	3	50	115	50	50,00	43,80	21,900	12,86	25,51	18,619	85,02
76	3	50	130	50	50,00	43,80	21,900	10,35	21,65	19,659	89,77

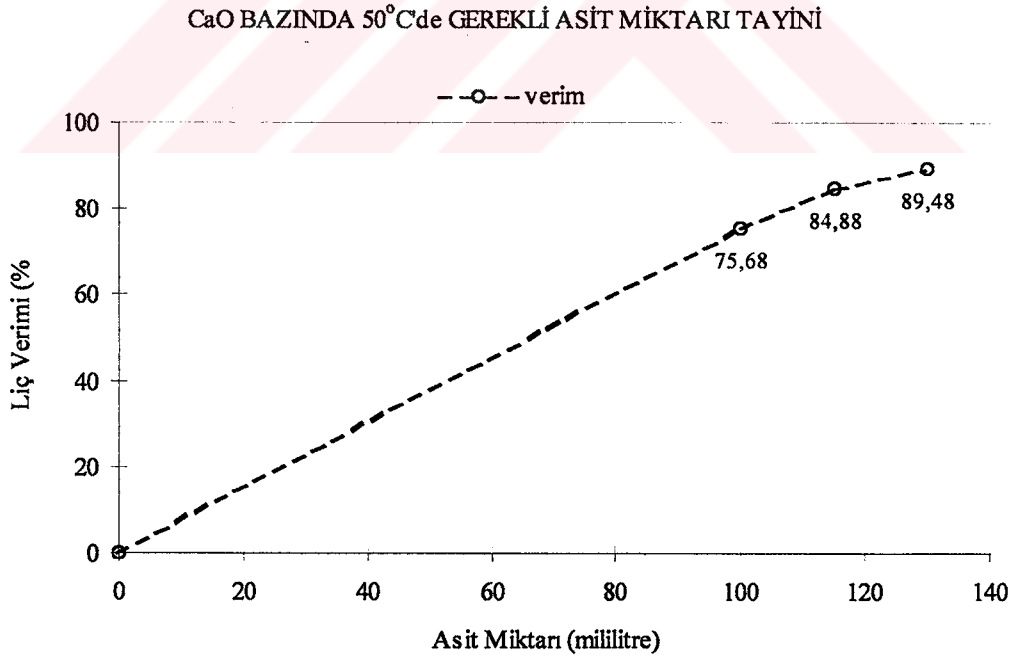


Şekil 42. 50°C sıcaklıkta, MgO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Tablo 22. 50°C sıcaklıkta, CaO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

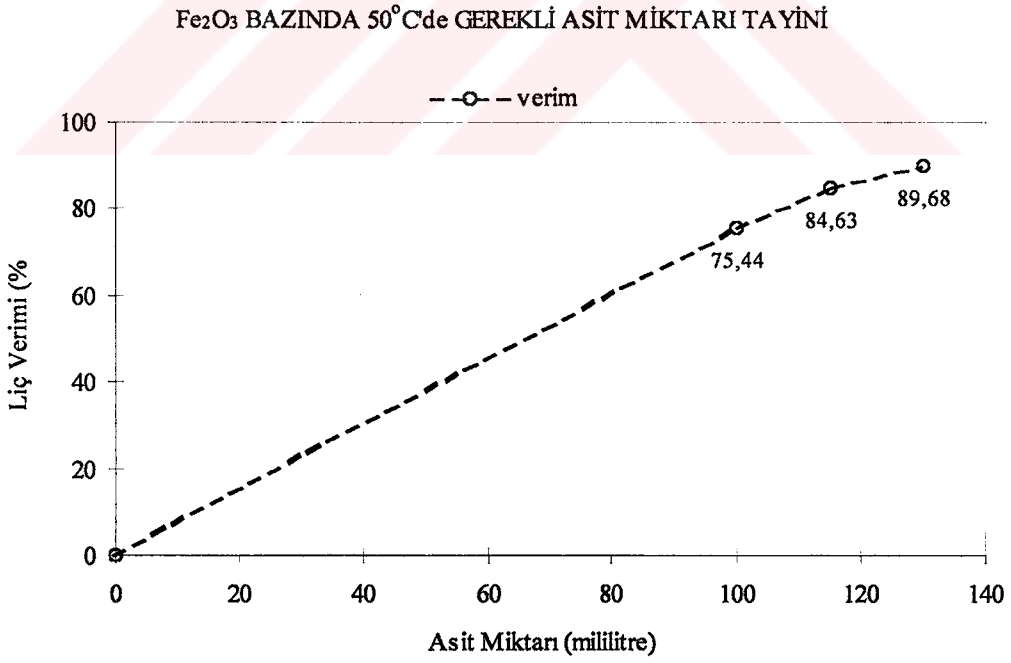
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek CaO oranı (6) %	liç edilecek CaO miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş CaO oranı (9) %	çözeltideki CaO miktarı (11) =7-10 gr	(12) =11:7 %
77	0	0	0	0	50,00	2,13	1,065	50,00	2,13	0,0	0,00
78	3	50	100	50	50,00	2,13	1,065	17,16	1,51	0,806	75,68
79	3	50	115	50	50,00	2,13	1,065	12,86	1,25	0,904	84,88
80	3	50	130	50	50,00	2,13	1,065	10,35	1,08	0,953	89,48



Şekil 43. 50°C sıcaklıkta, CaO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 23. 50°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

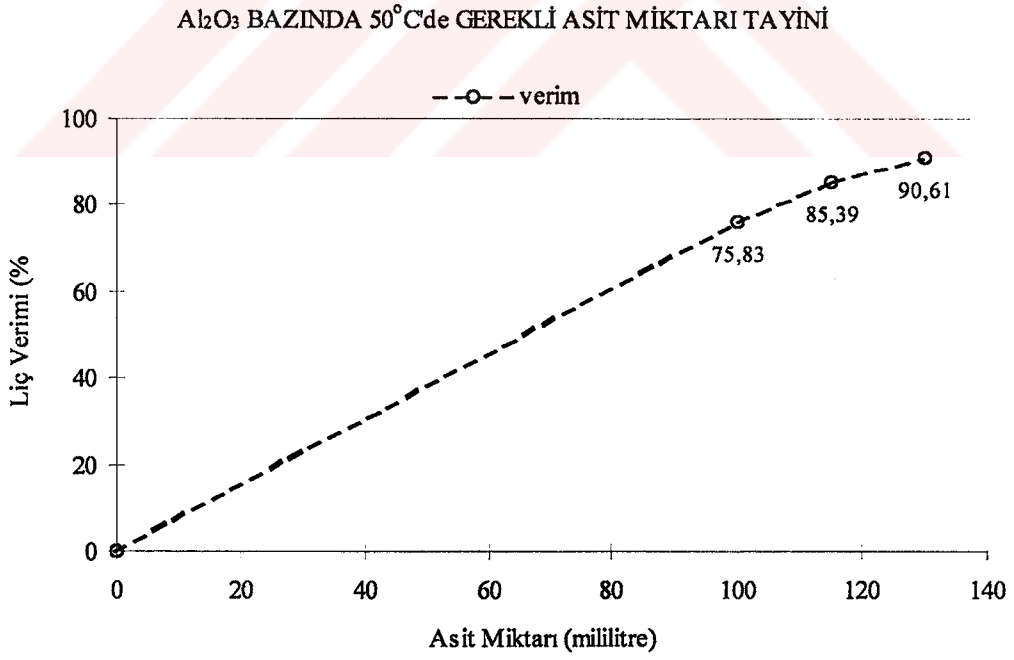
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek Fe_2O_3 oranı (6) %	liç edilecek Fe_2O_3 miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş Fe_2O_3 oranı (9) %	çözeltideki Fe_2O_3 miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
81	0	0	0	0	50,00	2,85	1,425	50,00	2,85	0,0	0,00
82	3	50	100	50	50,00	2,85	1,425	17,16	2,04	1,075	75,44
83	3	50	115	50	50,00	2,85	1,425	12,86	1,70	1,206	84,63
84	3	50	130	50	50,00	2,85	1,425	10,35	1,42	1,278	89,68



Şekil 44. 50°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 24. 50°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek Al_2O_3 oranı (6) %	liç edilecek Al_2O_3 miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş Al_2O_3 oranı (9) %	çözeltideki Al_2O_3 miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
85	0	0	0	0	50,00	1,15	0,575	50,00	1,15	0,0	0,00
86	3	50	100	50	50,00	1,15	0,575	17,16	0,81	0,436	75,83
87	3	50	115	50	50,00	1,15	0,575	12,86	0,65	0,491	85,39
88	3	50	130	50	50,00	1,15	0,575	10,35	0,52	0,521	90,61



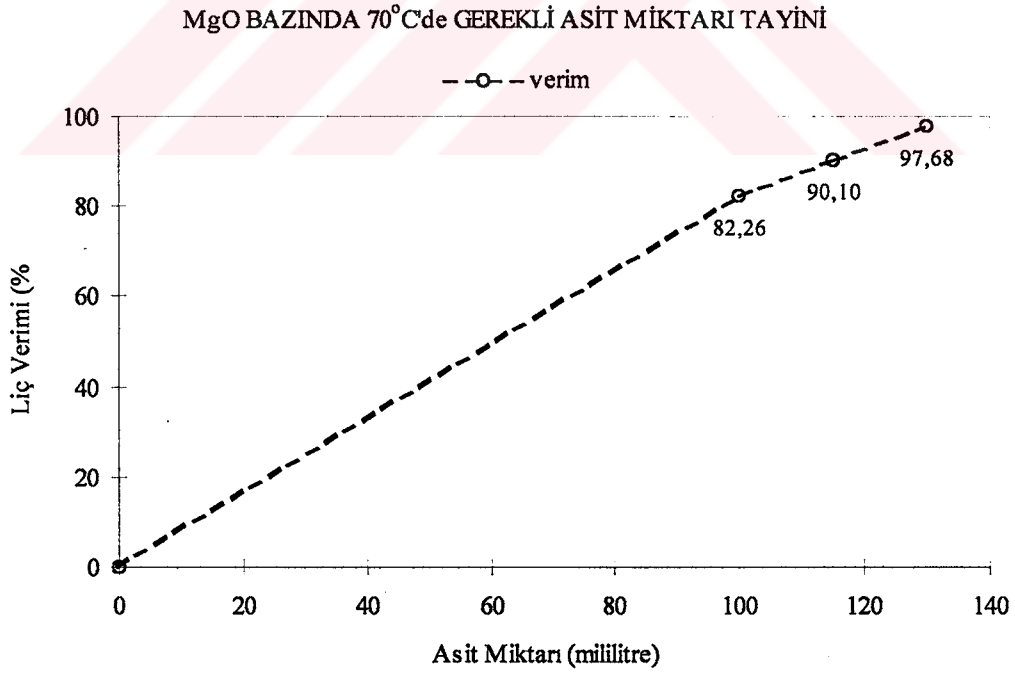
Şekil 45. 50°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

6.2.3.5 70°C sıcaklıkta gerekli asit miktarı tayini

Reaksiyona giren katı miktarının liç edilmesinde, 70°C sıcaklıkta optimum liç veriminin elde edilebilmesi amacıyla, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışmaların sonuçları, Tablo 25, 26, 27 ve 28.'de verilmiştir.

Tablo 25. 70°C sıcaklıkta, MgO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

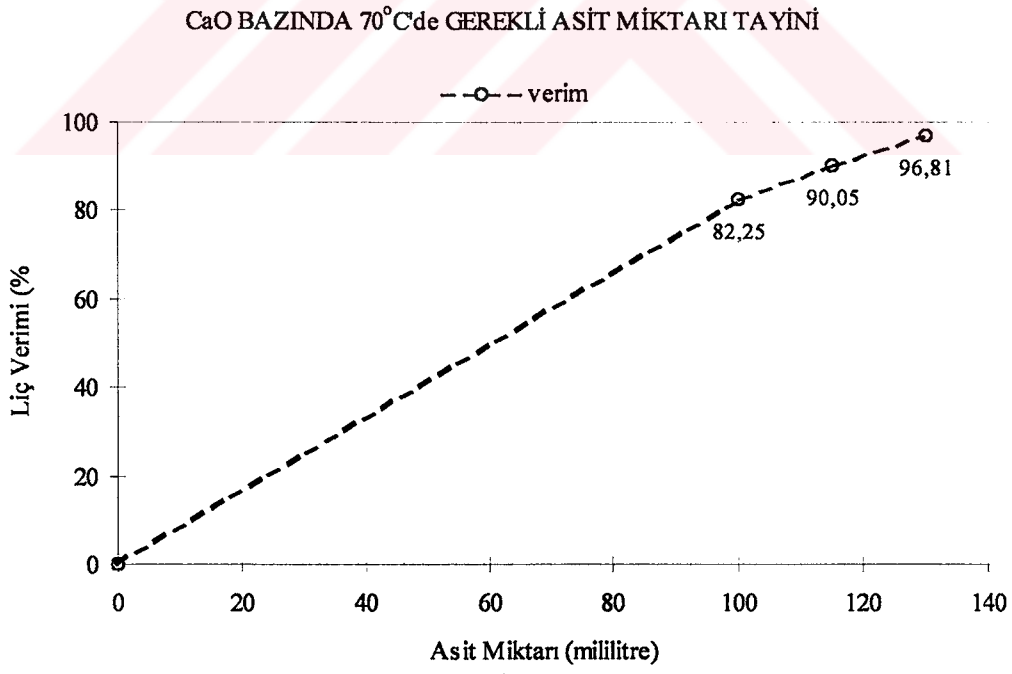
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			
	liç süresi	liç sıcaklığı	asit miktarı	su miktarı	liç edilecek katı miktarı	liç edilecek MgO oranı	liç edilecek MgO miktarı	çözünmemiş katı miktarı	çözünmemiş MgO oranı	çözeltideki MgO miktarı	liç verimi
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7) =5x6	(8)	(9)	(10)	(11) =10:7
	saat	°C	mlt	mlt	gr	%	gr	gr	%	gr	%
89	0	0	0	0	50,00	43,80	21,900	50,00	43,80	0,00	0,00
90	3	70	100	50	50,00	43,80	21,900	14,24	27,28	18,015	82,26
91	3	70	115	50	50,00	43,80	21,900	10,72	20,22	19,732	90,10
92	3	70	130	50	50,00	43,80	21,900	7,65	6,65	21,391	97,68



Şekil 46. 70°C sıcaklıkta, MgO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 26. 70°C sıcaklıkta, CaO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

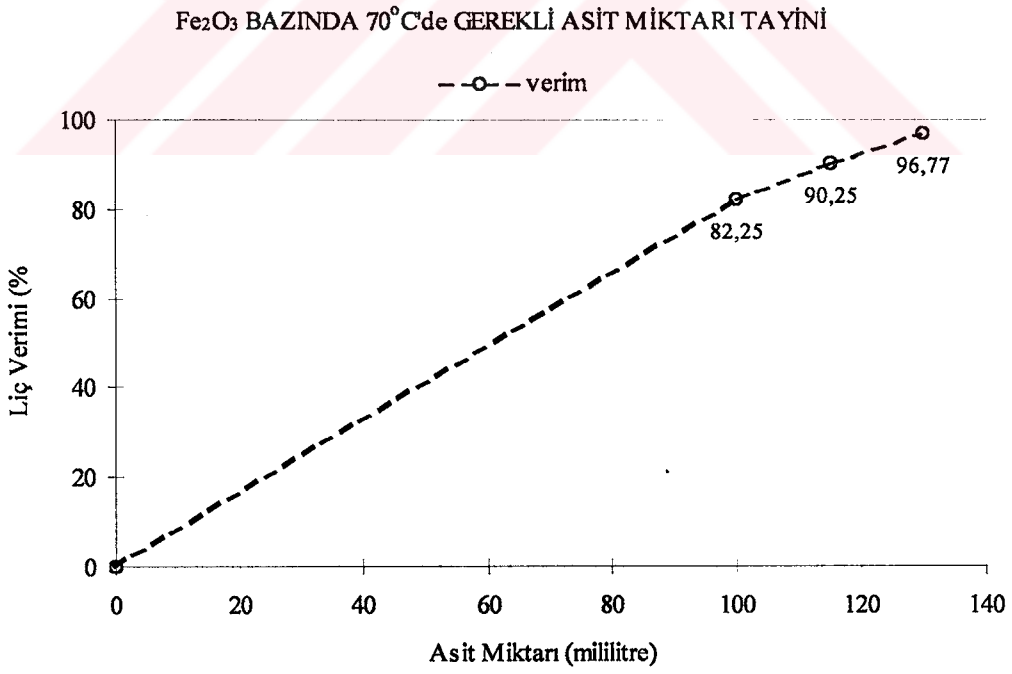
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek CaO oranı (6) %	liç edilecek CaO miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş CaO oranı (9) %	çözeltideki CaO miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
93	0	0	0	0	50,00	2,13	1,065	50,00	2,13	0,00	0,00
94	3	70	100	50	50,00	2,13	1,065	14,24	1,33	0,876	82,25
95	3	70	115	50	50,00	2,13	1,065	10,72	0,99	0,959	90,05
96	3	70	130	50	50,00	2,13	1,065	7,65	0,45	1,031	96,81



Şekil 47. 70°C sıcaklıkta, CaO bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 27. 70°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

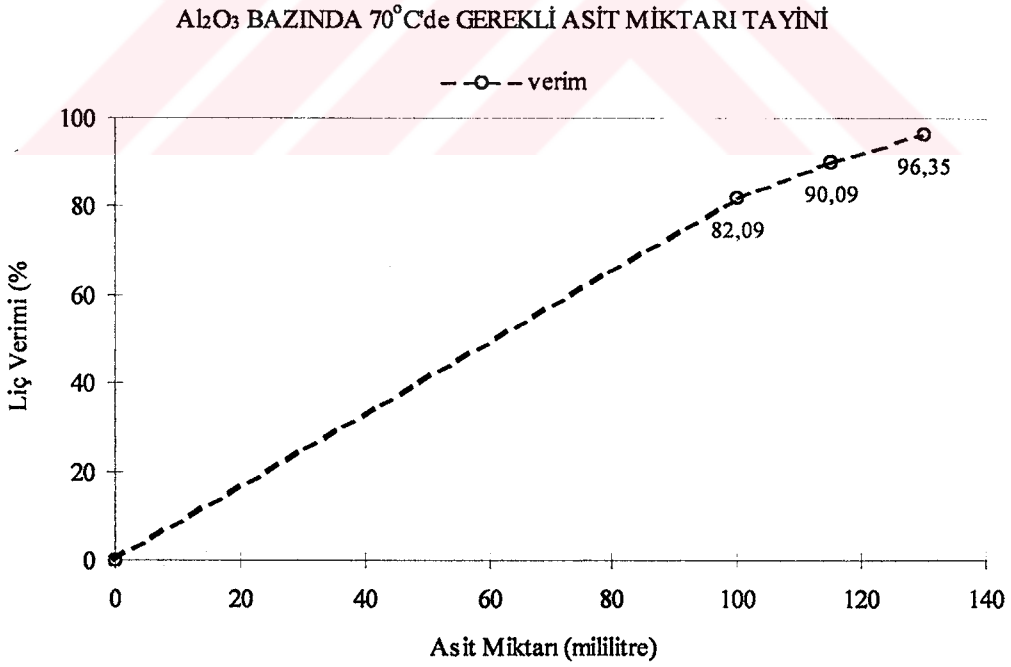
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek Fe_2O_3 oranı (6) %	liç edilecek Fe_2O_3 miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş Fe_2O_3 oranı (9) %	çözeltideki Fe_2O_3 miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
97	0	0	0	0	50,00	2,85	1,425	50,00	2,85	0,00	0,00
98	3	70	100	50	50,00	2,85	1,425	14,24	1,78	1,172	82,25
99	3	70	115	50	50,00	2,85	1,425	10,72	1,30	1,286	90,25
100	3	70	130	50	50,00	2,85	1,425	7,65	0,60	1,379	96,77



Şekil 48. 70°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 28. 70°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek Al_2O_3 oranı (6) %	liç edilecek Al_2O_3 miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş Al_2O_3 oranı (9) %	çözeltideki Al_2O_3 miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
101	0	0	0	0	50,00	1,15	0,575	50,00	1,15	0,0	0,00
102	3	70	100	50	50,00	1,15	0,575	14,24	0,72	0,472	82,09
103	3	70	115	50	50,00	1,15	0,575	10,72	0,53	0,518	90,09
104	3	70	130	50	50,00	1,15	0,575	7,65	0,28	0,554	96,35



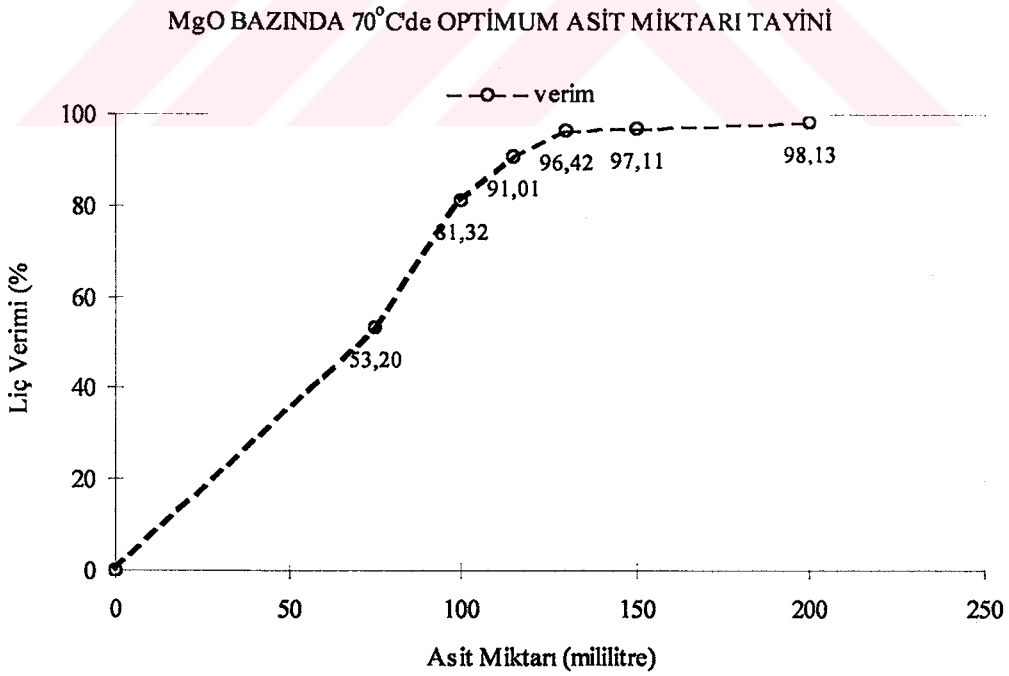
Şekil 49. 70°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, gerekli asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

6.2.3.6 Optimum asit miktarı tayini

Reaksiyona giren toplam katı miktarının liç edilmesinde, sıcaklığa bağlı olarak optimum liç veriminin elde edilebilmesi amacıyla, optimum asit miktarı tayini için yapılan çalışmaların sonuçları, Tablo 29, 30, 31 ve 32.'de verilmiştir.

Tablo 29. 70°C sıcaklıkta, MgO bazında, optimum asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

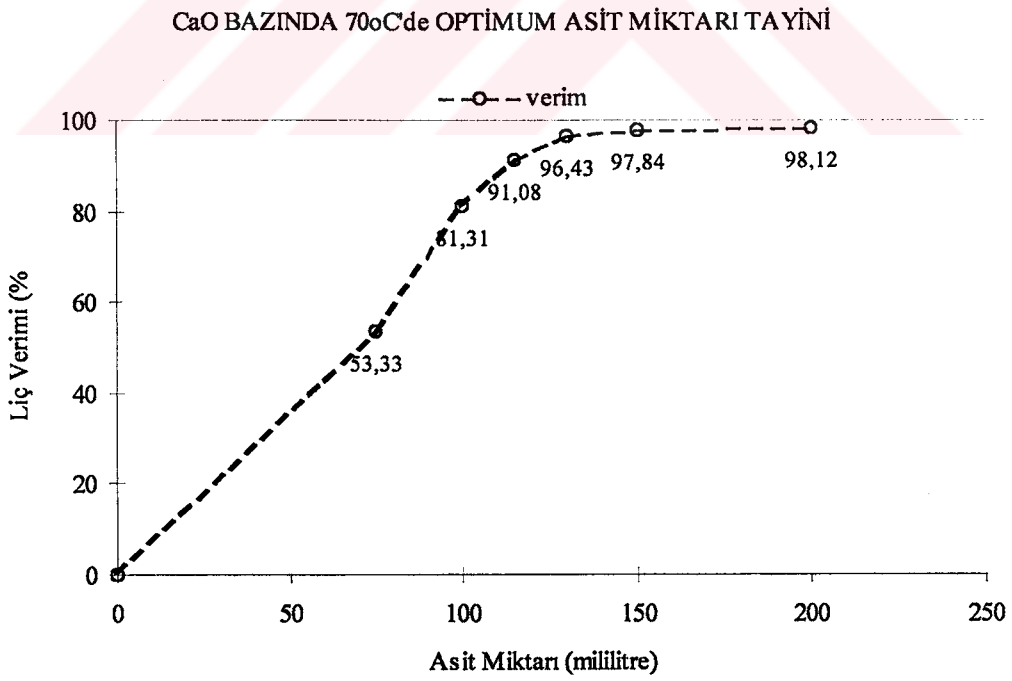
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek MgO oranı (6) %	liç edilecek MgO miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş MgO oranı (9) %	çözeltideki MgO miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
105	0	0	0	0	50,00	43,80	21,900	50,00	43,80	0,0	0,00
106	3	70	75	50	50,00	43,80	21,900	26,89	38,12	11,650	53,20
107	3	70	100	50	50,00	43,80	21,900	14,62	27,98	17,809	81,32
108	3	70	115	50	50,00	43,80	21,900	10,35	19,01	19,932	91,01
109	3	70	130	50	50,00	43,80	21,900	7,96	9,85	21,116	96,42
110	3	70	150	50	50,00	43,80	21,900	7,20	8,81	21,266	97,11
111	3	70	200	50	50,00	43,80	21,900	7,01	5,85	21,490	98,13



Şekil 50. 70°C sıcaklıkta, MgO bazında, optimum asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 30. 70°C sıcaklıkta, CaO bazında, optimum asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

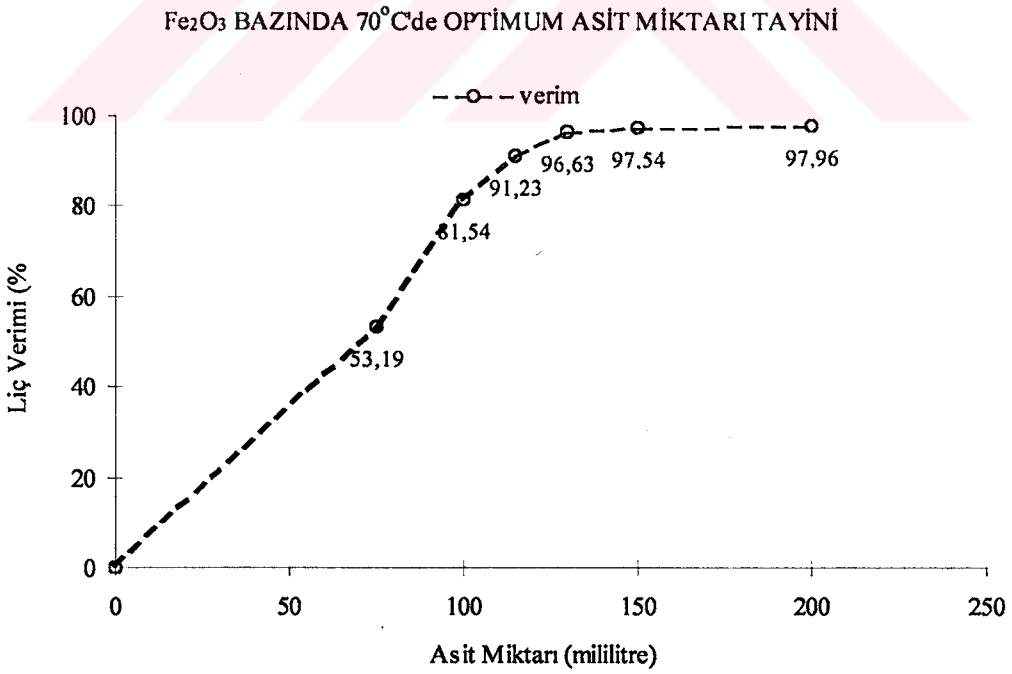
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek CaO oranı (6) %	liç edilecek CaO miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş CaO oranı (9) %	çözeltideki CaO miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
112	0	0	0	0	50,00	2,13	1,065	50,00	2,13	0,0	0,00
113	3	70	75	50	50,00	2,13	1,065	26,89	1,85	0,568	53,33
114	3	70	100	50	50,00	2,13	1,065	14,62	1,36	0,866	81,31
115	3	70	115	50	50,00	2,13	1,065	10,35	0,92	0,970	91,08
116	3	70	130	50	50,00	2,13	1,065	7,96	0,48	1,027	96,43
117	3	70	150	50	50,00	2,13	1,065	7,20	0,32	1,042	97,84
118	3	70	200	50	50,00	2,13	1,065	7,01	0,28	1,045	98,12



Şekil 51. 70°C sıcaklıkta, CaO bazında, optimum asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 31. 70°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, optimum asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

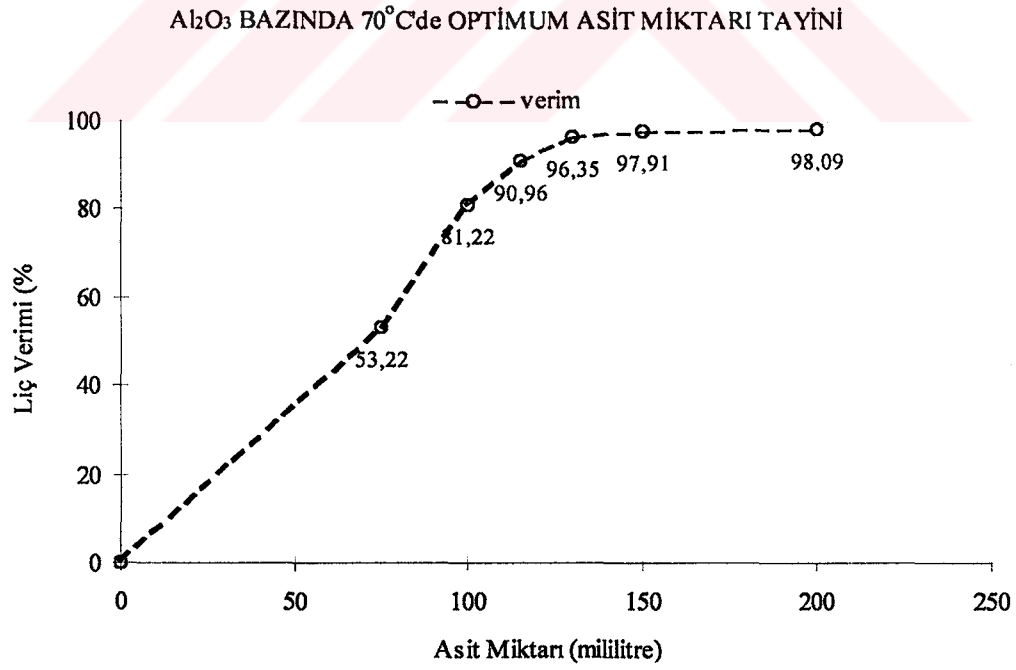
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek Fe_2O_3 oranı (6) %	liç edilecek Fe_2O_3 miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş Fe_2O_3 oranı (9) %	çözeltideki Fe_2O_3 miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
119	0	0	0	0	50,00	2,85	1,425	50,00	2,85	0,00	0,00
120	3	70	75	50	50,00	2,85	1,425	26,89	2,48	0,758	53,19
121	3	70	100	50	50,00	2,85	1,425	14,62	1,80	1,162	81,54
122	3	70	115	50	50,00	2,85	1,425	10,35	1,21	1,300	91,23
123	3	70	130	50	50,00	2,85	1,425	7,96	0,60	1,377	96,63
124	3	70	150	50	50,00	2,85	1,425	7,20	0,48	1,390	97,54
125	3	70	200	50	50,00	2,85	1,425	7,01	0,41	1,396	97,96



Şekil 52. 70°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, optimum asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 32. 70°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, optimum asit miktarı tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek Al_2O_3 oranı (6) %	liç edilecek Al_2O_3 miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş Al_2O_3 oranı (9) %	çözeltideki Al_2O_3 miktarı (10) gr	liç verimi (11) =10:7 %
126	0	0	0	0	50,00	1,15	0,575	50,00	1,15	0,0	0,00
127	3	70	75	50	50,00	1,15	0,575	26,89	1,00	0,306	53,22
128	3	70	100	50	50,00	1,15	0,575	14,62	0,74	0,467	81,22
129	3	70	115	50	50,00	1,15	0,575	10,35	0,50	0,523	90,96
130	3	70	130	50	50,00	1,15	0,575	7,96	0,27	0,554	96,35
131	3	70	150	50	50,00	1,15	0,575	7,20	0,17	0,563	97,91
132	3	70	200	50	50,00	1,15	0,575	7,01	0,15	0,564	98,09



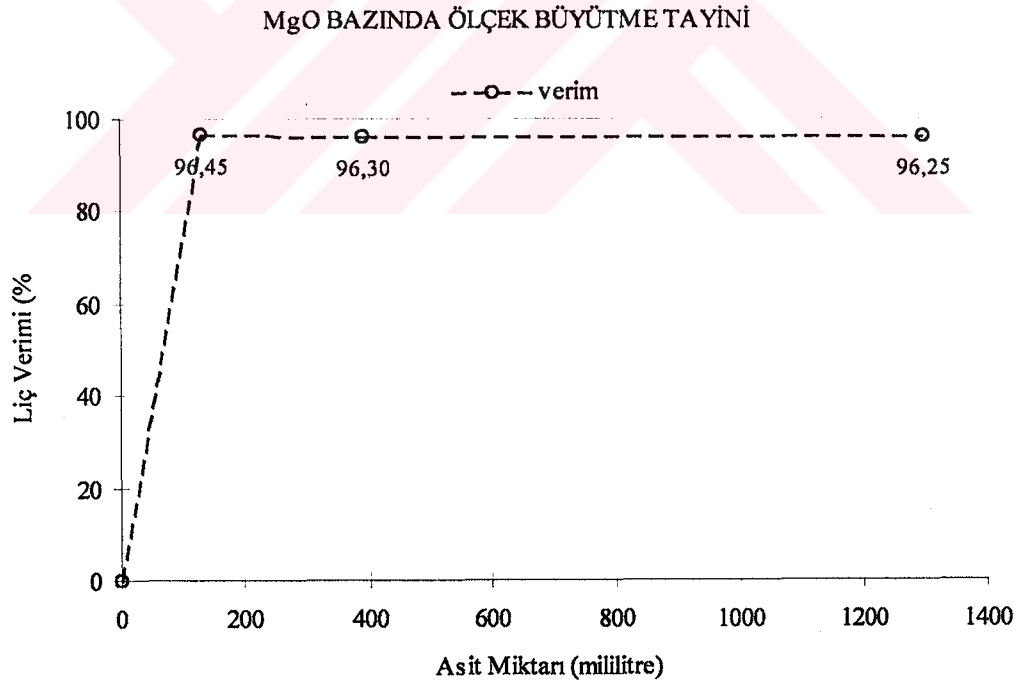
Şekil 53. 70°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, optimum asit miktarı tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

6.2.3.7 Ölçek büyütme deneyleri

Sabit liç şartlarına (süre : 3 saat, sıcaklık : 70°C, katı : 50 gram, asit : 130 mlt ve su : 50 mlt) bağlı olarak, liç edilen malzeme miktarı ile bunun için gerekli olan asit miktarları 1, 3 ve 10 kat arttırılmasıyla yapılan çalışmada, liç verimi değişiminin izlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmaların sonuçları, Tablo 33, 34, 35 ve 36.'da verilmiştir.

Tablo 33. 70°C sıcaklıkta, MgO bazında, ölçek büyütme tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

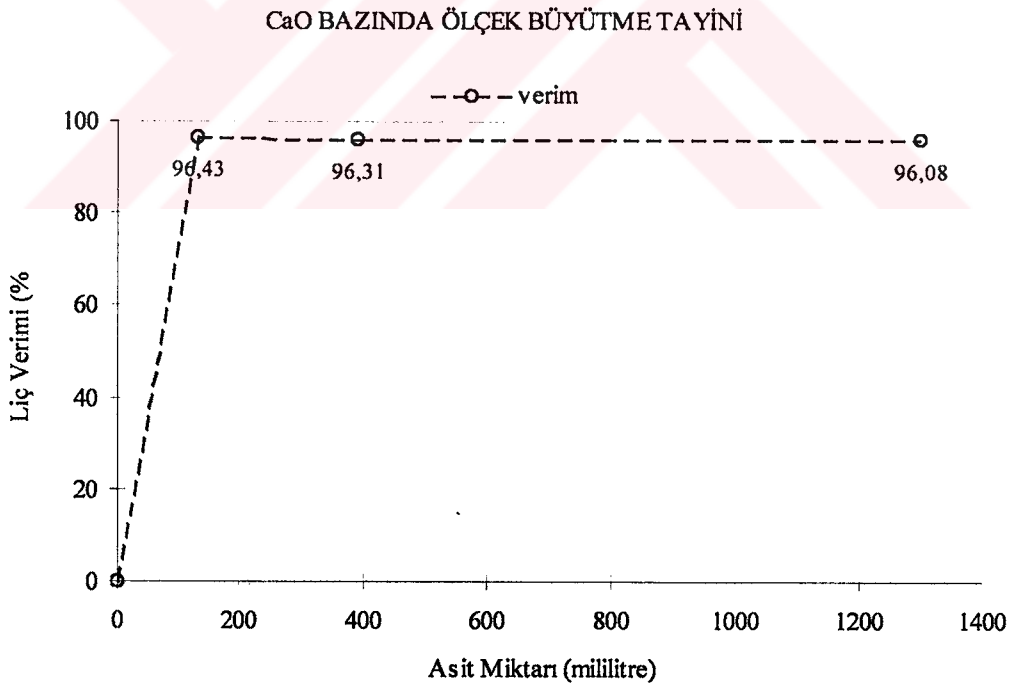
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi	liç sıcaklığı	asit miktarı	su miktarı	liç edilecek katı miktarı	liç edilecek MgO oranı	liç edilecek MgO miktarı	çözünmemiş katı miktarı	çözünmemiş MgO oranı	çözeltideki MgO miktarı	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7) =5x6	(8)	(9)	(10)	(11) =10:7
	saat	°C	mlt	mlt	gr	%	gr	gr	%	gr	%
133	0	0	0	0	50,00	43,80	21,900	50,00	43,80	0,00	0,00
134	3	70	130	50	50,00	43,80	21,900	8,19	9,50	21,122	96,45
135	3	70	390	150	150,00	43,80	65,700	25,04	9,70	63,271	96,30
136	3	70	1300	500	500,00	43,80	219,000	83,69	9,80	210,798	96,25



Şekil 54. 70°C sıcaklıkta, MgO bazında, ölçek büyütme tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 34. 70°C sıcaklıkta, CaO bazında, ölçek büyütme tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

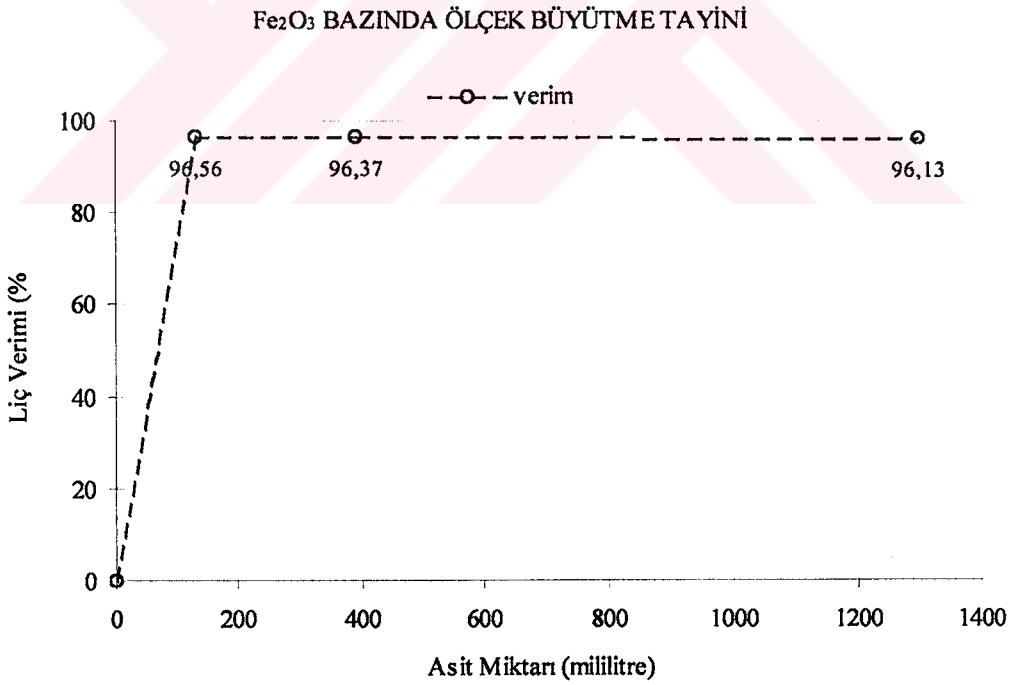
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek CaO oranı (6) %	liç edilecek CaO miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş CaO oranı (9) %	çözeltideki CaO miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
137	0	0	0	0	50,00	2,13	1,065	50,00	2,13	0,00	0,00
138	3	70	130	50	50,00	2,13	1,065	8,19	0,46	1,027	96,43
139	3	70	390	150	150,00	2,13	3,195	25,04	0,47	3,077	96,31
140	3	70	1300	500	500,00	2,13	10,650	83,69	0,50	10,232	96,08



Şekil 55. 70°C sıcaklıkta, CaO bazında, ölçek büyütme tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

Tablo 35. 70°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, ölçek büyütme tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek Fe_2O_3 oranı (6) %	liç edilecek Fe_2O_3 miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş Fe_2O_3 oranı (9) %	çözeltideki Fe_2O_3 miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
141	0	0	0	0	50,00	2,85	1,425	50,00	2,85	0,00	0,00
142	3	70	130	50	50,00	2,85	1,425	8,19	0,60	1,376	96,56
143	3	70	390	150	150,00	2,85	4,275	25,04	0,62	4,120	96,37
144	3	70	1300	500	500,00	2,85	14,250	83,69	0,66	13,698	96,13

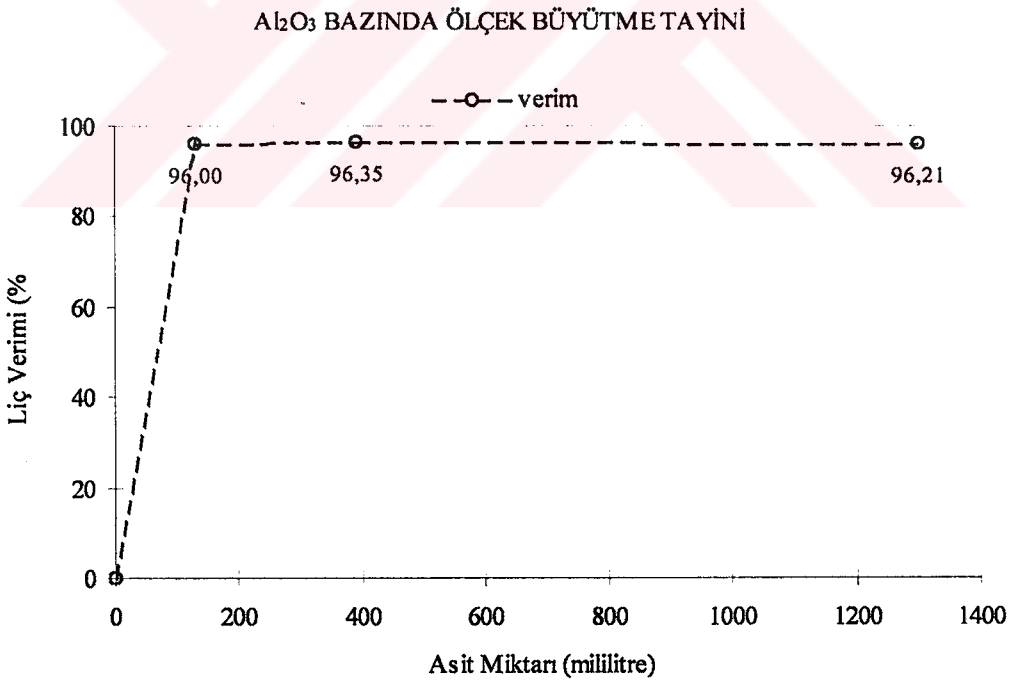


Şekil 56. 70°C sıcaklıkta, Fe_2O_3 bazında, ölçek büyütme tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Tablo 36. 70°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, ölçek büyütme tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi (1) saat	liç sıcaklığı (2) °C	asit miktarı (3) mlt	su miktarı (4) mlt	liç edilecek katı miktarı (5) gr	liç edilecek Al_2O_3 oranı (6) %	liç edilecek Al_2O_3 miktarı (7) =5x6 gr	çözünmemiş katı miktarı (8) gr	çözünmemiş Al_2O_3 oranı (9) %	çözeltideki Al_2O_3 miktarı (10) gr	(11) =10:7 %
145	0	0	0	0	50,00	1,15	0,575	50,00	1,15	0,00	0,00
146	3	70	130	50	50,00	1,15	0,575	8,19	0,28	0,552	96,00
147	3	70	390	150	150,00	1,15	1,725	25,04	0,25	1,662	96,35
148	3	70	1300	500	500,00	1,15	5,750	83,69	0,26	5,532	96,21



Şekil 57. 70°C sıcaklıkta, Al_2O_3 bazında, ölçek büyütme tayini için yapılan çalışma sonuçlarının verim grafiği.

6.2.3.8 Deney sonuçlarının tekrarlanabilirliği

Deneysel çalışmalar bir plan çerçevesinde yapılmıştır. Bundan dolayı, aynı deney şartlarında bazı çalışmalar tekrar edilmiştir. Tekrarlanmış çalışmalar, Tablo 37., 38. ve 39.'da düzenlenerek standart sapmaları hesaplanmıştır. Hesaplama; MicroSoft Excel programı ile yapılmış ve sonuçlar ilgili tablolarda ilgili yerlere yazılmıştır.

Standart Sapma istatistiksel analizde büyük önemi olan bir dağılma ölçüsüdür. "Kareli Ortalama Sapma" adı da verilen bu ölçü "değişkenlerin aritmetik ortalamadan sapmalarının kareli ortalaması"dır. Standart Sapma en iyi şekilde varyanstan yola çıkılarak anlatılabilir. Bir dağılımda varyans; birim değerlerin aritmetik ortalamadan farklarının karelerinin toplamının birim sayısından bir eksiğine bölümüdür. Standart Sapma da, varyansın pozitif karekökü'dür. Standart sapmanın temelinde sapma kavramı yatmaktadır. Sapma, bir serinin herhangi bir "X" değişkeni ile ortalaması arasındaki farktır. Sonuç olarak Standart Sapma; bir serideki değerlerin aritmetik ortalamadan sapmalarının kareli ortalaması, varyansın karekökü'dür. Standart Sapma, σ ile gösterilir ve (6.5.)'de verilen formül ile hesaplanır.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(X_i - \overline{X}\right)^2}{N-1}} \qquad \text{.....} \qquad (6.5.)$$

X_i : Değişken, $\overline{X}$: Aritmetik Ortalama, N : Dönem (birim) sayısı,

Genel olarak, standart sapmanın küçük olması; ortalamadan sapmaların ve riskin az olduğunun, büyük olması ise; ortalamadan sapmaların, riskin çok olduğunun göstergesidir (www.analiz.com/Standart Sapma, 2002).

Tablo 37. 20°C liç sıcaklığı, MgO bazında, deney sonuçlarının tekrarlanabilirliği tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi	liç sıcaklığı	asit miktarı	su miktarı	liç edilecek katı miktarı	liç edilecek MgO oranı	liç edilecek MgO miktarı	çözünmemiş katı miktarı	çözünmemiş MgO oranı	çözeltideki MgO miktarı	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7) =5x6	(8)	(9)	(10)	(11) =10:7
	saat	°C	mlt	mlt	gr	%	gr	gr	%	gr	%
2	3	20	130	50	50,00	43,80	21,900	16,02	29,85	17,118	78,16
60	3	20	130	50	50,00	43,80	21,900	15,10	28,95	17,529	80,04
ARİTMETİK ORTALAMA :								15,56	29,40	17,324	79,10
STANDART SAPMA :								0,65	0,64	0,291	1,33

Tablo 38. 50°C liç sıcaklığı, MgO bazında, deney sonuçlarının tekrarlanabilirliği tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			Liç verimi
	liç süresi	liç sıcaklığı	asit miktarı	su miktarı	liç edilecek katı miktarı	liç edilecek MgO oranı	liç edilecek MgO miktarı	çözünmemiş katı miktarı	çözünmemiş MgO oranı	çözeltideki MgO miktarı	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7) =5x6	(8)	(9)	(10)	(11) =10:7
	saat	°C	mlt	mlt	gr	%	gr	gr	%	gr	%
3	3	50	130	50	50,00	43,80	21,900	11,40	21,50	19,449	88,81
76	3	50	130	50	50,00	43,80	21,900	10,35	21,65	19,659	89,77
ARİTMETİK ORTALAMA :								10,88	21,58	19,554	89,29
STANDART SAPMA :								0,74	0,11	0,148	0,68

Tablo 39. 70°C liç sıcaklığı, MgO bazında, deney sonuçlarının tekrarlanabilirliği tayini için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları.

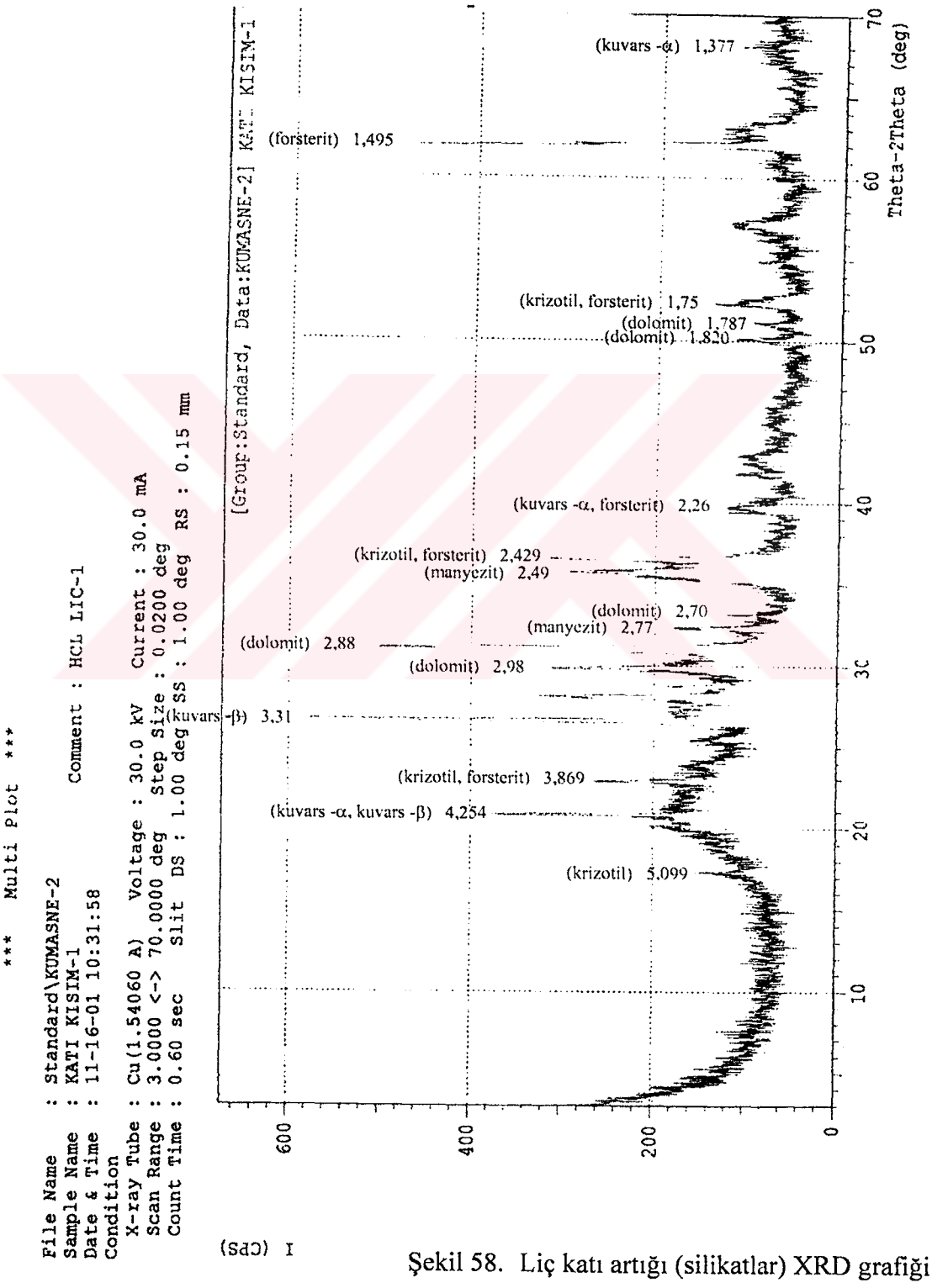
Sıra no	Liç şartları				Liç öncesi			Liç sonrası			liç verimi
	liç süresi	liç sıcaklığı	asit miktarı	su miktarı	liç edilecek katı miktarı	liç edilecek MgO oranı	liç edilecek MgO miktarı	çözünmemiş katı miktarı	çözünmemiş MgO oranı	çözeltideki MgO miktarı	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7) =5x6	(8)	(9)	(10)	(11) =10:7
	saat	°C	mlt	mlt	gr	%	gr	gr	%	gr	%
4	3	70	130	50	50,00	43,80	21,900	8,03	9,80	21,113	96,41
21	3	70	130	50	50,00	43,80	21,900	7,92	8,70	21,211	96,85
92	3	70	130	50	50,00	43,80	21,900	7,65	6,65	21,391	97,68
109	3	70	130	50	50,00	43,80	21,900	7,96	9,85	21,116	96,42
134	3	70	130	50	50,00	43,80	21,900	8,19	9,50	21,122	96,45
ARİTMETİK ORTALAMA :								7,95	8,90	21,191	96,76
STANDART SAPMA :								0,20	1,34	0,119	0,54

Tablo 37., 38. ve 39.'da verilen standart sapma değerleri incelendiğinde, değerlerin 0,11 ile 1,34 arasında değiştiği gözlenmiştir. Standart sapma değerlerinin çok küçük olması, yapılan deneysel çalışmaların hassasiyetinin yüksek olduğunu ifade etmektedir.

Şekil 65, liç katı artığı (silikatların) XRD grafiğini göstermektedir. Malzeme çoğunlukla kuvarstan ibarettir. Çok az miktarda manyezit, dolomit, krizotil ve forsterit bulunmaktadır.

6.2.3.9 Liç katı artığı (silikatlar) XRD grafiği

Şekil 58.'de Liç katı artığı (silikatlar) xrd grafiği verilmiştir.



Şekil 58. Liç katı artığı (silikatlar) XRD grafiği.

6.2.4 $MgCl_2$ çözeltisi üretim prosesi için sonuçlar ve öneriler

1 - Optimum liç sıcaklığı tayini : Liç ortamının ısıtılmasıyla, liç veriminin arttığı, yapılan ön çalışmalarda bariz bir şekilde gözlenmiştir. Çalışmaların Kümaş'ta uygulanacağı ve Kümaş'ın da artık ısıdan yararlandığı göz önüne alınarak, optimum liç sıcaklığının tayini için deneyler yapıldı. 60 devir/dakika karıştırma hızı, 3 saat liç süresi, 50 gram su, 50 gram katı ve 130 mlt asit ile 20°C, 50°C ve 70°C şartlarında yapılan deneylerde alınan sonuçlar Tablo 9, 10, 11 ve 12.'de verilmiştir. İlgili tablolar incelendiğinde, MgO bazında %96,41 gibi yüksek liç verimi, 70°C sıcaklıkta yapılan çalışmada elde edilmiştir. 70°C sıcaklık, Kümaş'ın mevcut ısı kullanma pozisyonu göz önüne alındığında rahatlıkla uygulanabilecek, aynı zamanda da liç prosesi için ek bir maliyet getirmeyecek bir sıcaklık olduğu ifade edilebilir.

2 - Optimum liç süresinin tayini : Daha önce yapılan ön denemeler ışığında; 70°C ortam sıcaklığında, 60 devir/dakika karıştırma hızı, 130 mlt asit, 50 mlt su ve 50 gram katı ile optimum liç süresinin tayini amacıyla yapılan liç deneyinin sonuçları, Tablo 13, 14, 15 ve 16'da verilmiştir. İlgili tablolardaki sonuçlar incelendiğinde, MgO bazında, 3 saat sonra malzemenin % 96,85'sinin çözündüğü, daha sonraki zaman artışlarında çözünmenin hızının çok düştüğü gözlenmektedir. İlk 1 saat süre içerisinde çözünme, MgO bazında, % 89,63 iken, 3 saatten sonraki her bir saatlik zaman dilimde yaklaşık % 1'lik bir miktarın çözündüğü izlenmektedir. Bu duruma göre, *optimum liç süresinin 3 saat olduğu ifade edilebilir*. 3 saat sonunda çözünmeyen % 4'lük katı malzeme mineralojik analiz edildiğinde, yaklaşık 1 mm boyutundaki iri serpantin ve manyezit tanelerinin varlığı gözlenmiştir. 3 saat sonunda malzemenin, MgO bazında, %96,85'inin çözünmesi çok iyi bir sonuç olarak değerlendirilebilir. Çalışmanın işletmeye uygulanmasında liç süresinin 3 saat olması önerilmektedir.

3 - Gerekli asit miktarı tayini : Bölüm 6.2.2'deki liç reaksiyon denklemlerine göre, elektro-filtre manyezit tozunu liç etmek için yeterli olacak asit miktarının tayini amacıyla deneyler yapıldı. Bu deneylerden beklenen amaç, en yüksek çözünmeyi yeteri kadar az asit ile nasıl yapılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bunu için 20°C, 50°C ve 70°C sıcaklıklarda, 100 mlt, 115 mlt ve 130 mlt asit ile 50 gram su ve 50 gram katı ve 60 devir/dakika karıştırma hızı ile deneyler yapıldı. Bu çalışmaların sonuçları Tablo 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27 ve 28'de verilmiştir. İlgili tablolardaki sonuçlar incelendiğinde, MgO bazında, %97,68 gibi en yüksek çözünme, 70°C sıcaklık, 130 mlt asit, 50 gram su ve 50 gram katı şartlarını sağlayan çalışmada elde edilmiştir. Bu çalışmalar sonucuna göre, gerekli asit miktarı, *130 mlt* olarak söylenebilir.

4 - Optimum asit miktarı tayini : 70°C liç sıcaklığı, 3 saat liç süresi, 60 devir/dakika karıştırma hızı, 50 gram su ve 50 gram katı ile optimum asit miktarı tayini için yapılan deneylerde alınan sonuçlar, Tablo 29, 30, 31 ve 32'de verilmiştir. İlgili tablolar incelendiğinde, MgO bazında, %96,42 gibi bir çözünme veriminin 130 mlt asit ile sağlandığı, daha sonraki asit miktarı artışlarında, çözünmede kayda değer bir artışın olmadığı gözlenmektedir. Daha fazla asit sarf etmenin ekonomik bir anlamının olmadığı ifade edilebilir. Bu duruma göre *optimum asit miktarının 130 mlt olduğu ifade edilebilir.*

5 - Ölçek büyütme deneyleri : Çalışmalar temel olarak, 50 gram katı ve 130 mlt asit ile yapıldı. Liç edilecek malzeme ve asit miktarlarının aynı oranda arttırılması durumunda da aynı sonuçların alınıp alınamayacağı konusunda çalışmalar yapıldı. 70°C sıcaklık, 3 saat liç süresi, 60 devir/dakika karıştırma hızı faktörleri sabit tutularak, 50 gram katı ile 130 mlt asit, 150 gram katı ile 390 mlt asit, 500 gram katı ile 1300 mlt asit ile deneyler yapıldı. Yapılan çalışmaların sonuçları, Tablo 33, 34, 35 ve 36.'da verilmiştir. İlgili tablolar incelendiğinde, MgO çözünme bazında sırasıyla %96,45, %96,30 ve %96,25 liç verimleri elde edildi. Bu sonuçlar, malzeme miktarı arttırıldığında gerekli asit miktarı aynı oranda arttırılmak kaydıyla, aynı liç veriminin alınabileceğini göstermektedir.

6 - Deney sonuçlarının tekrarlanabilirliği tayini : Bir plan çerçevesinde yapılmış deneysel çalışmalar sırasında, aynı deney şartlarında bazı çalışmalar tekrar edilmiştir. Tekrarlanmış çalışmalar, Tablo 37, 38 ve 39.'da düzenlenerek standart sapmaları hesaplanmıştır. Hesaplama; MicroSoft Excel programı ile yapılmış ve sonuçlar ilgili tablolarda ilgili yerlere yazılmıştır.

Tablo 37, 38 ve 39.'da verilen standart sapma değerleri incelendiğinde, değerlerin 0,11 ile 1,34 arasında değiştiği gözlenmiştir. Standart sapma değerlerinin çok küçük olması, yapılan deneysel çalışmaların hassasiyetinin yüksek olduğunu ifade etmektedir.

7 - Liç işlemi sonucunda çözünmeden kalan katı malzeme, mineralojik olarak incelendiğinde, çözünme ile açığa çıkan kuvars taneleri, iri olduğu için çözünemeyen manyezit taneleri, iri olduğu için çözünemeyen serpantin tanelerinin varlığı tespit edilmiştir. Bu malzemenin XRD analizi sonucunda alınan grafik Şekil 58.'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde, kuvars α, kuvars β, serpantin, dolomit, manyezit, forsterit ve krizotil minerallerinin varlığı saptanmıştır.

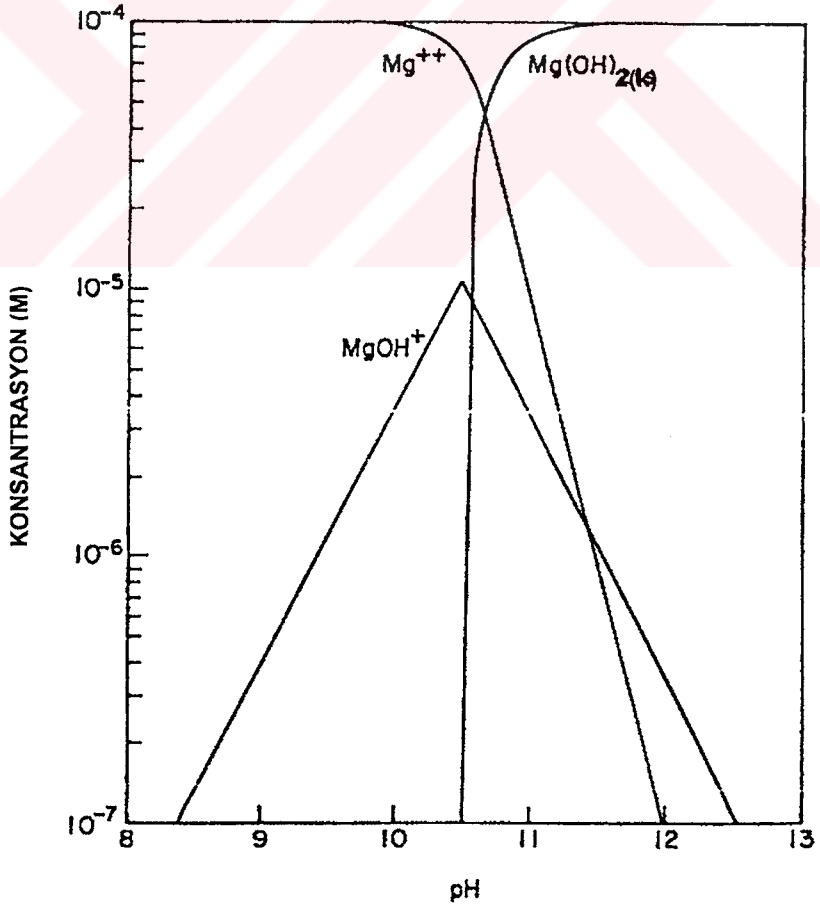
6.3 $Mg(OH)_2$ Keki Üretim Prosesi

6.3.1 $MgCl_2$ çözeltisinde bulunan elementlerin davranışları

6.3.1.1 Magnezyum iyonlarının, pH ve konsantrasyona bağlı davranışları

Liç süresi : 3 saat, liç ortam sıcaklığı : 70°C, liç edilen katı miktarı : 50 gram, ortama verilen asit miktarı : 130 mlt, liç şartlarında muamele edilmiş elektro-filtre manyezit tozundan üretilmiş ve çöktürme tankına verilmeye hazır hale getirilmiş $MgCl_2$ çözeltisi içerisinde, 21,152 gram MgO olduğu ölçülmüştür.

Şekil 59.'da Magnezyum iyonlarının pH ve konsantrasyon değişimine bağlı olarak oluşturduğu bileşikleri gösteren grafik verilmiştir. Grafik incelendiğinde, pH = 10,30'dan itibaren $Mg(OH)_{2(k)}$ bileşiğinin oluşmaya başladığını, pH = 12 – 13 aralığında ortamda serbest Mg^{++} iyonlarının kalmadığı, hepsinin $Mg(OH)_2$ bileşiğine dönüştüğünü söyleyebiliriz. Çalışmada hedef $Mg(OH)_{2(k)}$ oluşturmak olduğuna göre, $Mg(OH)_{2(k)}$ çöktürmek için ortam pH'nın 12 – 13 aralığında olması gerektiğini söyleyebiliriz.

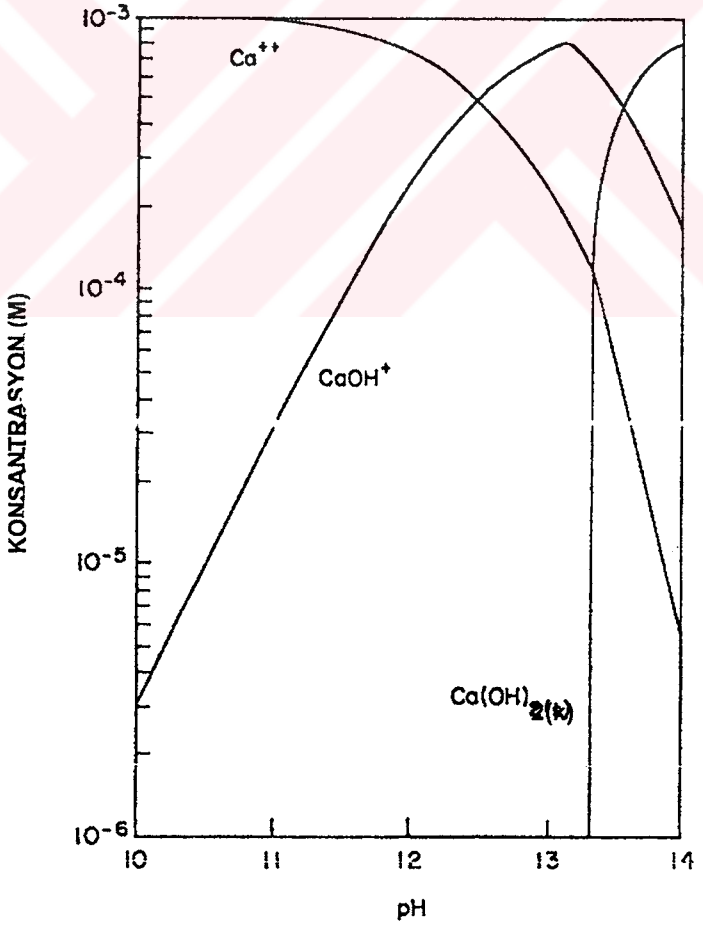


Şekil 59. Magnezyum iyonlarının pH ve konsantrasyon değişimine bağlı olarak oluşturduğu bileşikler. (Kaya, 1993).

6.3.1.2 Kalsiyum iyonlarının, pH ve konsantrasyona bağlı davranışları

Liç süresi : 3 saat, liç ortam sıcaklığı : 70°C, liç edilen katı miktarı : 50 gram, ortama verilen asit miktarı : 130 mlt, liç şartlarında muamele edilmiş elektro-filtre manyezit tozundan üretilmiş ve çöktürme tankına verilmeye hazır hale getirilmiş $MgCl_2$ çözeltisi içerisinde 1,023 gram CaO olduğu ölçülmüştür.

Şekil 60.'da, kalsiyum iyonlarının pH ve konsantrasyon değişimine bağlı olarak oluşturduğu bileşikleri gösteren grafik verilmiştir. $Mg(OH)_{2(k)}$ bileşiğini oluşturmak için çalışılacak pH = 12 – 13 aralığında kalsiyum iyonlarının davranışları, Ca^{++} ve $CaOH^{+}$ şeklinde olduğu gözlenmektedir. $Ca(OH)_{2(k)}$'in çökelmesi pH = 13'ten sonra başlamaktadır.

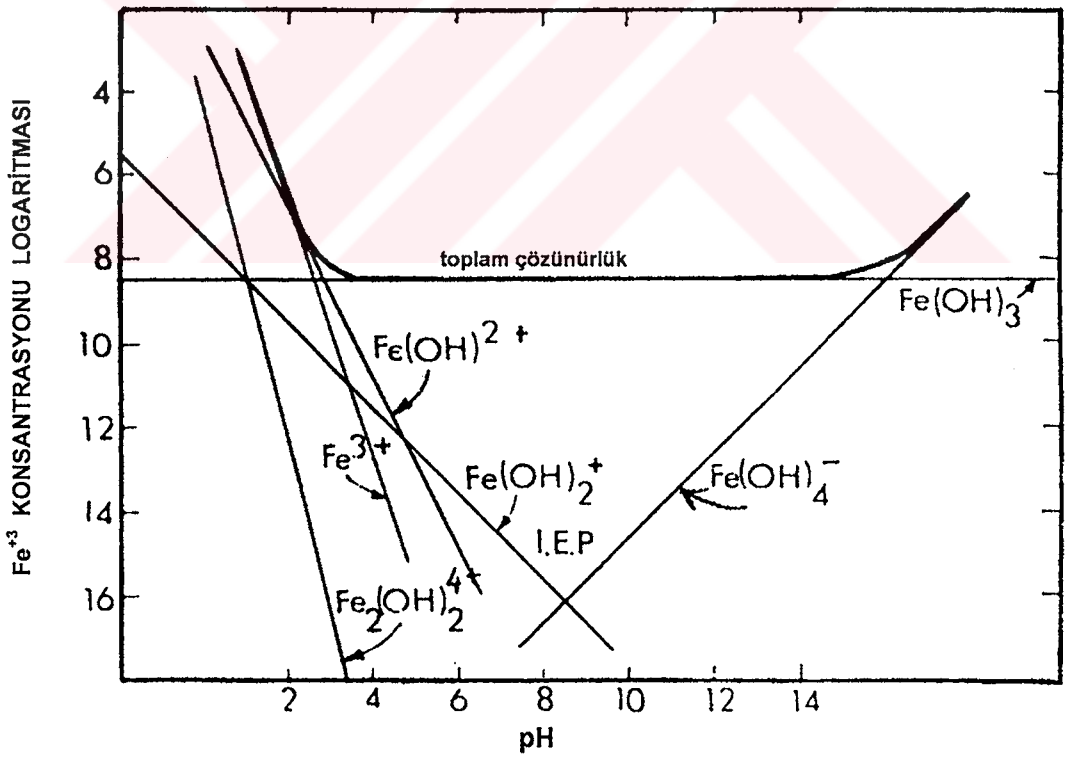


Şekil 60. Kalsiyum iyonlarının pH ve konsantrasyon değişimine bağlı olarak oluşturduğu bileşikler (Kaya, 1993).

6.3.1.3 Demir iyonlarının, pH ve konsantrasyona bağlı davranışları

Liç süresi : 3 saat, liç ortam sıcaklığı : 70°C, liç edilen katı miktarı : 50 gram, ortama verilen asit miktarı : 130 mlt, liç şartlarında muamele edilmiş elektro-filtre manyezit tozundan üretilmiş ve çöktürme tankına verilmeye hazır hale getirilmiş $MgCl_2$ çözeltisi içerisinde 1,351 gram Fe_2O_3 olduğu ölçülmüştür.

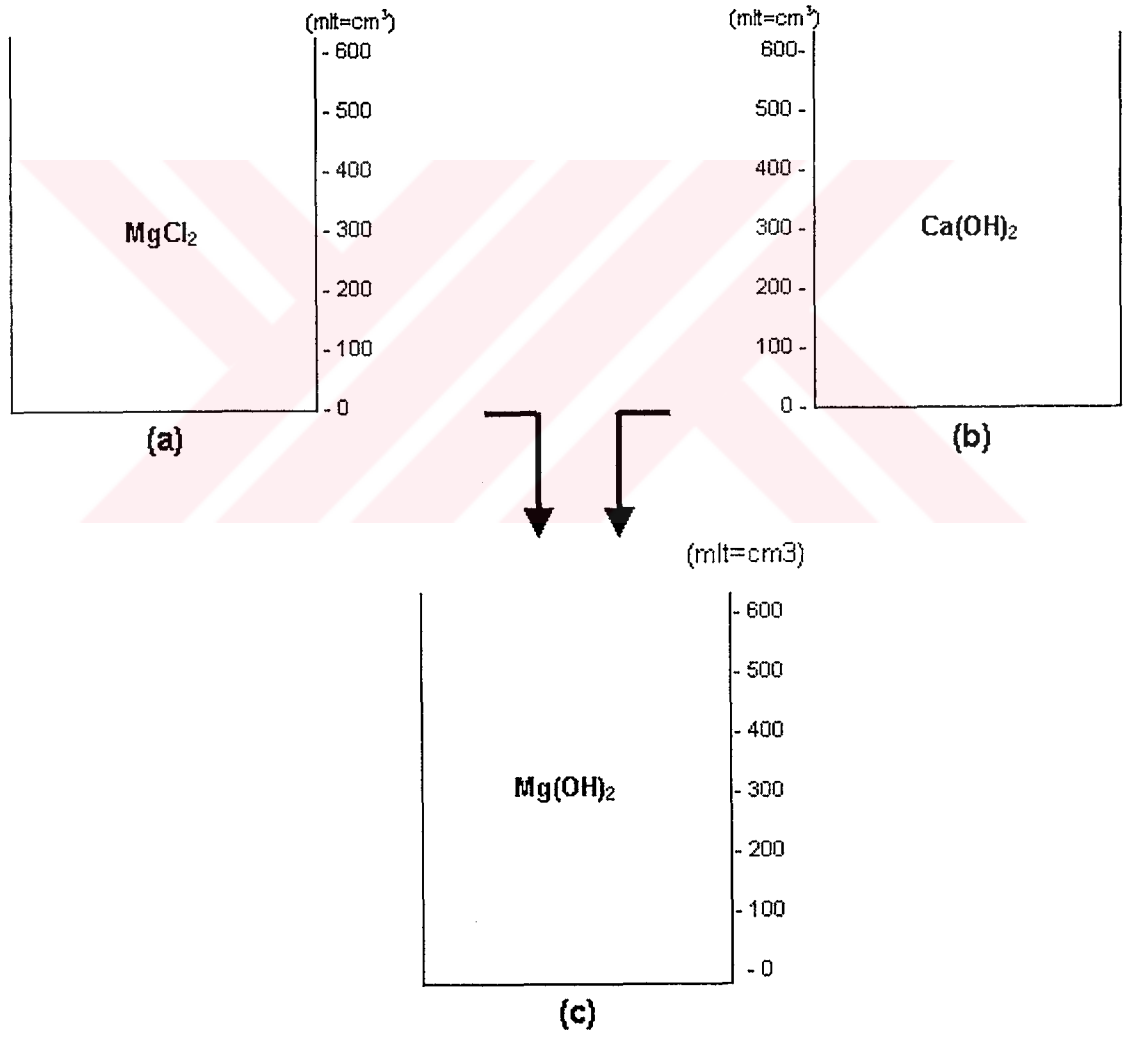
Şekil 61.'de, demir iyonlarının pH ve konsantrasyon değişimine bağlı olarak oluşturduğu bileşikleri gösteren grafik verilmektedir. Grafik incelendiğinde, pH = 8'e kadar, demirin hidroksil iyonları ile bileşik oluşturduğu ve çökeldiği, ortamda serbest demir iyonlarının kalmadığı gözlenmektedir.



Şekil 61. Hematit (α Fe_2O_3) ile denge halinde bulunan su çözeltisinde, pH'ın değişimine bağlı olarak çeşitli demir iyonlarının dağılımı. Şarjın sıfır noktası (I.E.P.), $Fe(OH)_2^+$ nin $Fe(OH)_4^-$ (veya FeO_2^-)'e eşit olduğu, pH 8,5'tadır. (Atak, 1982).

6.3.2 $Mg(OH)_2$ üretimi deney düzeneği

Şekli 62.'da Magnezyum hidroksit üretimi deney düzeneği verilmiştir. $Mg(OH)_2$ üretimi çalışmaları deney düzeneğinde gösterilen şekildeki gibi yapılmıştır.



Şekil 62. Magnezyum hidroksit üretimi deney düzeneği. (a) : dinlendirilmiş $MgCl_2$ çözeltisi tankı (cam beher). (b) : dinlendirilmiş $Ca(OH)_2$ çözeltisi tankı (cam beher). (c) : $Mg(OH)_2$ üretimi tankı (cam beher).

6.3.3 $Mg(OH)_2$ üretim aşamaları reaksiyon denklemleri

Magnezyum hidroksit keki üretimi için oluşacak reaksiyonlar, (6.1.), (6.6.), (6.7.) ve (6.8.) nolu denklemlerle verilmiştir.

Elektro-Filtre Manyezit Tozunu LİÇ Prosesi :

$$MgCO_{3(k)} + 2(HCl.4H_2O)_{(ç)} \rightarrow MgCl_2.9H_2O_{(ç)} + CO_{2(ç)} \qquad (6.1.)$$

$$\frac{MgCO_3}{84,32\,gr} + \frac{2(HCl.4H_2O)}{216,90\,gr} \rightarrow \frac{MgCl_2.9H_2O}{257,21\,gr} + \frac{CO_2}{44,01\,gr}$$

Ham Dolomit Cevheri KALSİNASYON Prosesi :

$$CaCO_3.MgCO_{3(k)} \xrightarrow{ISI} CaO.MgO_{(k)} + 2CO_{2(g)} \qquad (6.6.)$$

$$\frac{CaCO_3.MgCO_3}{184,41\,gr} \xrightarrow{ISI} \frac{CaO.MgO}{96,39\,gr} + \frac{2CO_2}{88,02\,gr}$$

Kalsine Dolomit HİDRATASYON Prosesi :

$$CaO.MgO_{(k)} + H_2O_{(s)} \rightarrow Ca(OH)_{2(ç)} + MgO_{(k)} \qquad (6.7.)$$

$$\frac{CaO.MgO}{96,39\,gr} + \frac{H_2O}{18,00\,gr} \rightarrow \frac{Ca(OH)_2}{74,08\,gr} + \frac{MgO}{40,31\,gr}$$

Magnezyum Hidroksit ÇÖKTÜRME Prosesi :

$$MgCl_2.9H_2O_{(ç)} + Ca(OH)_{2(ç)} + MgO_{(k)} \rightarrow 2Mg(OH)_{2(k)}\downarrow + CaCl_2.8H_2O_{(ç)} \qquad (6.8.)$$

$$\frac{MgCl_2.9H_2O}{257,21\,gr} + \frac{Ca(OH)_2}{74,08\,gr} + \frac{MgO}{40,31\,gr} \rightarrow \frac{2Mg(OH)_2}{116,62\,gr} + \frac{CaCl_2.8H_2O}{254,98\,gr}$$

6.3.4 $Mg(OH)_2$ üretimi

$Mg(OH)_2$ üretimi için uygun pH değerine getirilmiş $MgCl_2$ çözeltisi ile $Ca(OH)_2$ çözeltisine ihtiyaç vardır. $MgCl_2$ çözeltisi bir önceki aşamada üretildiği için öncelikli olarak $Ca(OH)_2$ çözeltisinin üretilmesine gereksinim vardır.

6.3.4.1 $Ca(OH)_2$ çözeltisi üretimi

$Ca(OH)_2$ üretmek için, kalsine edilmiş dolomit cevheri, karıştırma tankına su ile birlikte ilave edilir. Karıştırma sonunda elde edilen çözelti, $Ca(OH)_2$ çözeltisidir ve pH'ı 12,3-12,5 aralığındadır. Dolomit cevherinin çözündürülmesi amacıyla yapılan karıştırma işlemi sırasında askıda kalan katı partiküllerin, $Mg(OH)_2$ üretimi sırasında zararlı etkilerinin giderilmesi amacıyla, karıştırma tankında üretilen $Ca(OH)_2$ çözeltisi, dinlendirme tankına alınır. Dinlendirme tankında, dinlendirilmiş $Ca(OH)_2$ çözeltisinin pH'ı, soda ile 13,5'ye yükseltilir ve magnezyum hidroksit üretimi için hazır hale getirilir.

6.3.4.2 $Mg(OH)_2$ çöktürme

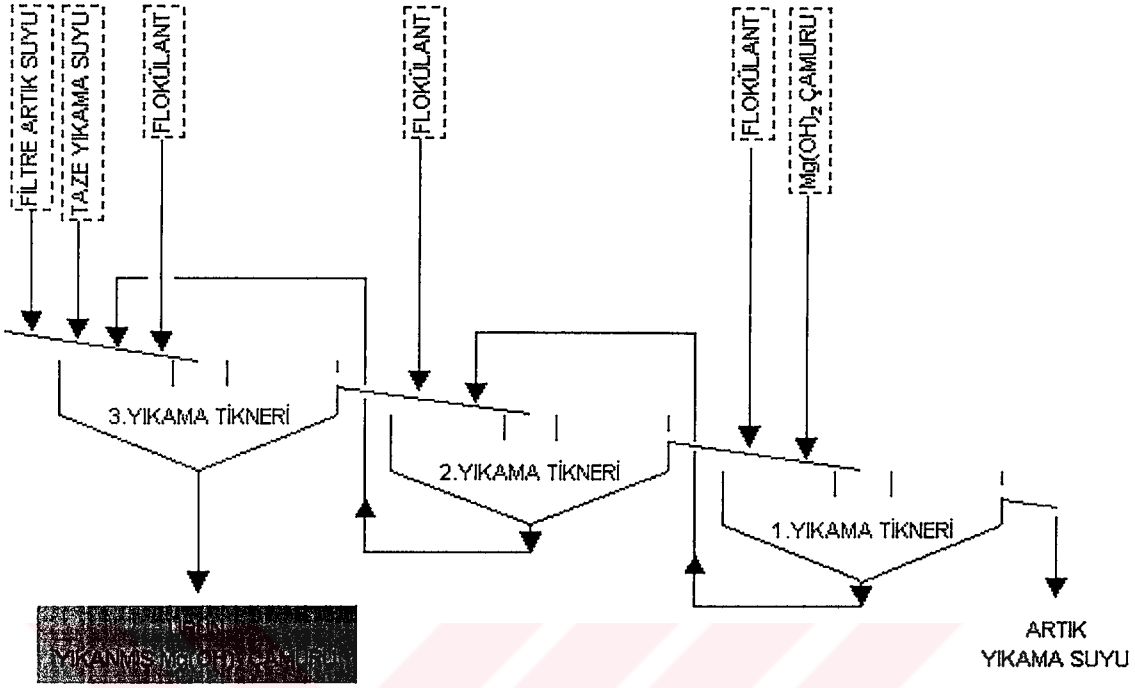
Yapılan ön çalışmalarda, pH 12 – 13 aralığında $Mg(OH)_2$ in oluştuğu ve çökelmenin olduğu gözlenmiştir. Hazırlanmış $MgCl_2$ ve $Ca(OH)_2$ karışımının pH'ı 12'ye doğru yaklaştığında, ortamın çok açık beyaz buluta, pH 13'e doğru yaklaştığında ise çok yoğun beyaz buluta benzediği gözlemleri yapılmıştır. Bunun nedeni, pH 13'e doğru yaklaştığında (OH) iyonları, pH 12'ye doğru yaklaştığındaki (OH) iyonlarından daha fazla olmasıdır. Başka bir ifade ile pH 13'e doğru yaklaştığında oluşan magnezyum hidroksit kekinin ağırlığı, pH 12'ye doğru yaklaştığında oluşan magnezyum hidroksit kekinin ağırlığından daha fazladır. Dolayısı ile $MgCl_2$ çözeltisi ile $Ca(OH)_2$ çözeltisinin karışımının oluşturduğu ortamın pH'ı 12-13 aralığında olmalıdır.

pH'ın 13'e yaklaştırılması demek, ortama daha fazla (OH) iyonlarının verilmesi dolayısı ile soda sarfiyatının fazla olması demektir, bu da maliyetin artması anlamına gelmektedir. pH'ın 12 ye yaklaştırılması demek, ortama pH 13'e göre biraz daha az (OH) iyonları vermek demektir. Bu durumun da riskli tarafı, çalışma sırasında pH dalgalanması ile ortamın pH'ının 12'den aşağıya düşmesi durumunda, $Mg(OH)_2$ oluşumu ve çökelmesi olayı gerçekleşmez, sistem bozulur. Bu çalışmada bütün bu değerlendirmeler göz önüne alınarak, oluşturulacak ortam pH'ının 12,5 olması uygun görülmüştür.

Liç prosesinde üretilen ve pH'ı 8,0 olan $MgCl_2$ çözeltisinin 100 mililitresi ile dinlendirilmiş ve pH'ı 13,5'e ayarlanmış $Ca(OH)_2$ çözeltisinin 500 mililitresi, $Mg(OH)_2$ çöktürme tankına verilir. 10 dakika sonra $Mg(OH)_2$ oluşumu ve çökelme işlemi gerçekleşmeye başlar.

6.3.4.3 $Mg(OH)_2$ yıkama

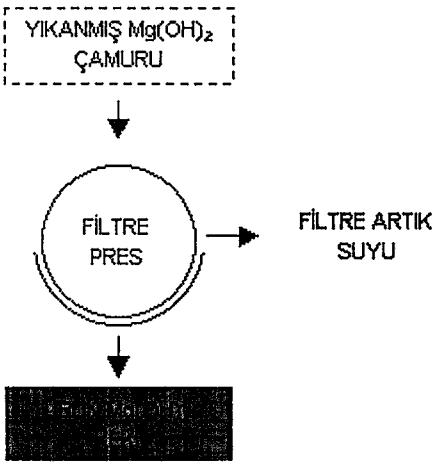
Magnezyum klor çözeltisi ile kalsiyum hidroksit çözeltisinin bir araya getirilmesi sonucunda çöktürülen magnezyum hidroksit çökeleğinin bir sonraki aşamada, kalsiyum bileşiklerini ortamdan uzaklaştırmak için yıkanmasına gereksinim vardır. Şekil 63,'de magnezyum hidroksit yıkama prosesi akım şeması verilmektedir. Yıkama prosesi olarak üç adet tikner kullanılmaktadır. Magnezyum hidroksit çamuru 1.tiknere verilirken, yıkama suyu üçüncü tiknere beslenir. Proses ters akım olarak çalışmaktadır. Yıkama suyu taşan olarak üst akımdan ilerlerken, katılar alt akım olarak bir üst tiknere pompalar yardımıyla beslenmektedir. En üstte bulunan üçüncü tikner çökeni olarak, yıkanmış magnezyum hidroksit çamuru alınır. Bu arada her aşamada, tekrar çökelmeyi hızlandırmak için çöktürücüler kullanılır. Birinci tikner taşanı olarak alınan yıkama artık suyu temizlenmek ve tekrar sisteme geri beslenmek üzere artık su havuzuna beslenir.



Şekil 63. Magnezyum hidroksit yıkama prosesi akım şeması.

6.3.4.4 $Mg(OH)_2$ çamur filtrasyonu

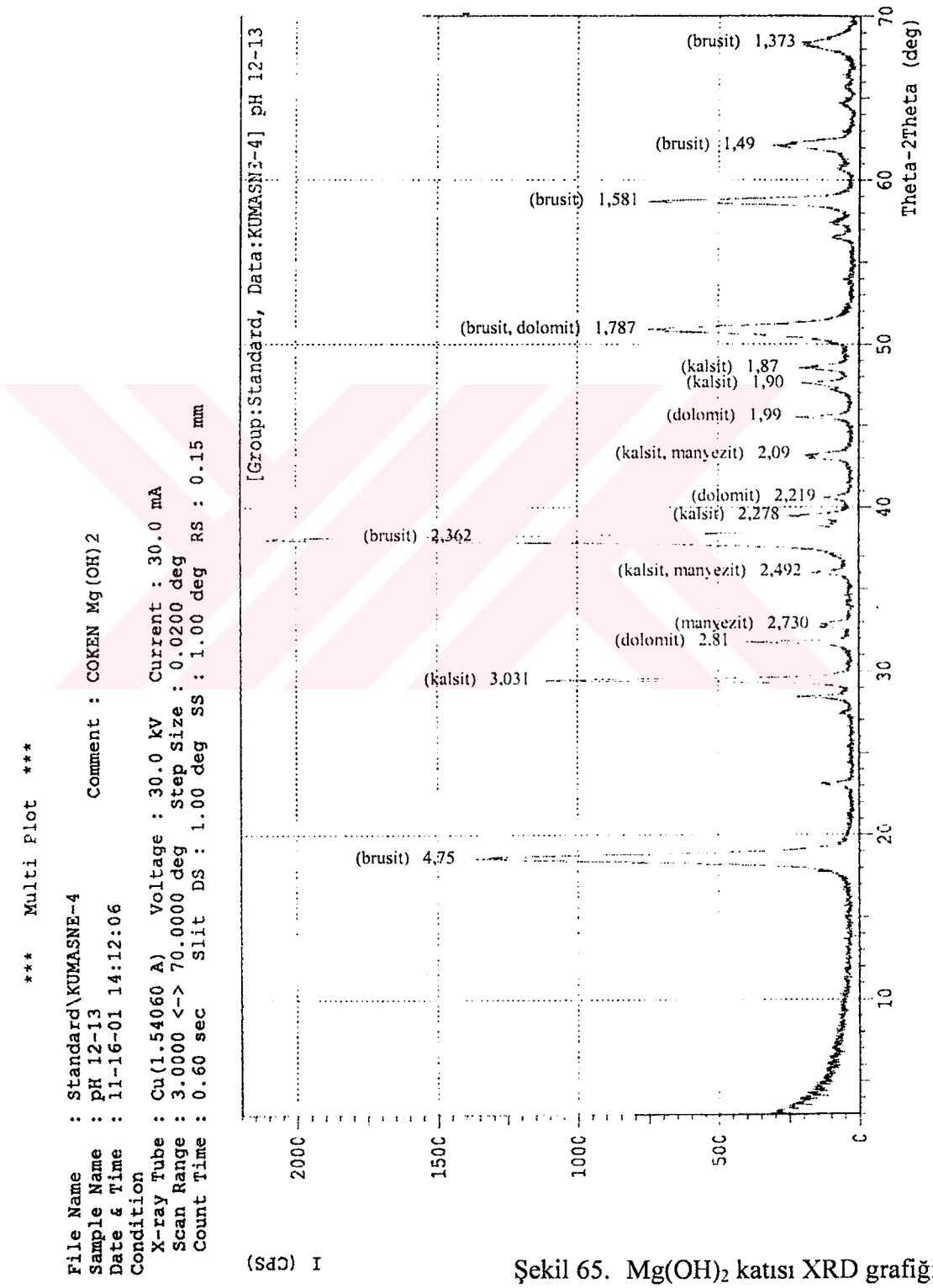
Şekil 64.'de magnezyum hidroksit çamurunu filtre prosesi akım şeması verilmiştir.



Şekil 64. Magnezyum hidroksit filtrasyon prosesi akım şeması.

6.3.4.5 $Mg(OH)_2$ katısı XRD grafiği

Şekil 65.'de magnezyum hidroksit katısının XRD grafiği verilmiştir.



Şekil 65. $Mg(OH)_2$ katısı XRD grafiği.

6.3.5 $Mg(OH)_2$ üretim prosesi için sonuçlar ve öneriler

Magnezyum hidroksit üretim prosesi sonucunda, Şekil 63.'de yıkama prosesi 3.yıkama tiknerinden alınan, yıkanmış magnezyum hidroksit keklerinin, kimyasal analiz sonuçları Tablo 40.'da verilmiştir. Kek – 1, Kek – 2, Kek – 3 ve Kek – 4, dört farklı çalışma sonucunda alınan ürünlerdir.

Tablo 40. Yıkanmış $Mg(OH)_2$ keklerinin kimyasal analiz sonuçları.

Kimyasal bileşikler	Elektro-filtre manyezit tozu	$Mg(OH)_2$ Keki – 1	$Mg(OH)_2$ Keki – 2	$Mg(OH)_2$ Keki – 3	$Mg(OH)_2$ Keki – 4
% MgO	43,80	56,50	62,70	64,34	64,85
% SiO_2	13,32	0,24	0,14	0,15	0,15
% CaO	2,13	5,76	2,91	1,05	0,50
% Fe_2O_3	2,85	0,12	0,08	-	-
% Al_2O_3	1,15	0,05	0,05	-	-
% A.K.	37,75	37,33	34,12	34,46	34,50
Toplam	101,00	100,00	99,99	100,00	100,00

Tablo 40.'da verilen kimyasal analiz sonuçlarına göre, magnezyum hidroksit çöktürme prosesinde üretilen magnezyum hidroksit için aşağıdaki sonuçlar çıkartılabilir;

1 - Liç prosesine beslenen, elektro-filtre manyezit tozunun, SiO_2 değeri %13,32'den %0,15'e, CaO değeri %2,13'den %0,50'ye, Fe_2O_3 değeri %2,85'den %0,00'a, Al_2O_3 değeri %1,15'den %0,00'a indirilirken, MgO değeri %43,80'den %64,85'e yükseltilmiştir.

2 - Elde edilen bu değerlere göre, elektro-filtre manyezit tozu içerisindeki safsızlıklar minimum değerlere indirilmiştir. Bu da çalışmadan beklenen sonuçların alınması anlamına gelmektedir.

3 - Üretilen $Mg(OH)_2$ katısının XRD analizi sonucunda alınan grafik, Şekil 65.'de verilmiştir. Grafiğe bakıldığında, çöktürme işleminden sonra, brusit, dolomit, kalsit, manyezit minerallerinin oluştuğu gözlenmektedir. İyi bir yıkama işleminden sonra safsızlıkların azaldığı da görülmektedir.

6.4 MgO (Sinter Magnezya) Üretim Prosesi

6.4.1 MgO üretim aşamaları reaksiyon denklemleri

Sentetik sinter magnezya üretimi için oluşacak reaksiyonlar, (6.9.) ve (6.10.) no'lu denklemlerle verilmiştir.

Magnezyum Hidroksit KALSİNASYON Prosesi :

$$2Mg(OH)_{2(k)} \xrightarrow{ISI} 2MgO_{(k)} + 2H_2O_{(s)} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (6.9.)$$

$$\underset{116,62\,gr}{2Mg(OH)_2} \xrightarrow{ISI} \underset{80,62\,gr}{2MgO} + \underset{36,00\,gr}{2H_2O}$$

Kalsine Magnezya SİNTERLEME Prosesi :

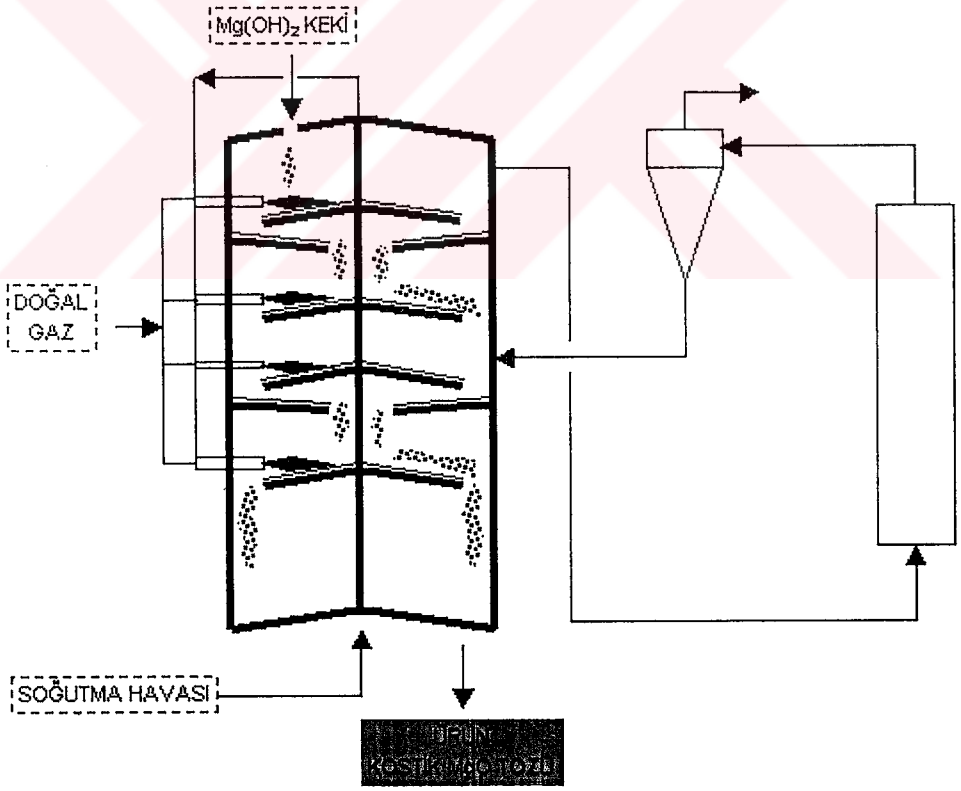
$$2MgO_{(k)} \xrightarrow{ISI} 2MgO_{(k)} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (6.10.)$$

$$\underset{80,62\,gr}{2MgO} \xrightarrow{ISI} \underset{80,62\,gr}{2MgO}$$

6.4.2 MgO üretimi

6.4.2.1 $Mg(OH)_2$ keki kalsinasyonu

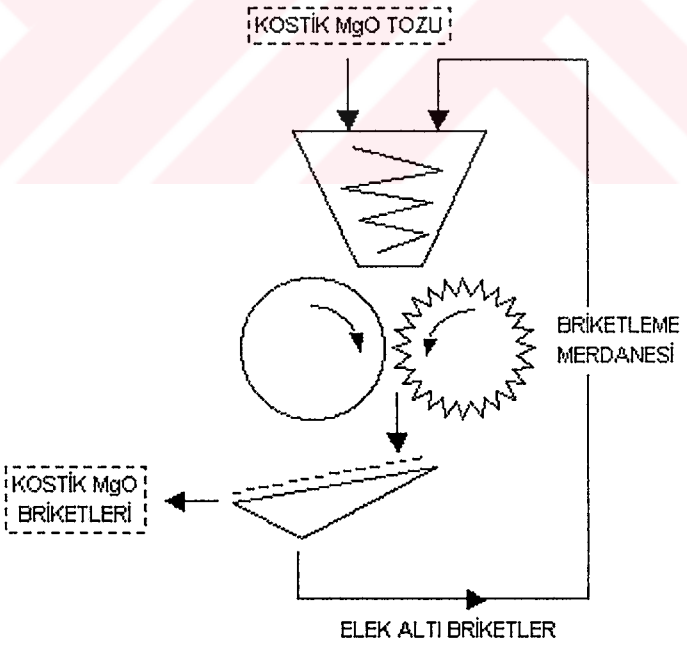
Çöktürülmüş, yıkanmış ve filtrelenmiş magnezyum hidroksit katısının Kümaş firması şartlarında sinterleştirilebilmesi için boyut büyütülmesi, bunun için de briketlenmesi gerekir. Briketleme yapmadan önce, briket tanelerinin sinterleme aşamasında dağılmaması için önceden kalsine edilmesi gereklidir. Şekil 66.'da ince tane boyutlu malzemeleri kalsine etmekte kullanılan dikey kalsine fırını şematik olarak verilmiştir.



Şekil 66. Çok ocaklı Herroshoff kalsine fırını (Multiple Hearth Herroshoff Calciner) (www.nedmag.nl, 20001)

6.4.2.2 Kalsine MgO briketleme

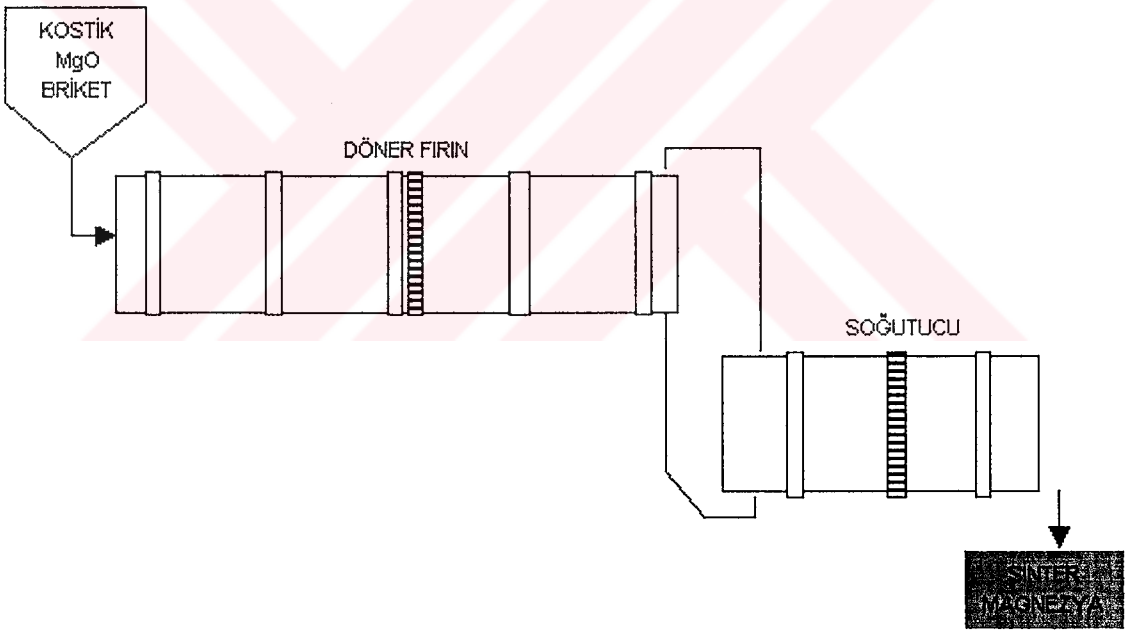
Kalsine edilmiş magnezyum hidroksit katısı, kalsine magnezya (MgO) olarak üretilmiştir. Kalsine magnezya'nın sinterleştirilebilmesi için briketlenmesine ihtiyaç vardır. Şekil 67.'de briketleme prosesi akım şeması verilmektedir. Briketleme olarak, merdane briket makinesinin kullanılması önerilmektedir. Merdanelerden biri düz diğeri üzerinde yuvalar açılmıştır. Kostik magnezya ile bağlayıcı olarak magnezyum sülfat çözeltisi kullanılarak hazırlanan harman, bunker vasıtasıyla merdane üzerine verilmektedir. Merdane tarafından yapılan briketler, ortalama 2 cm büyüklüğünde tanelerdir. Üretilen briketler bir elek vasıtasıyla elenerek, 2 cm'den küçük taneler yani kırık ve bozuk taneler tekrar briketlenmek üzere, briketleme bunkerine geri beslenmektedir. Elek üstü taneler, sinterleştirilmek üzere döner fırına gönderilmektedir.



Şekil 67. Kostik kalsine magnezya briketleme prosesi akım şeması.

6.4.2.3 Briket MgO sinterleme

Briketlenmiş kalsine magnezya, döner fırında sinterleştirilmek üzere, döner fırına beslenir. Şekil 68.'de döner fırın prosesi akım şeması verilmektedir. Çalışmalar, Kümaş firmasına proje hazırlamak kapsamında olmasından dolayı, Kümaş'da mevcut kurulu ekipmanlar değerlendirilmiş ve projede ekipman olarak önerilmiştir. Bu kapsamda, üretilen briketler döner fırında sinterleştirilecektir. Mevcut döner fırında, halihazırda, doğal manyezit cevherinde, sinter magnezya üretimi devam etmektedir.



Şekil 68. Sinter magnezya üretim prosesi akım şeması.

6.4.3 Sinter mangezya üretim prosesi için sonuçlar ve öneriler

Sinter magnezya üretim prosesi sonucunda üretilen sinter magnezya briketlerinin yapılan kimyasal analiz sonuçları Tablo 41.'de verilmiştir.

Tablo 41. Üretilmiş sinter magnezya briketlerinin kimyasal analiz sonuçları.

Kimyasal bileşikler	Elektro-filtre manyezit tozu	$Mg(OH)_2$ Keki	Sinter MgO
% MgO	43,80	64,85	99,01
% SiO_2	13,32	0,15	0,23
% CaO	2,13	0,50	0,71
% Fe_2O_3	2,85	-	-
% Al_2O_3	1,15	-	-
% A.K.	37,75	34,50	0,05
Toplam	101,00	100,00	100,00

Tablo 41.'de verilen kimyasal analiz sonuçlarına göre, sinter magnezya üretim prosesinde üretilen sinter magnezya için aşağıdaki sonuçlar çıkartılabilir;

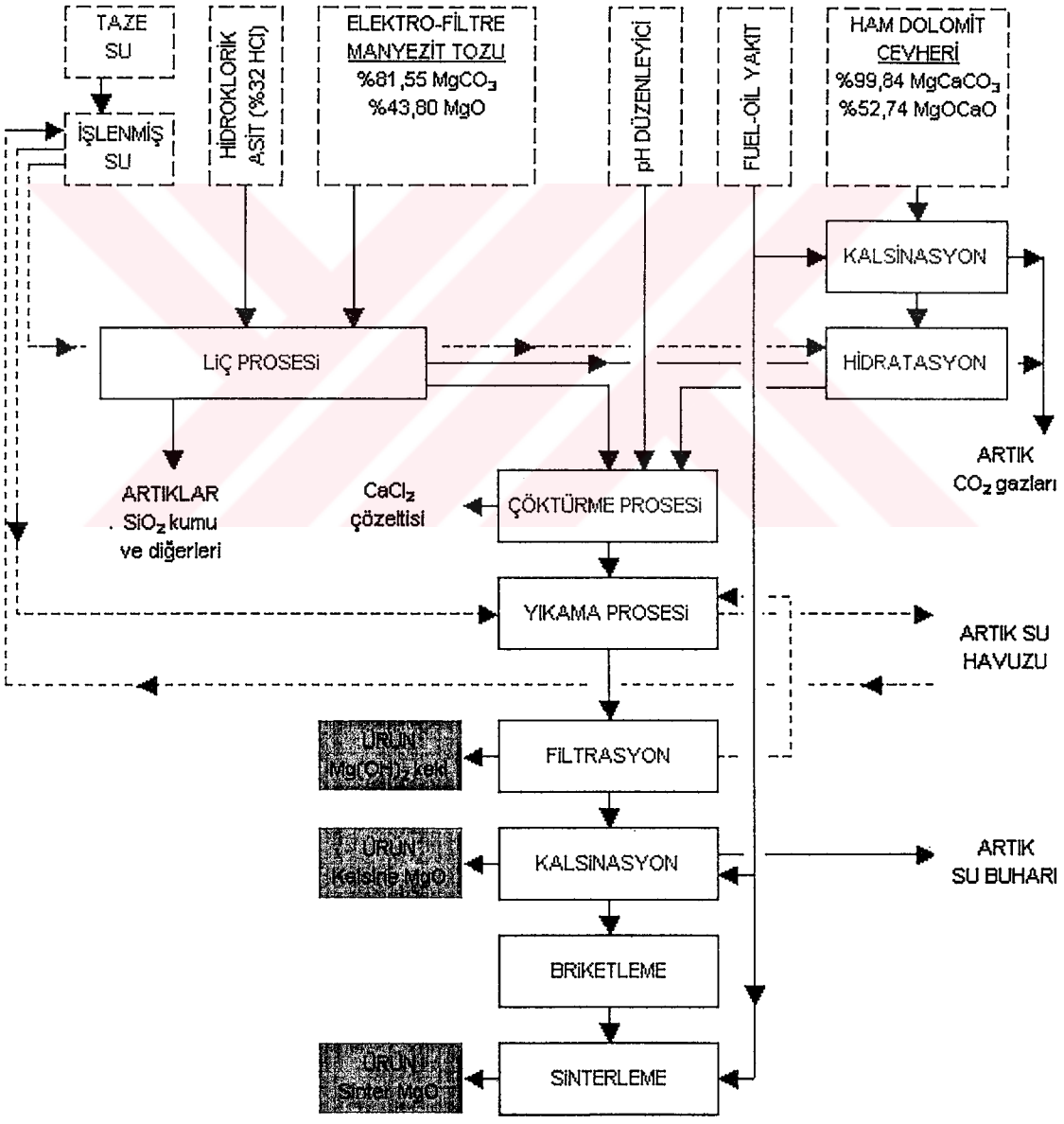
1 - Liç prosesine beslenen, elektro-filtre manyezit tozunun, SiO_2 değeri %13,32'den %0,23'e, CaO değeri %2,13'den %0,71'e, Fe_2O_3 değeri %2,85'den %0,00'a, Al_2O_3 değeri %1.15'den %0,00'a indirilirken, MgO değeri %43,80'den %99,01'e yükseltilmiştir.

2 - Elde edilen bu değerlere göre, elektro-filtre manyezit tozu içerisindeki safsızlıklar minimum değerlere indirilmiştir. Bu da çalışmadan beklenen sonuçların alınması anlamına gelmektedir.

7. MAGNEZYUM BİLEŞİKLERİ ÜRETİMİ ENDÜSTRİYEL TASARIMI

7.1 Magnezyum Bileşikleri Üretim Sistemi Akım Şeması

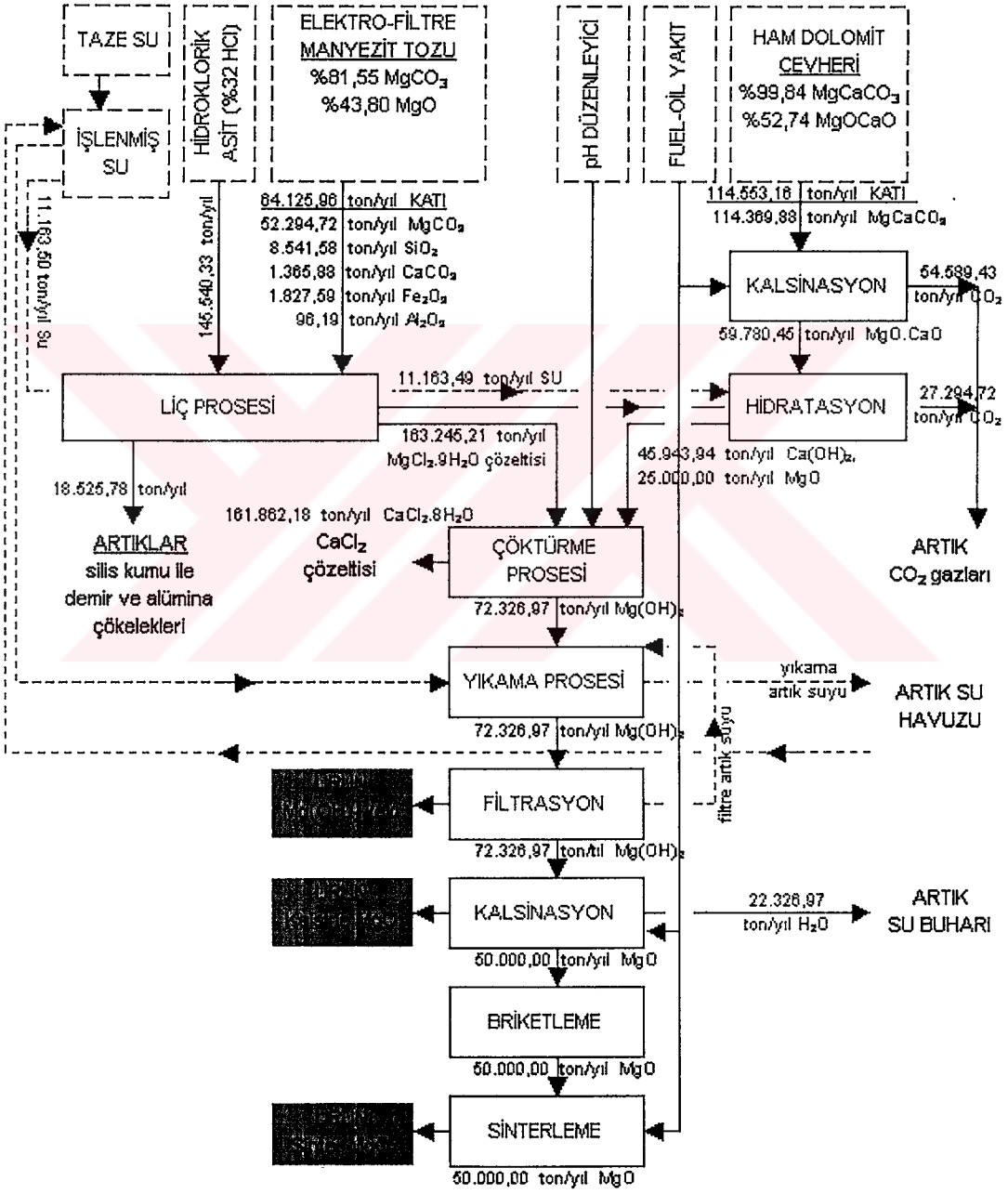
Şekil 69.'da, magnezyum bileşikleri üretim sistemi genel akım şeması verilmiştir. Akım şemasına bakıldığında, bütün proseslerin birbirleriyle ilişkileri görülebilmektedir. Proseslerin ayrıntıları ilgili bölümlerde verilmiştir.



Şekil 69. Magnezyum bileşikleri üretim sistemi genel akım şeması.

7.2 Magnezyum Bileşikleri Üretimi Kütle Balansı Akış Diyagramı

Magnezyum bileşikleri üretimi kütle balansı akış diyagramı Şekil 70.'de verilmiştir.



Şekil 70. Bir yılda 50.000 ton sinter magnezya üretimi esasına göre hazırlanmış, kütle balansı akış diyagramı.

7.3 Magnezyum Bileşikleri Üretim Aşamaları Reaksiyon Denklemleri.

Yılda 50.000 ton sinter magnezya üretim kabulü esas alınmış ve Şekil 70.'de verilen akım şeması, sondan başa doğru yani üründen, girdi hammaddeye doğru tersten ilerleyerek, (7.1.), (7.2.), (7.3.), (7.4.), (7.5.) ve (7.6.) nolu denklemlerde gösterilen reaksiyonlara göre yapılan kütle balansı hesaplamaları sonucunda gerekli olan girdi hammadde yani elektro-filtre manyezit tozunun miktarı hesaplanmıştır. Yapılan hesaplama sonucuna göre 64.125,96 ton malzemeye ihtiyaç olduğu belirlenmiştir.

Elektro-Filtre Manyezit Tozu :

Elektro-filtre manyezit tozu kimyasal formülü, $MgCO_3$'dır. Toz içerisinde istenmeyen bileşikler veya safsızlıklar, SiO_2, CaO, Fe_2O_3, Al_2O_3 dür. Elektro-Filtre Manyezit Tozu Kimyasal Analizi : ($MgCO_3$: %81,55), MgO : %43,80, SiO_2 : %13,32, CaO : %2,13, Fe_2O_3 : %2,85, Al_2O_3 : %0,15, A.K : %37,75'dir.

Elektro-Filtre Manyezit Tozunu LİÇ Prosesi :

$$MgCO_{3(k)} + 2(HCl.4H_2O)_{(ç)} \rightarrow MgCl_2.9H_2O_{(ç)} + CO_{2(g)} \qquad (7.1.)$$

$\frac{MgCO_3}{84,32\ gr}$	+	$\frac{2(HCl.4H_2O)}{216,90\ gr}$	→	$\frac{MgCl_2.9H_2O}{257,21\ gr}$	+	$\frac{CO_2}{44,01\ gr}$	
52.294,72		**134.519,98**		**159.519,98**		27.294,72	..... (Ton/Yıl)

(=64.125,96 Ton/Yıl katı)

Ham Dolomit Cevheri KALSİNASYON Prosesi :

$$CaCO_3.MgCO_{3(k)} \xrightarrow{ISI} CaO.MgO_{(k)} + 2CO_{2(g)} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \qquad (7.2.)$$

$\frac{CaCO_3.MgCO_3}{184,41\ gr}$	$\xrightarrow{ISI}$	$\frac{CaO.MgO}{96,39\ gr}$	+	$\frac{2CO_2}{88,02\ gr}$	
114.369,88		**59.780,45**		54.589,43	..... (Ton/Yıl)

(=114.553,16 ton katı)

Kalsine Dolomit HİDRATASYON Prosesi :

$$CaO.MgO_{(k)} + H_2O_{(s)} \rightarrow Ca(OH)_{2(ç)} + MgO_{(k)} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (7.3.)$$

$\frac{CaO.MgO}{96,39\,gr}$	+	$\frac{H_2O}{18,00\,gr}$	→	$\frac{Ca(OH)_2}{74,08\,gr}$	+	$\frac{MgO}{40,31\,gr}$	
59.780,45		11.163,49		**45.943,94**		**25.000,00**	..... (Ton/Yıl)

Magnezyum Hidroksit ÇÖKTÜRME Prosesi :

$$MgCl_2.9H_2O_{(ç)} + Ca(OH)_{2(ç)} + MgO_{(k)} \rightarrow 2Mg(OH)_{2(k)}\downarrow + CaCl_2.8H_2O_{(ç)} \quad (7.4.)$$

$\frac{MgCl_2.9H_2O}{257,21gr}$	+	$\frac{Ca(OH)_2}{74,08gr}$	+	$\frac{MgO}{40,31gr}$	→	$\frac{2Mg(OH)_2}{116,62gr}$	+	$\frac{CaCl_2.8H_2O}{254,98gr}$	
159.519,98		45.943,94		25.000,00		**72.326,97**		158.136,95	Ton/Yıl)

Magnezyum Hidroksit KALSİNASYON Prosesi :

$$2Mg(OH)_{2(k)} \xrightarrow{ISI} 2MgO_{(k)} + 2H_2O_{(s)} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (7.5.)$$

$\frac{2Mg(OH)_2}{116,62\,gr}$	$\xrightarrow{ISI}$	$\frac{2MgO}{80,62\,gr}$	+	$\frac{2H_2O}{36,00\,gr}$	
72.326,97		**50.000,00**		22.326,97	..... (Ton/Yıl)

Kalsine Magnezya SİNTERLEME Prosesi :

$$2MgO_{(k)} \xrightarrow{ISI} 2MgO_{(k)} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (7.6.)$$

$\frac{2MgO}{80,62\,gr}$	$\xrightarrow{ISI}$	$\frac{2MgO}{80,62\,gr}$	
50.000,00		**50.000,00**	..... (Ton/Yıl)

7.4 $MgCl_2$ Çözeltisi Üretimi Prosesi İçin Önerilen Akım Şeması

Magnezyum klor çözeltisi üretim prosesi akım şeması ve tesis tasarımını yapabilmek için, tesis ile ilgili çalışma koşulları belirlenmiş ve gerekli kabuller yapılmıştır. Tesis ile ilgili kabuller aşağıdaki şekildedir.

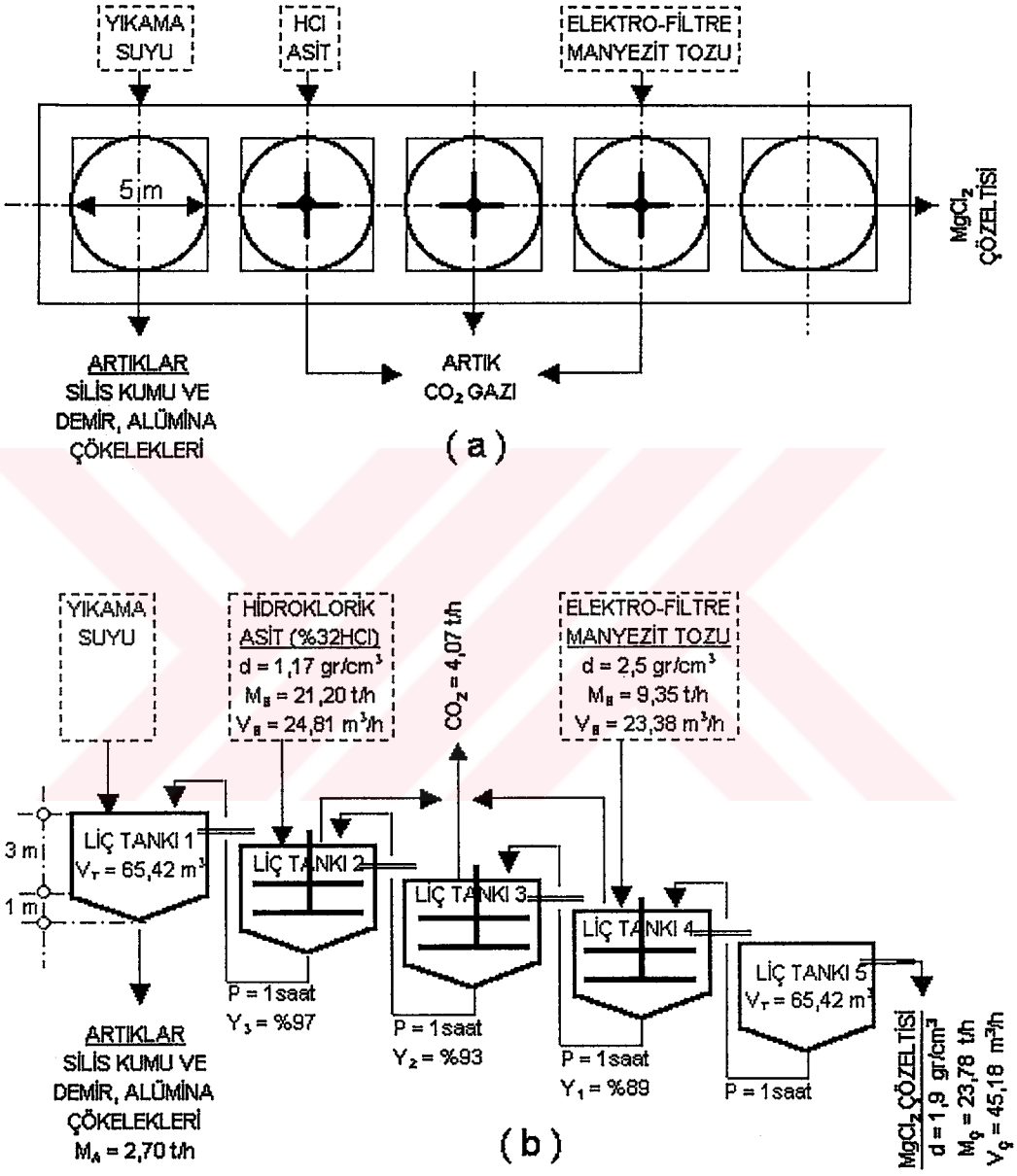
Bir günlük çalışma zamanı	24,00	Saat
Bir aylık çalışma zamanı	26,00	Gün
Bir yıllık çalışma zamanı	11,00	Ay
Bir yıl içerisinde çalışılacak toplam zaman	6.864,00	Saat/Yıl

Bir saat içerisinde liç edilecek malzeme miktarı	9,35	Ton/Saat
Bir günde liç edilecek malzeme miktarı	224,40	Ton/Gün
Bir ayda liç edilecek malzeme miktarı	5.834,40	Ton/Ay
Bir yılda liç edilecek malzeme miktarı	64.125,96	Ton/Yıl

Bir saat içerisinde üretilecek çözelti miktarı	23,78	Ton/Saat
Bir günde üretilecek çözelti miktarı	570,72	Ton/Gün
Bir ayda üretilecek çözelti miktarı	14.838,72	Ton/Ay
Bir yılda üretilecek çözelti miktarı	163.245,21	Ton/Yıl

Liç prosesinde çözündürme işlemi için beş adet liç tankı gerekli görülmektedir. Her bir tank, taban çapı 5 metre, yüksekliği 3 olan silindir ile buna eklenmiş taban çapı 5 metre ve yüksekliği 1 metre olan koniden meydana gelmiştir (Bkz. Şekil 71). Bütün tankların hacimleri birbirine eşit ve her bir tankın hacmi 65,42 m^3'dür. Tanklar birbirlerine seri olarak bağlanmıştır. Şekil 71.'de liç prosesinin akım şeması verilmiştir. Buna göre çözelti üst akım olarak bir sonraki tanka verilirken, çözünmeyen katılar ile çözündükten sonra pH 7'ye yükselirken çökelen demir ve alümina çökelekleri de alt akımdan pompalar vasıtasıyla ters akım olarak beslenmektedir. Bu işlem sonucunda magnezyum klor çözeltisi son tanktan prosesi terk ederken, katılar da ilk tanktan dışarı

alınmaktadır. 9,35 ton katı malzeme, sırasıyla 4, 3 ve 2 nolu tanklarda 1'er saat olmak üzere toplam 3 saat liç ortamında kalarak, çözünmesi için gerekli zamanı bulmaktadır.



Şekil 71. Magnezyum klor üretim (liç) prosesi akım şeması. (a):Üst görünüş, (b):Yan görünüş. (P:Periyot; malzemenin bir tanktan diğerine aktarılması için geçen süre, M_B:Besleme miktarı, V_B:Beslenen malzemenin hacmi, M_A:Artık miktarı, $M_Ç$:Çözelti miktarı, $V_Ç$:Çözeltinin hacmi, V_T:Tankın hacmi, Y_1:1 saat sonundaki liç verimi, Y_2:2 saat sonundaki liç verimi, Y_3:3 saat sonundaki liç verimi).

7.5 $Mg(OH)_2$ Üretim Prosesi İçin Önerilen Akım Şeması

Magnezyum hidroksit üretim prosesi akım şeması ve tesis tasarımını yapabilmek için, tesis ile ilgili çalışma koşullarının belirlenmesi gerekir. Tesis ile ilgili kabuller aşağıdaki şekildedir.

Bir günlük çalışma zamanı	24,00	Saat
Bir aylık çalışma zamanı	26,00	Gün
Bir yıllık çalışma zamanı	11,00	Ay
Bir yıl içerisinde çalışılacak toplam zaman	6.864,00	Saat/Yıl

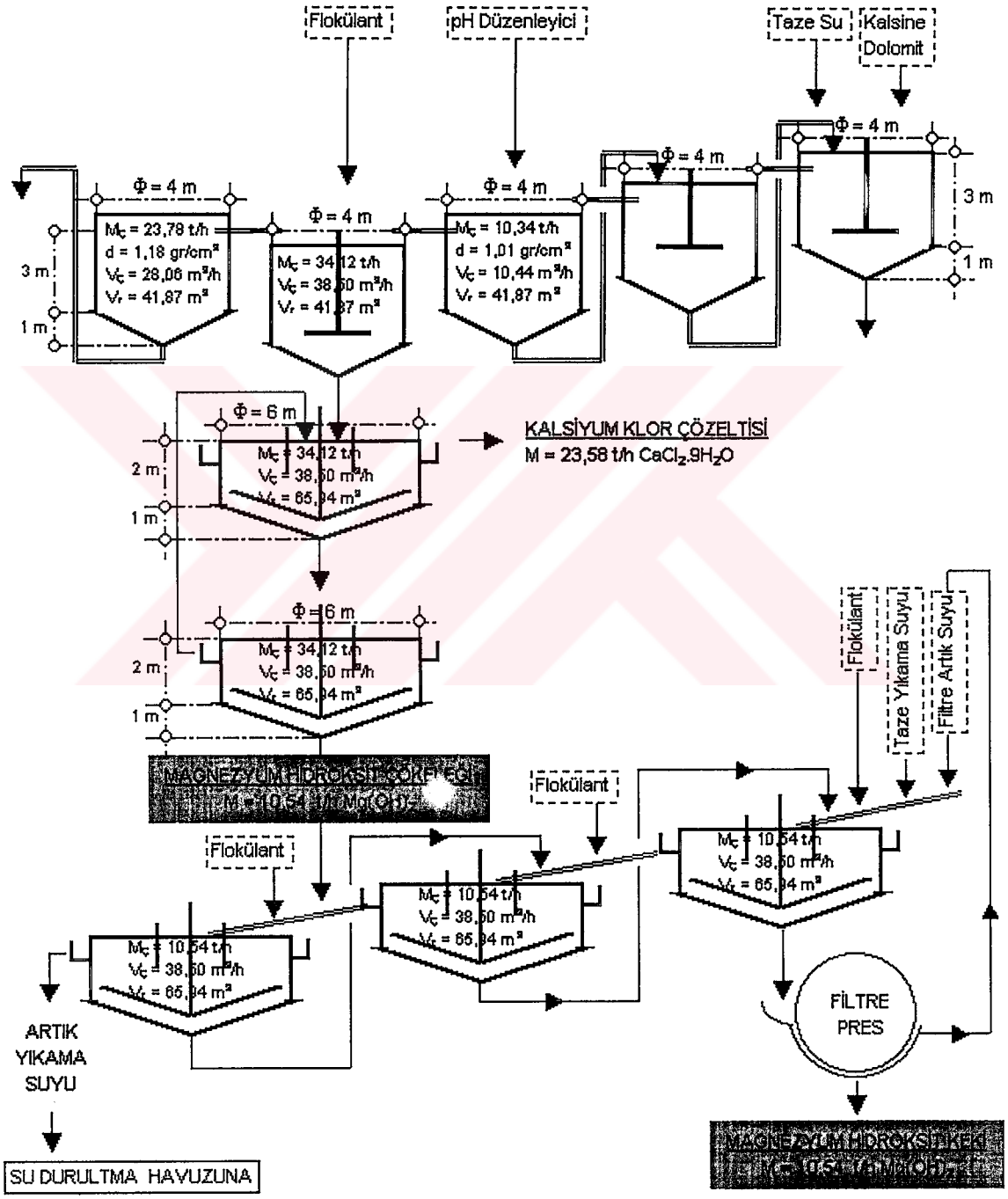
Bir saat içerisinde liç edilecek malzeme miktarı	9,35	Ton/Saat
Bir günde liç edilecek malzeme miktarı	224,40	Ton/Gün
Bir ayda liç edilecek malzeme miktarı	5.834,40	Ton/Ay
Bir yılda liç edilecek malzeme miktarı	64.125,96	Ton/Yıl

Bir saat içerisinde üretilecek çözelti miktarı	23,78	Ton/Saat
Bir günde üretilecek çözelti miktarı	570,72	Ton/Gün
Bir ayda üretilecek çözelti miktarı	14.838,72	Ton/Ay
Bir yılda üretilecek çözelti miktarı	163.245,21	Ton/Yıl

Bir saat içerisinde üretilecek $Mg(OH)_2$ miktarı	10,54	Ton/Saat
Bir günde üretilecek $Mg(OH)_2$ miktarı	252,96	Ton/Gün
Bir ayda üretilecek $Mg(OH)_2$ miktarı	6.576,96	Ton/Ay
Bir yılda üretilecek $Mg(OH)_2$ miktarın	72.326,97	Ton/Yıl

Magnezyum hidroksit üretim prosesinde çöktürme işlemi için iki adet çöktürme tankı (tikner) gerekli görülmektedir. Her bir tank, taban çapı 6 metre, yüksekliği 2 metre olan silindir ile buna eklenmiş taban çapı 6 metre ve yüksekliği 1 metre olan koniden meydana gelmiştir (Bkz. Şekil 72). Her bir tankın hacmi 65,94 m^3'dür. Tanklar

birbirlerine seri olarak bağlanmıştır. Şekil 72.'de magnezyum hidroksit çöktürme prosesinin akım şeması verilmiştir.



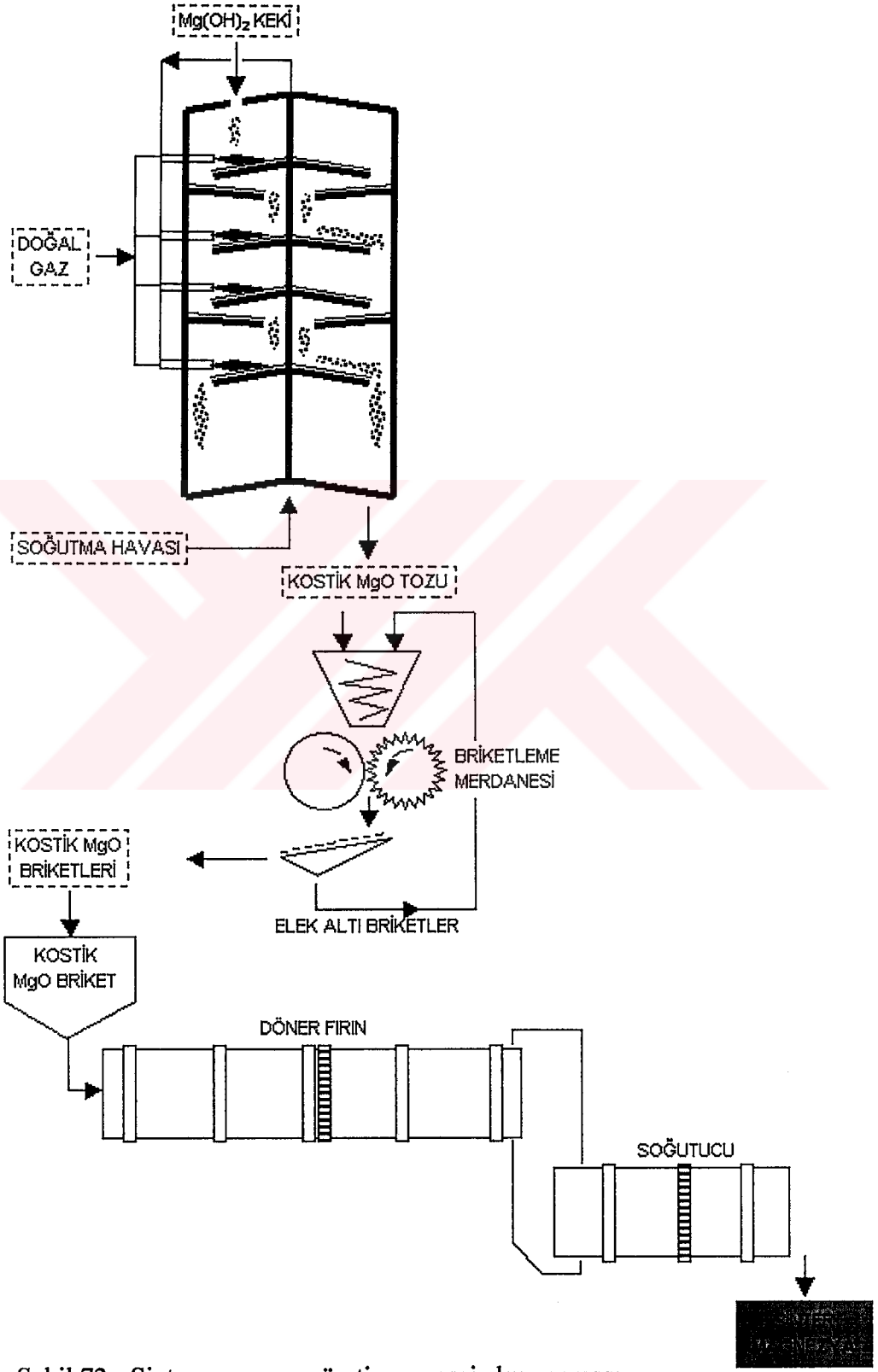
Şekil 72. Magnezyum hidroksit üretim prosesi akım şeması.

7.6 MgO Üretim Prosesi İçin Önerilen Akım Şeması

Sinter magnezya üretim prosesi akım şeması ve tesis tasarımını yapabilmek için, tesis ile ilgili çalışma koşulları aşağıdaki şekilde belirlenmiştir.

Bir günlük çalışma zamanı	24,00	Saat
Bir aylık çalışma zamanı	26,00	Gün
Bir yıllık çalışma zamanı	11,00	Ay
Bir yıl içerisinde çalışılacak toplam zaman	6.864,00	Saat/Yıl
Bir saat içerisinde liç edilecek malzeme miktarı	9,35	Ton/Saat
Bir günde liç edilecek malzeme miktarı	224,40	Ton/Gün
Bir ayda liç edilecek malzeme miktarı	5.834,40	Ton/Ay
Bir yılda liç edilecek malzeme miktarı	64.125,96	Ton/Yıl
Bir saat içerisinde üretilecek çözelti miktarı	23,78	Ton/Saat
Bir günde üretilecek çözelti miktarı	570,72	Ton/Gün
Bir ayda üretilecek çözelti miktarı	14.838,72	Ton/Ay
Bir yılda üretilecek çözelti miktarı	163.245,21	Ton/Yıl
Bir saat içerisinde üretilecek $Mg(OH)_2$ miktarı	10,54	Ton/Saat
Bir günde üretilecek $Mg(OH)_2$ miktarı	252,96	Ton/Gün
Bir ayda üretilecek $Mg(OH)_2$ miktarı	6.576,96	Ton/Ay
Bir yılda üretilecek $Mg(OH)_2$ miktarı	72.326,97	Ton/Yıl
Bir saat içerisinde üretilecek MgO miktarı	7,29	Ton/Saat
Bir günde üretilecek MgO miktarı	174,96	Ton/Gün
Bir ayda üretilecek MgO miktarı	4.548,96	Ton/Ay
Bir yılda üretilecek MgO miktarı	50.000,00	Ton/Yıl

Sinter magnezya üretim prosesi akım şeması, Şekil 73.'de verilmiştir.



Şekil 73. Sinter magnezya üretim prosesi akım şeması.

7.7 Magnezyum Bileşikleri Üretim Sisteminin Ekonomik Analizi

7.7.1 Sinter magnezya üretimi

Bu bölümde, magnezyum bileşikleri üretim sistemi sonunda, sadece sinter magnezyanın üretildiği, sinter magnezya üretimi esnasında üretilebilecek ara ürünlerin üretilmediği varsayılmıştır. Tablo 42.'de, sinter magnezya üretiminin yıllık gelirler tablosu verilmiştir.

Gelirler, giderler ve kar-zarar tabloları, anlaşılması ve birbirleriye kıyaslanmasının kolay olabilmesi için standart ifadelerle ve aynı formatta hazırlanmıştır. Yapılan çalışmalarda, herhangi bir işlemin değerinin sıfır olması, analizin yapıldığı koşul içerisinde o işlem kaleminden gelir veya gider beklenmediğini ifade etmektedir.

Tablo 42. Sinter magnezya üretilmesi durumunda yıllık gelirler tablosu.

GELİRLER TABLOSU			
Sinter magnezya satış gelirleri			30.000.000 $/yıl
1 yılda üretilecek sinter magnezya miktarı	50.000	ton/yıl	
1 ton sinter MgO'in birim fiyatı	600	$/ton	
Karbondioksit gazı satış gelirleri			- $/yıl
elektro-filtre manyezit tozundan üretilecek CO_2 miktarı	-	ton/yıl	
1 yılda dolomit cevherinden üretilecek CO_2 miktarı	-	ton/yıl	
1 yılda üretilecek toplam CO_2 miktarı	-	ton/yıl	
1 ton CO_2'nin birim fiyatı	650	$/ton	
Silika satış gelirleri			- $/yıl
elektro-filtre manyezit tozundan üretilecek SiO_2 miktarı	-	ton/yıl	
1 ton SiO_2'nin birim fiyatı (%90 SiO_2)	90	$/ton	
Kalsiyum klorür satış gelirleri			- $/yıl
1 yılda üretilecek $CaCl_2$ miktarı	-	ton/yıl	
1 ton $CaCl_2$'nin birim fiyatı	600	$/ton	
TOPLAM			30.000.000 $/yıl

Tablo 42. incelendiğinde, karbondioksit gazı, silika ve kalsiyum klorür bileşiklerinin değerlerinin sıfır olduğu yani anılan kalemlerden gelir beklenilmediği görülmektedir. Bahsedilen bileşiklerin gelir getirmesi için, gerekli yatırımların yapılıp satılabilir ürün haline getirilmesi gerekmektedir.

Tablo 43.'de, Sinter magnezya üretilmesi durumunda yıllık giderler tablosu verilmiştir.

Tablo 43. Sinter magnezya üretilmesi durumunda yıllık giderler tablosu.

GİDERLER TABLOSU			
Elektro-filtre manyezit tozu giderleri			13.000 $/yıl
1 yılda kullanılacak elektro-filtre manyezit tozu miktarı	65.000	ton/yıl	
1 ton elektro-filtre manyezit tozu bedeli	0,20	$/ton	
Asit giderleri			10.220.000 $/yıl
1 yılda kullanılacak asit miktarı	146.000	ton/yıl	
1 ton asit'in bedeli	70	$/ton	
Kalsine dolomit giderleri			3.000.000 $/yıl
1 yılda kullanılacak kalsine dolomit miktarı	60.000	ton/yıl	
1 ton kalsine dolomit bedeli	50	$/ton	
Yakıt giderleri			3.500.000 $/yıl
1 ton kalsine magnezya üretmek için yakıt gideri	30	$/ton	
50.000 ton kalsine magnezya üretmek için yakıt gideri	1.500.000	$/yıl	
1 ton sinter magnezya üretmek için yakıt gideri	40	$/ton	
50.000 ton sinter magnezya üretmek için yakıt gideri	2.000.000	$/yıl	
Personel giderleri			300.000 $/yıl
1 yılda çalışacak personel sayısı	50	kişi/yıl	
1personelin şirkete toplam aylık maliyeti	600	$/kişi	
50 personelin şirkete toplam yıllık maliyeti	300.000	$/yıl	
İşletme giderleri			1.200.000 $/yıl
1 yılda tüketilecek elektrik enerjisi tutarı	550.000	$/yıl	
1 yılda ısıtma giderleri toplam tutarı	500	$/yıl	
Prosesler için toplam bakım onarım giderleri	550.000	$/yıl	
Görünmeyen işletme giderleri	100.000	$/yıl	
TOPLAM			18.233.000 $/yıl

Tablo 43.'de verilen değerler, halihazırda çalışmakta olan bir işletmenin fiili değerleri baz alınarak hesaplanmıştır.

Tablo 44.'de, sinter magnezya üretilmesi durumunda yıllık kar-zarar tablosu verilmiştir.

Tablo 44. Sinter magnezya üretilmesi durumunda yıllık kar-zarar tablosu.

YILLIK KAR-ZARAR TABLOSU

GELİRLER			GİDERLER		
Sinter Magnezya	30.000.000	$/Yıl	Elk-filtre manyezit tozu	13.000	$/Yıl
Karbondioksit	-	$/Yıl	Asit giderleri	10.220.000	$/Yıl
Silika	-	$/Yıl	Kalsine dolomit	3.000.000	$/Yıl
Kalsiyum Klorür	-	$/Yıl	Yakıt	3.500.000	$/Yıl
			Personel	300.000	$/Yıl
			İşletme	1.200.000	$/Yıl
TOPLAM	30.000.000	$/Yıl	TOPLAM	18.233.000	$/Yıl
FARK (KAR)	11.767.000	$/Yıl	FARK (ZARAR)	-	$/Yıl

KARLILIK ORANI = (11.767.000 / 18.233.000) x 100 = 64,54 %

Tablo 44., muhasebe sisteminde belirtilen kar-zarar tablosu formatında hazırlanmıştır. Tablo incelendiğinde, sinter magnezya'nın üretilip satılması durumunda, 30 milyon dolar gelire karşılık 18,233 milyon dolar masraf yapılacağı anlaşılmaktadır. Aradaki fark olarak, 11,767 milyon dolar kar edilebileceği görülmektedir. Karlılık oranı ise % 64,54 değerini vermektedir.

7.7.2 Magnezyum hidroksit üretimi

Magnezyum hidroksit ürünü de sanayi için değerli bir girdidir. Bu değerlendirme ışığında, sinter magnezya üretimine kadar gitmeden, magnezyum hidroksit üretim aşamasında proses tamamlanmış, magnezyum hidroksit üretimi esnasında üretilebilecek ara ürünlerin üretilmediği varsayılmış, buna göre ekonomik değerlendirilme yapılmıştır.

Tablo 45.'de, magnezyum hidroksit üretilmesi durumunda yıllık gelirler tablosu verilmiştir.

Tablo 45. Magnezyum hidroksit üretilmesi durumunda yıllık gelirler tablosu.

GELİRLER TABLOSU				
Mangnezyum hidroksit satış gelirleri			50.400.000	$/yıl
1 yılda üretilecek $Mg(OH)_2$ miktarı	72.000	ton/yıl		
1 ton $Mg(OH)_2$ in birim fiyatı	700	$/ton		
Karbondioksit satış gelirleri			-	$/yıl
elektro-filtre manyezit tozundan üretilecek CO_2 miktarı	-	ton/yıl		
1 yılda dolomit cevherinden üretilecek CO_2 miktarı	-	ton/yıl		
1 yılda üretilecek toplam CO_2 miktarı	-	ton/yıl		
1 ton CO_2'nin birim fiyatı	650	$/ton		
Silika satış gelirleri			-	$/yıl
elektro-filtre manyezit tozundan üretilecek SiO_2 miktarı	-	ton/yıl		
1 ton SiO_2'nin birim fiyatı (%90 SiO_2)	90	$/ton		
Kalsiyum klorür satış gelirleri			-	$/yıl
1 yılda üretilecek $CaCl_2$ miktarı	-	ton/yıl		
1 ton $CaCl_2$'nin birim fiyatı	600	$/ton		
TOPLAM			50.400.000	$/yıl

Tablo 46.'da, magnezyum hidroksit üretilmesi durumunda yıllık giderler tablosu verilmiştir.

Tablo 46. Magnezyum hidroksit üretilmesi durumunda yıllık giderler tablosu.

GİDERLER TABLOSU				
Elektro-filtre manyezit tozu giderleri			13.000	$/yıl
1 yılda kullanılacak elektro-filtre manyezit tozu miktarı	65.000	ton/yıl		
1 ton elektro-filtre manyezit tozu bedeli	0,20	$/ton		
Asit giderleri			10.220.000	$/yıl
1 yılda kullanılacak asit miktarı	146.000	ton/yıl		
1 ton asit'in bedeli	70	$/ton		
Kalsine dolomit giderleri			3.000.000	$/yıl
1 yılda kullanılacak kalsine dolomit miktarı	60.000	ton/yıl		
1 ton kalsine dolomit bedeli	50	$/ton		
Yakıt giderleri			-	$/yıl
1 ton kalsine magnezya üretmek için yakıt gideri	-	$/ton		
50.000 ton kalsine magnezya üretmek için yakıt gideri	-	$/yıl		
1 ton sinter magnezya üretmek için yakıt gideri	-	$/ton		
50.000 ton sinter magnezya üretmek için yakıt gideri	-	$/yıl		
Personel giderleri			300.000	$/yıl
1 yılda çalışacak personel sayısı	50	kişi/yıl		
1personelin şirkete toplam aylık maliyeti	600	$/kişi		
50 personelin şirkete toplam yıllık maliyeti	300.000	$/yıl		
İşletme giderleri			1.200.000	$/yıl
1 yılda tüketilecek elektrik enerjisi tutarı	550.000	$/yıl		
1 yılda ısıtma giderleri toplam tutarı	-	$/yıl		
Prosesler için toplam bakım onarım giderleri	550.000	$/yıl		
Görünmeyen işletme giderleri	100.000	$/yıl		
TOPLAM			14.733.000	$/yıl

Tablo 46. incelendiğinde, magnezyum hidroksitin üretilmesi için, 14,733 milyon dolar harcamanın yapılacağı anlaşılmaktadır.

Tablo 47.'de magnezyum hidroksit üretilmesi durumunda yıllık kar-zarar tablosu verilmiştir.

Tablo 47. Magnezyum hidroksit üretilmesi durumunda yıllık kar-zarar tablosu.

YILLIK KAR-ZARAR TABLOSU

GELİRLER			GİDERLER		
$Mg(OH)_2$	50.400.000	$/Yıl	Elk-filtre manyezit tozu	13.000	$/Yıl
CO_2	-	$/Yıl	Asit giderleri	10.220.000	$/Yıl
SiO_2	-	$/Yıl	Kalsine dolomit	3.000.000	$/Yıl
$CaCl_2$	-	$/Yıl	Yakıt	-	$/Yıl
			Personel	300.000	$/Yıl
			İşletme	1.200.000	$/Yıl
TOPLAM	50.400.000	$/Yıl	TOPLAM	14.733.000	$/Yıl
FARK (KAR)	35.667.000	$/Yıl	FARK (ZARAR)	-	$/Yıl

KARLILIK ORANI = (35.667.000 / 14.733.000) x 100 = 242,09%

Tablo 54. incelendiğinde, magnezyum hidroksiti üretmek için 14,733 milyon dolar harcama yapılırken, magnezyum hidroksit satışından 50,400 milyon dolar kazanç sağlandığı görülmektedir. Gelirler ve giderler arasındaki farka göre, 35,667 milyon dolar kar edilebileceği öngörülmektedir.

7.7.3 Magnezyum bileşikleri üretim sistemi ekonomik analizi sonuç ve öneriler

Magnezyum bileşikleri üretim sisteminin ana konusu olan sinter magnezyanın üretimi konusunda gerekli maliyet çalışmaları yapılmış ve sonuçlar Tablo 42, 43 ve 44.'de verilmiştir. Magnezyum hidroksit üretimi konusundaki çalışmalar da Tablo 45, 46 ve 47.'de verilmiştir.

Sinter magnezya ve magnezyum hidroksit üretimi konusundaki ekonomik analiz sonuçlarının daha iyi kıyaslanabilmesi için genel sonuçlar Tablo 48.'de verilmiştir.

Tablo 48. Sinter magnezya ve magnezyum hidroksit üretiminin ekonomik analiz sonuçları.

Ürünler	Satış Fiyatı (1) $/Ton	Üretim Miktarı (2) Ton/Yıl	Gelir Tutarı (3) $	Gider Tutarı (4) $	Kar Tutarı (5) $	Karlılık Oranı (6) %	Üretim Maliyeti (7) $/Ton
MgO	600	50.000	30.000.000	18.233.000	11.767.000	64,54	364,66
$Mg(OH)_2$	700	72.000	50.400.000	14.733.000	35.667.000	242,09	204,63

(6) = (5) / (4) x 100, (7) = (4) / (2)

Tablo 48. incelendiğinde, magnezyum hidroksiti üretmek için 14,733 milyon dolar harcama yapılırken, satışından 50,400 milyon dolar kazanç sağlandığı, gelirler ve giderler arasındaki farka göre, 35,667 milyon dolar kar edilebileceği öngörülmektedir. Sinter magnezya üretmek için, 18,233 milyon dolar harcama yapılırken, satışından 30 milyon dolar gelir sağlanacağı, gelir ile gider arasındaki farka göre 11,767 milyon dolar kar sağlanacağı görülmektedir. Başka bir ifade ile magnezyum hidroksit üretim maliyeti 204,63 $/ton iken sinter magnezyanın üretim maliyeti 364,66 $/ton olacağı görülmektedir.

Sonuç olarak magnezyum hidroksit üretiminin, sinter magnezya üretiminden daha avantajlı olacağı görülmektedir.

8. SÜPERİLETKEN "MAGNEZYUM DİBORİT" MALZEME ÜRETİMİ

8.1 Bor

Bor, periyodik tabloda IIIA grubunda yer alan, simgesi : B, atom numarası : 5, değerliği : +3, elektronları : 2 ve 3, izotopları : 10 ve 11, atom ağırlığı : 10,81 atom-gr/mol, yoğunluğu : 2,84 gr/cm^3, ergime noktası : 2300 °C, kaynama noktası : 2550 °C, renk : siyah olan bir elementtir (Breusch ve Ulusoy, 1987). Knoop sertliği : 2100-2580 HK, Mohs sertliği (elmas – 15) : 11, vickers sertliği : 5000 HV (www.yok.gov.tr, 2001).

Metalle, ametal arası özelliklere sahip, yarı iletken bir malzemedir. Bor, yerkabuğunun başlıca elementlerinden biri olmamakla birlikte ortalama olarak 3-20 ppm değerindedir. Ancak pek çok kayacın ikincil önemli bileşenidir.

Ondokuzuncu yüzyılın başlarında, Fransız bilim adamları Joseph Louis Gay-Lussac ve Louis Jacques Thenard ile İngiliz bilim adamı Sir Humphrey Davy, yaklaşık aynı tarihlerde bor elementini ayrıştırmayı başardılar, dolayısıyla bor elementini keşfetmiş oldular. Ancak %99 saflıktaki ilk kristalize bor, 1909 yılında elde edilebildi (www.biltek.tubitak.gov.tr/bor.pdf, 2002).

Bor, doğada tek başına bulunmazken, oksijenle bağ kurmaya yatkın olmasından dolayı pek çok değişik oksijen bileşiği oluşturmuştur. Basitten karmaşığa, çok fazla sayıda değişik molekül yapılarına sahip olabilen bor-oksijen bileşimlerine "borat"deniliyor. Borun bu özelliğinden dolayı doğada, yaklaşık olarak 230 değişik bor minerali tespit edilmiştir.

Bor bileşiklerinin, ekonomik değere sahip rezerv oluşturdukları yerler sayılıdır. Bir borat rezervinin ekonomik değere sahip olması, bor oksit içeriğine bağlıdır. Bu nedenle, ticari açıdan yaklaşıldığında, değerli olan bor bileşikleri; sodyum borat olan boraks ve kernit, sodyum-kalsiyum borat olan üleksit ve probertit, kalsiyum borat olan

kolemanit ve pandermit, kalsiyum-magnezyum borat olan hidroborasit ve doğal bir borik asit ürünü olan sasolit'dir.

Ülkemizde, bor minerallerinin büyük ve ekonomik değere sahip yataklar oluşturduğu yerlerden en önemlisi Batı Anadolu bölgesidir. Bu yataklar, önemli bor minerallerinden kolemanit, boraks ve üleksit minerallerini içeriyor. Önemli borat yataklarının bulunduğu diğer yerler, ABD, Arjantin, Bolivya, Peru, Şili, Çin ve Rusya (www.biltek.tubitak.gov.tr, 2002). Türkiye dünyadaki bor madeni rezervlerinin %66'sına sahiptir. Dünyada işletilen toplam 488 milyon tonluk rezervin 320 milyon tonu Türkiye'dedir (www.yok.gov.tr, 2001).

8.2 Süperiletken Malzemeler

8.2.1 Süperiletkenlik nedir ?

Günlük hayatımızda kullandığımız bütün iletkenlerin bir direnci vardır. Direncin bir anlamı, iletken üzerinden bir akım geçirmek için iletkene bir gerilim uygulama gerekliliğiyse, bunun doğrudan sonucu olan bir diğer anlamı da geçen akımın iletkeni ısıtmasıdır. Açığa çıkan ısı enerjisini, gerilimi uygulayan (pil, santral gibi) sağlamak zorunda olduğu için akımı devam ettirmek, sürekli enerji kaybına yol açar. Direnç ne kadar büyükse, uygulanması gereken gerilim ve kaybolan enerji de kadar büyük olur.

Fakat bazı iletkenlerde, malzeme kritik sıcaklık denilen bir sıcaklığın altına kadar soğutulduğunda, akımı taşıyan elektronlar enerjilerini ısıya çevirme yeteneklerini kaybederler ve direnç sıfıra düşer. Bu durumda herhangi bir gerilim uygulamadan ve enerji kaybetmeden bir akım yaratmak mümkün hale gelir. Süperiletken bir telin iki ucu birbirine bağlanıp üzerinden bir akım geçmesi sağlanabilirse, akım bitip tükenmeden sonsuza kadar devam eder. Normalde atom, molekül ve nano ölçekteki yapılarda sıkça rastlanan bu tip kararlı akımların süperiletkenler gibi makroskopik maddede gözlemlenmesi elektronların kuantum doğasının ilginç bir sonucu. Bu nedenle

süperiletkenliğe, sıvı helyumda gözlemlenen süper akışkanlık gibi, bir "Makroskopik Kuantum Olgusu" adı veriliyor (www.biltek.tubitak.gov.tr/.../superiletken.pdf, 2002).

Kritik sıcaklıkta, malzemenin normal bir metalden bir süperiletkene dönüşmesi, buzun erimesi ya da suyun buharlaşması gibi bir faz değişimi. Fakat malzemenin geçirdiği değişim sadece elektronların küçük bir kısmının farklı bir kuantum durumuna geçmesi sonucu olduğundan, malzemenin diğer özelliklerinden (mekanik özellikler, görülebilir renk vs) bir fark gözlenmez. Üstelik, bilinen bir çok süperiletkende, direnç kritik noktada aniden sıfıra düşer (www.biltek.tubitak.gov.tr/.../superiletken.pdf, 2002).

Süperletkenler çok yüksek akım yoğunluklarını (santimetrekare başına 1 milyon amper gibi) hiçbir enerji kaybına neden olmadan taşıyabildikleri için sonsuz sayıda teknolojik uygulamaları vardır. Normal bir metal bu akımı taşısaydı, çıkan ısı nedeniyle erirdi. Yüksek akım isteyen uygulamalarda (örneğin güçlü elektriksel mıknatıslarda) genellikle ortaya çıkan ısıyı hızla uzaklaştırmak için telleri soğutmak gerekiyor.

Süperiletkenlerin bir çok önemli uygulama alanları vardır. Bunlardan bazıları : santrallerden şehirlere verimli enerji iletiminde, güçlü mıknatıs isteyen uygulamalarda (Manyetik Resonans, Maglev trenleri vs), büyük miktarlarda enerjinin manyetik alan olarak depolanmasında, mikro elektronikte istenmeyen ısının önlenmesinde olabilir. Ne yazık ki bilinen süperiletkenlerin çok düşük olan kritik sıcaklıkları, bu önemli uygulamaları gerçekleştirmemize engel oluyor (www.biltek.tubitak.gov.tr/.../superiletken.pdf, 2002).

8.2.2 BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) kuramı

John Bardeen, Leon N. Cooper ve John Robert Schrieffer 1957 yılında süperiletkenliğin nasıl oluştuğunu açıklayan bir kuram ileri sürdüler. Daha sonra bu kuramın süperiletkenlerin bir çok değişik özelliklerini başarıyla açıkladığı görüldü. Bu üç bilim adamı 1972 yılında Nobel ödülüne layık görüldüler.

Yazarların soyadlarından kısaca BCS olarak adlandırılan bu kurama göre, atomların kristal ağ örgüsü içindeki konumları etrafındaki titreşimleri süperiletkenlikte anahtar rol oynar. Normalde ses dalgası olarak bildiğimiz bu titreşimler, elektronların mikro dünyasında paketler halinde enerji taşıdıkları için, temel parçacıklara bir benzetme yapılarak fonon olarak adlandırılıyor (www.biltek.tubitak.gov.tr/.../superiletken.pdf, 2002).

Parçacık fiziğinde yükler arasındaki Coulomb etkileşiminin, parçacıklar arasında fonon alışverişi sonucu ortaya çıktığı iyi bilinir. Buna benzer bir mekanizma metallerde serbestçe dolaşan elektronların fonon alışverişinde bulunmasıyla işler. Elektronlar geçtikleri bölgelerdeki atomlarla etkileşip bu atomların yer değiştirmesine neden olur (www.biltek.tubitak.gov.tr/.../superiletken.pdf, 2002) .

Atomlar önce komşularını, komşular da kendi komşularını etkileyerek kristal içinde fonon denilen bir titreşim (ses) dalgası yayarlar. Uzun mesafelerde yayılan bu dalga etkilediği yerlerde bulunan elektronların normal hareketlerini değiştirmelerine neden olur. Böylece elektronlar arasında dolaylı bir etkileşim doğuyor. Çok zayıf olan bu dolaylı etkileşim, normal metallerde sadece çok küçük değişikliklere neden olmasına karşın, düşük sıcaklıklarda bulunan bazı metallerde önemli niteliksel değişimler yaratır ve malzemenin sıfır direnç gösterdiği bir faza geçmesine neden olur (www.biltek.tubitak.gov.tr/.../superiletken.pdf, 2002).

Bu dolaylı etkileşim metalde dolaşan bazı elektronlar için çekici olma özelliğine sahiptir. Cooper bu çekici etkileşimin, tıpkı hidrojen atomlarındaki proton ve elektronun bağlanması gibi, metal içindeki iki elektronu birbirlerine bağlayabileceğini göstermiştir.

Cooper çift olarak adlandırılan bu bağlı elektronlar, metaldeki diğer elektronların sahip olmadığı bir takım özellikler kazanır. Aynen süper akışkan helyumdaki helyum atomları gibi, ya da lazerdeki fotonlar gibi, Cooper çiftleri de "bozon" özelliği gösteriyor. Bir başka deyişle, bu çiftler Bose-Einstein yoğuşmasına benzer bir şekilde

özel bir kuantum durumuna girip aynı yönde ve aynı hızda hareket etmek için çaba gösterirler. Fakat böyle bir olayın oluşabilmesi için önemli bir şart, sıcaklığın yeteri kadar düşük olmasıdır. Aksi halde çok zayıf bir şekilde bağlı bulunan çiftin elektronları birbirlerinden kolayca ayrılabilirler.

Cooper çiftlerinin bu düzenli hareket isteği, bir benzeri süper akışkan helyumda da gözlemlenen, enerji kaybetmeden akan kararlı akımlara neden olur. Şimdiye kadar keşfedilen bütün süperiletkenlerde, bakır oksitli seramikler, fullerenler ve MgB_2 dahil, Cooper çiftlerinin bu akımlardan sorumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Bir süperiletkende Cooper çiftlerinin oluşmasına fononların neden olduğunun en iyi kanıtı izotop etkisi olarak adlandırılan bir olaydır. Eğer bir malzemenin atomları, kütlece daha ağır ama kimyasal olarak özdeş izotoplarıyla değiştirilirse, malzemenin kimyasal özelliklerinin değişmemesi beklenir. Ama, tıpkı bir yayın ucuna daha ağır bir kütle bağladığınızda yayın titreşme frekansının düşmesi gibi, daha ağır izotoplar kristalin titreşim frekanslarının düşmesine neden olur. Bunun sonucu olarak Cooper çiftlerini bağlayan dolaylı etkileşim daha da zayıflar. Bu değişiklik, süperlietkenin kritik sıcaklığının düşmesi şeklinde ortaya çıkar.

İzotop etkisinin incelenmesi, bir çok geleneksel süperiletkenin fononlar yardımıyla oluştuğunu, ama seramik süperiletkenler için bunun geçerli olmadığını gösterir. Seramikler, başka bir mekanizma (büyük bir olasılıkla daha güçlü bir etkileşim) elektronları birbirine bağlıyor olmalıdır. Bu konuda bir çok kuram ortaya çıkmış olmasına rağmen, hala bu malzemelerin sırrı çözülmüş değildir (www.biltek.tubitak.gov.tr/.../superiletken.pdf, 2002).

Yeni keşfedilen MgB_2 üzerinde yapılan izotop etkisi ölçümleri, normalde ^{11}B olan bor atomlarının ^{10}B ile değiştirilmesiyle kritik sıcaklığın 39 K'den 40 K'e çıktığını gösterir. Böylece MgB_2'nin fononlar yardımıyla süperiletken olduğu anlaşılır (www.biltek.tubitak.gov.tr/.../superiletken.pdf, 2002).

8.2.3 Süperiletkenliğin tarihi

Olağanüstü özellikleri ve bir çok potansiyel uygulamalarının bulunmasına rağmen 20. yüzyılın büyük bir kısmı büyük bir karamsarlık içinde geçmiştir. Kamerlingh Onnes'un civa metalinden süperiletkenliği buluşundan 1986 yılına kadar, bilinen bütün süperiletkenler ancak 25 kelvinin altına varabiliyordu. Bu teknolojik olarak büyük bir sorun yaratıyordu. Bu sıcaklıklara erişmek ve malzemelerinizin bu sıcaklıklarda kalmasını sağlamak için helyum kullanan bir soğutucuya ihtiyaç vardır. Pahalıya mal olan bu gereksinim nedeniyle bu olağanüstü fazın pratik uygulamalarını görmenin mümkün olamayacağı düşünülüyordu. 20. yüzyıl boyunca elde edilen en yüksek kritik sıcaklığa sahip malzemenin 23,2 kelvinde süperiletken olan Nb_3Ge olduğunu düşünülürse, bu görüşün doğruluğu ortaya çıkmaktadır (www.biltek.tubitak.gov.tr/.../superiletken.pdf, 2002).

Bu karamsarlık o dereceye ulaşmıştı ki, hiçbir cismin ışık hızını aşamayacağı öngörüsü gibi, kritik sıcaklığın 30 kelvini aşamayacağı konusu ciddi öne sürülmüştü. Süperiletkenliğin standart kuramı olan BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) mekanizmasına göre, süperiletkenlik, malzeme içindeki fonon olarak adlandırılan atomların titreşimlerinden kaynaklanır. 30 kelvin sınırı, fononların bilinen özellikleri dikkate alındığında çok mantıklı görülür. Ayrıca bilinen bütün süperiletkenler, metaller ve bunların alaşımlarından oluşuyordu. Bir çok değişik süperiletken malzeme keşfetmiş ünlü bir fizikçinin, öğrencilerine oksit içeren malzemelere bakmamalarını öğütlediği söylenir (www.biltek.tubitak.gov.tr/.../superiletken.pdf, 2002).

Süperiletkenliğin tarihine kronolojik olarak bakıldığında;
1911 – Kammerlingh Onnes cıva metalinde süperiletkenliği keşfetti (Onnes 1913'te Nobel ödülüne layık görüldü).

1933 – Walter Meissner ve Robert Ochsenfeld süperiletkenlerin manyetik alanları sevmediklerini ortaya çıkardı. Böylece süperiletkenlerin zengin manyetik uygulamaları için yol açılmış oldu. Bunlardan, en önemlisi enerji harcamayan çok güçlü mıknatıslar.

1957 – John Bardeen, Leon Cooper ve John Schrieffer BCS kuramı olarak adlandırılan süperiletkenlik mekanizmasını açıklayan kuramı yayımladılar. Kuram daha sonra geliştirilerek bilinen süperiletkenlerin bütün özelliklerinin açıklandığı görüldü. Bardeen, Cooper ve Schrieffer bu çalışmalardan dolayı 1972 yılında Nobel ödülüne layık görüldüler.

1962 – Cambridge üniversitesinden Brian D. Josephson iki süperiletken arasına sıkıştırılmış ince bir normal metal tabakasının içinde kararlı akımların geçebileceğini öne sürdü. Kısa zamanda doğrulanan bu görüş süperiletkenlerin elektronik uygulamalarında kullanımları yolunu açtı.

1986 – Alex Müller ve Georg Bednorz bir lantan, baryum ve bakır oksit seramiğinin 30 Kelvinde süperietkenliğe geçtiğini gösterdiler. Bir yıl sonra, en hızlı fizik Nobel ödülünü almaya hak kazandılar.

1987 – İki bağımsız grup lantan yerine itriyum kullanıldığında ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$) kritik sıcaklığın 92 kelvine çıktığını gördüler. Böylece süperiletkenlik ilk defa 77 kelvinde olan azotun kaynama sıcaklığını aşmış oldu. Helyum yerine azotla çalışan soğutucularla süperiletkenler üzerinde çalışmak ve teknolojik uygulamalarını görmek mümkün oldu.

1991 – A.F. Hebard ve grubu K_3C_{60}'nin 18 kelvinde süperiletken olduğunu buldular.

1995 – Kritik sıcaklığın 138 kelvin olduğu $Hg_{0,8}$ $Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.33}$ seramiği keşfedildi. Bu malzeme normal basınç altında şimdiye kadar biinen en yüksek kritik sıcaklık rekoruna sahiptir.

2001 – Jun Akimitsu ve ekibi MgB_2'nin 39 Kelvinde süperiletkenliğe geçtiğini gösterdiler (www.biltek.tubitak.gov.tr/.../superiletken.pdf, 2002).

8.2.4 Yüksek kritik sıcaklıklı seramikler

Herhalde, 1986'dan önce hiç kimse normalde yalıtkan olan seramiklerin süperiletken olabileceğine inanmazdı. Bu nedenle 1986 yılında bir seramiğin, hatta oksijen içeren bir seramiğin, bir anda var olduğu söylenen kritik sıcaklık sınırın aşması fizik dünyasında büyük bir şok yarattı. Kuramlara dayalı bütün öngörüler bir anda altüst oldu. İkinci şok tam bir sene sonra benzer bir bakır oksit seramiğinin 92 kelvinlik kritik sıcaklığa sahip olduğu duyurulduğunda yaşandı. Artık 77 kelvin olan azotun kaynama derecesi geçilmişti. Böylece helyumla çalışan soğutucular yerine daha ucuz olan azotla çalışan soğutucular kullanarak süperiletkenliği çalışmak mümkün hale geldi. Süperiletkenlik, artık pahalı cihazlar alabilen laboratuvarların tekelinden çıkmıştı.

Kısa zamanda kritik sıcaklıklar o kadar yükseklere çıktı ki artık yeni süperiletkenler, çok kırılgan seramikler olmalarına karşın, yavaş yavaş teknolojik uygulamalarda kullanılıyorlar. Şu anda bilinen en yüksek kritik sıcaklık rekoru 1995 yılında 138 kelvinle $Hg_{0,8}\ Tl_{0,2}\ Ba_2\ Ca_2\ Cu_3\ O_{8,33}$ seramiğinde elde edildi. Şüphesiz 138 kelvin bir çok fizikçi için oldukça yüksek bir sıcaklık. Ama bu sıcaklığın suyun donma noktasının135 derece daha altında olduğunu düşünürseniz, henüz süperiletkenleri teknolojide yaygın olarak kullanmak için çok erken olduğunu görebiliriz. Buna rağmen, bu malzemelerin o kadar cazip özellikleri var ki, bunları kullanabilmek için özel soğutucular kullanmaktan kaçınılmıyor. Japonya'da süperiletkenlerden yapılan mıknatıslar yardımıyla havada uçarak ilerleyen Maglev treninin bir prototipi çalıştırılıyor. Bazı parçacık hızlandırıcılar, artık süperiletkenlerden yapılan mıknatıslar kullanıyorlar (www.biltek.tubitak.gov.tr/.../superiletken.pdf, 2002).

Genellikle bakır oksit içeren bu malzemelerde süperiletkenliğin nasıl oluştuğuysa henüz tam olarak anlaşılamadı. Bu seramikler standart BCS kuramının bir çok öngörüsüne uysalar da, elektronlar arasında çekici etkileşime neden olan şeyin atomların titreşimleri olmadığı açıklık kazanmış durumda. Ciddi bir alternatif atomlardaki mıknatıslığın normal doğrultularından yaptığı salınımların bir rol oynadığı; ama henüz hiçbir şey kesin değildir. Benzer bir şekilde fulleren içeren süperiletkenlerin

de BCS tipi olmadığı, başka bir aileye ait olduğu konusunda önemli şüpheler vardır. Bu nedenle BCS tipi süperiletkenlerin kritik sıcaklığının 30K'i aşıp aşamayacağı sorusu henüz cevaplanmamıştı (www.biltek.tubitak.gov.tr/.../superiletken.pdf, 2002).

8.2.5 Yeni bir süperiletken, magnezyum diborit

Fizik dünyası bugünlerde büyük bir heyacan içinde. 2001 yılının Ocak ayında, Japonya'da düzenlenen bilimsel bir toplantıda Jun Akimitsu, ekibinin yeni bir süperiletken bulduğunu açıkladı. Uzun zamandır piyasada satılan kimyasal bir madde olan MgB_2 (magnezyum diborit) 39 kelvinin altına kadar soğutulduğunda elektrik akımına karşı direncin kaybolduğu süperiletken faza geçiyordu. Bu, bütün maddelerdeki ısısal hareketin en düşük seviyeye indiği mutlak sıfır noktası olan –273,15°C'ın 39 derece üstü. İlk gelen haberlere göre, bir çok önemli bilimsel buluş gibi, ekip başka bir şey ararken bu süperiletkeni keşfetmiştir (www.biltek.tubitak.gov.tr/.../superiletken.pdf, 2002).

Yine benzer bir gelişme 1991 yılında, futbol topu şeklinde bir kafes molekülü oluşturan fullerenlerin (C_{60} molekülleri) bazı metallerle birleştirildiğinde süperiletken olduğu ortaya çıkınca yaşandı. Fullerenler potasyum metali içerisine yerleştirildiğinde oluşan K_3C_{60}, 18 kelvinin altında süperiletken oluyordu. Aynı heyecan sonucu, potasyum yerine diğer metallerin denenmesiyle kısa zamanda kritik sıcaklık $RbCs_2C_{60}$'de 35 kelvine çıkmıştı. Gerçi fullerenler seramiklerde daha iyi dereceler yapamadılar ama kritik sıcaklıkları 1986 öncesi standartlara göre çok daha yüksektiler.

MgB_2 bu noktada özel bir önem kazanıyor. Bu malzemede yapılan izotop etkisi ölçümleri, süperiletkenliğin BCS tipi olduğunu söylüyor. Çoğunlukla ^{11}B şeklinde bulunan bor atomları, ^{10}B ile değiştirildiğine kritik sıcaklığın 39K'den 40K'e yükseldiği gözlemlenmiş. Bu elektronlar arasındaki etkileşimi atomların titreşimlerinin oluşturduğunun en önemli göstergesi. Buna benzer deneyler mekanizmanın BCS tipi olduğunu doğruluyor. Artık hala kalıntıları süregitmekte olan, fonon'ların 30 kelvin

üzerinde süperiletkenliğe neden olamayacağı önyargısı yok olmuş sayılır (www.biltek.tubitak.gov.tr/.../superiletken.pdf, 2002).

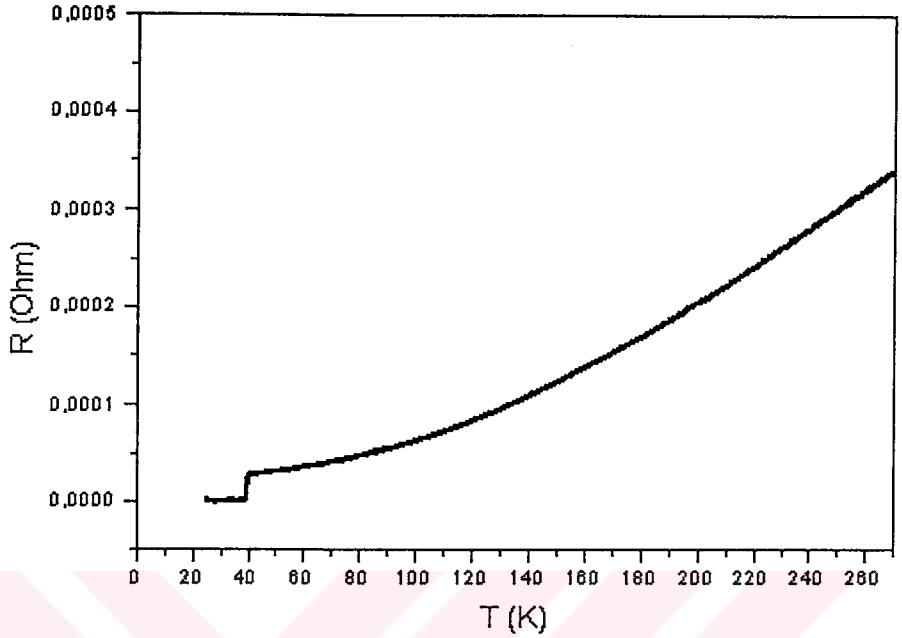
Bu kadar yüksek bir kritik sıcaklığın bir nedeni de bor atomlarının düşük kütlesidir. Bu atomlar daha yüksek titreşim frekanslarına sahip olduklarından, izotop etkisinden dolayı, kritik sıcaklığın daha yüksek olmasına neden oluyorlar. Bor atomlarının birçok bileşikte iyi sonuçlar verdiği biliniyor. Ama, MgB_2 gibi basit bir bileşikte süperiletkenliğin gözlenmesi çok şaşırtıcıdır.

Eğer MgB_2'nin yüksek kritik sıcaklıklara sahip diğer aile üyeleri bulunabilirse, seramik akrabalarına karşı büyük avantaj sağlayabilirler. Seramikleri uygulamalarda kullanmanın en önemli zorluğu bunların çok kırılgan yapıya sahip olmalarıdır. Bu problemin çözümünde büyük ilerleme sağlanmasına karşın uygulamada bir çok güçlük çıkmaktadır. Büyük bir olasılıkla yeni süperiletkenler metallerin çekici özelliklerini taşıyacak ve uygulamaya daha yatkın olacaklardır.

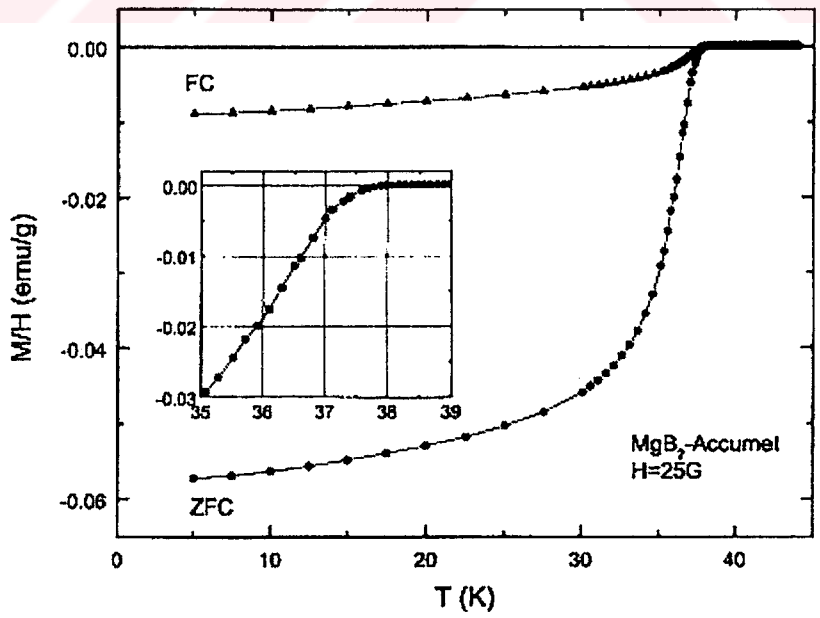
Bir çok grup şimdi, ya bu yeni bileşiğin henüz fark edilmemiş değişik özelliklerini keşfetmeye ya da bileşikteki atomlarla oynayarak bu aileden sayılabilecek diğer süperiletkenleri bulmaya çalışmaktadır (www.biltek.tubitak.gov.tr/.../superiletken.pdf, 2002).

Şekil 74. ve 75.'de, MgB_2 malzemesinin sıcaklık ile direnç arasındaki ilişkiyi gösterir grafikler verilmiştir. 39 kelvin sıcaklığından aşağıya inildiğinde direncin sıfıra yaklaştığı görülmektedir.

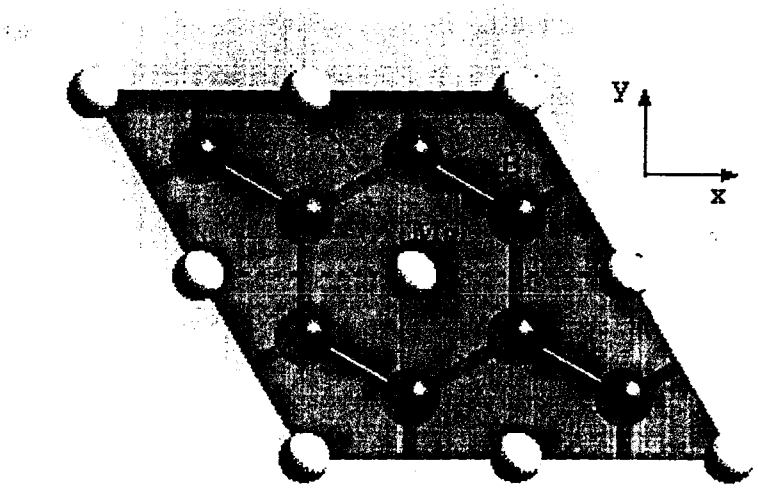
Şekil 76, 77, 78 ve 79'da, farklı kaynaklardan elde edilmiş, MgB_2'nin kristal yapısını gösterir şemalar verilmiştir. Bu şemalarda Mg ve B atomlarının birbirlerine göre pozisyonları görülmektedir.



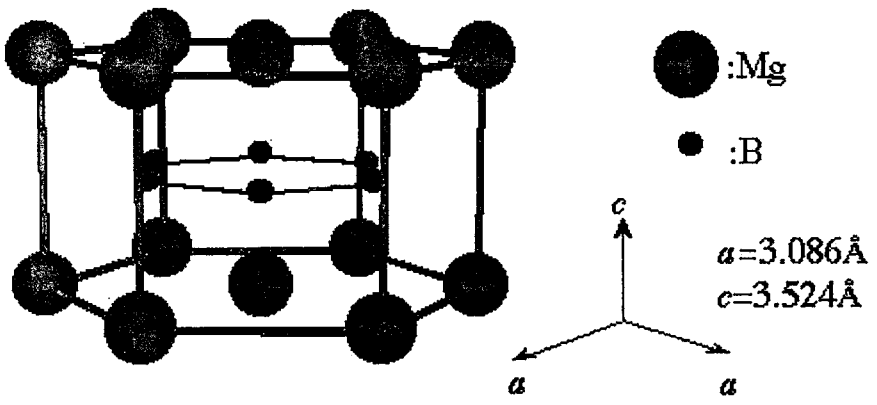
Şekil 74. MgB_2 malzemesinin R(ohm) ile T(K) arasındaki ilişkiyi gösteren grafik (www.issp.ac.ru/lpcbc/DANDP/MgB2_adv.htm, 2002).



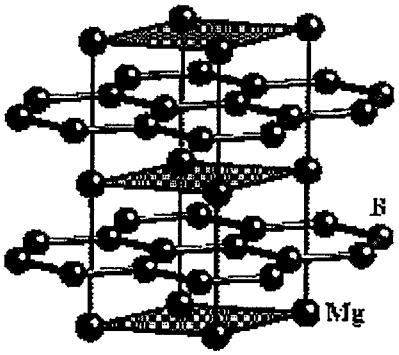
Şekil 75. MgB_2 malzemesinin M/H ile T(K) arasındaki ilişkiyi gösteren grafik (www.accumetmaterials.com/Mgb2.htm, 2002).



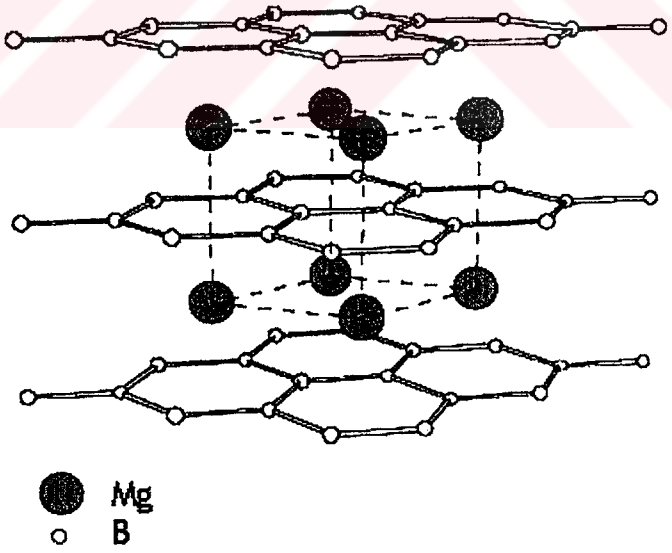
Şekil 76. Bor ve magnezyum atomlarının düzenlenmiş MgB_2'nin kristal yapısını gösterir şema (www.ncnr.nist.gov/staff/taner/mgb2, 2002).



Şekil 77. Bor ve magnezyum atomlarının levha şeklinde düzenlenmiş MgB_2'nin kristal yapısını gösterir şema (www.iitap.iastate.edu/htcu/fig2.html, 2002).



Şekil 78. Bor ve magnezyum atomlarının tabaka şeklinde düzenlenmiş MgB_2'nin kristal yapısını gösterir şema (www.accelrys.com/cases/ 2002 ve www.ncnr.nist.gov/statt/taner /mgb2/mgb2str.html, 2002).



Şekil 79. Bor ve magnezyum atomlarının tabaka şeklinde düzenlenmiş MgB_2'nin kristal yapısını gösterir şema (www.asc.wisc.edu/mgb2/mgb2.htm, 2002).

8.3 Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri

Kalsine Magnezya :

Üretimde kullanılan, kalsine magnezya'nın kimyasal analizi yapıldı. Kimyasal analiz sonuçları Tablo 49.'da verilmiştir.

Tablo 49. Üretimde kullanılan kalsine magnezya'nın kimyasal analiz sonuçları.

	MgO %	SiO_2 %	CaO %	Fe_2O_3 %	Al_2O_3 %	A.K. %
Kalsine Magnezya	99,02	0,32	0,61	-	-	0,05

Tane boyut dağılımı : -0,150mm + 0 = %100

Kalsine Borat :

Üretimde kullanılan, kalsine borat'ın kimyasal analizi yapıldı. Kimyasal analiz sonuçları Tablo 50.'de verilmiştir.

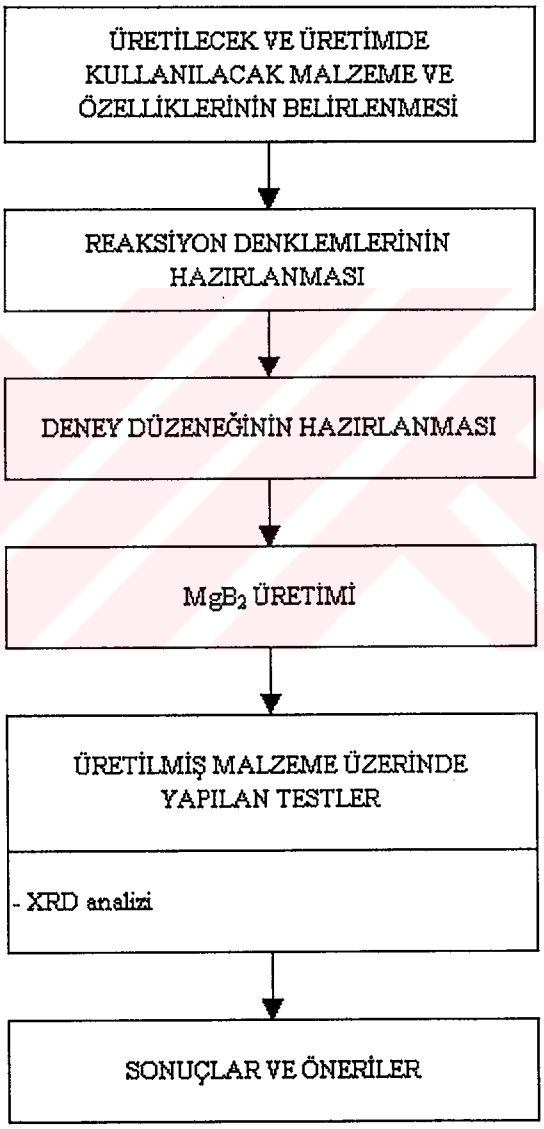
Tablo 50. Üretimde kullanılan kalsine borat'ın kimyasal analiz sonuçları.

	B_2O_3 %	Na_2O %	MgO %	SiO_2 %	CaO %	Fe_2O_3 %	Al_2O_3 %	A.K. %
Kalsine Borat	52,46	11,94	0,52	0,16	0,28	0,05	0,05	25,20

Tane boyut dağılımı : -0,150mm + 0 = %100

8.4 Magnezyum Diborit Üretimi Akım Şeması

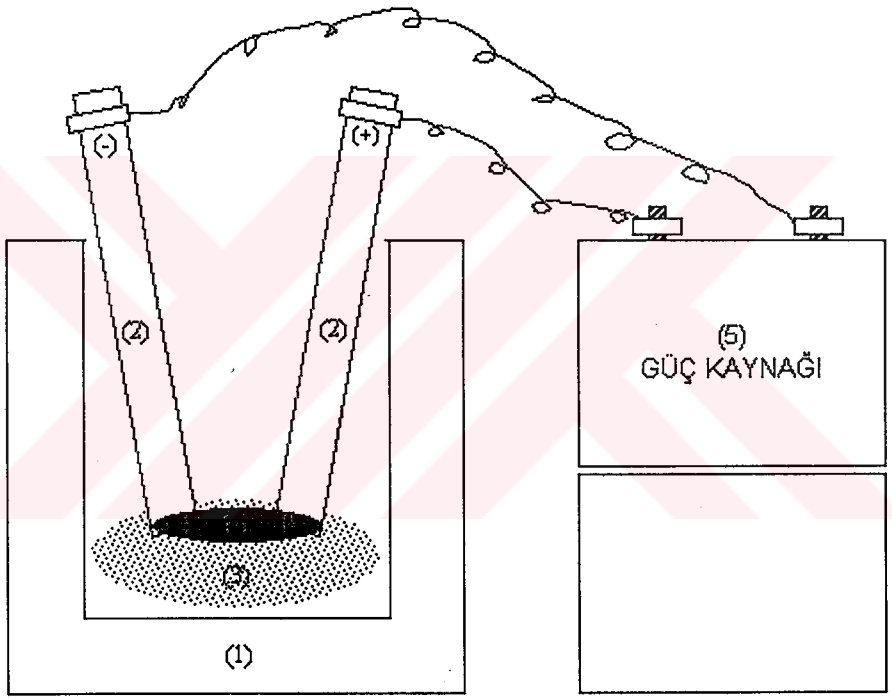
Magnezyum diborit üretimi akış şeması Şekil 80.'de verilmiştir.



Şekil 80. Magnezyum diborit üretimi akım şeması.

8.5 Deney Düzeneği

Magnezyum diborit üretimi için hazırlanmış, deney düzeneği Şekil 81.'de verilmiştir.



Şekil 81. Magnezyum diborit üretimi, deney düzeneği. (1) : Pota, (2) : Grafit çubuk, (3) : Magnezyum borat (ergitilecek malzeme), (4) : Elektrik arkı, (5) : Güç kaynağı.

8.6 Magnezyum Diborit Üretimi Reaksiyon Denklemleri

Magnezyum diborit üretimi için gerekli reaksiyon denklemi, denklem (8.1.)'de verilmiştir.

$$MgO + B_2O_3 + 2C \rightarrow MgB_2 + 2CO_2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (8.1.)$$

$$\underset{50\ gr}{\frac{MgO}{40,31\ gr}} + \underset{X}{\frac{B_2O_3}{69,62\ gr}} + \underset{Y}{\frac{2C}{24,02\ gr}} \rightarrow \underset{Z}{\frac{MgB_2}{45,93\ gr}} + \underset{T}{\frac{2CO_2}{88,02\ gr}}$$

Denklem (8.1.)'e göre, 10 gram MgO ile reaksiyona girecek X gram B_2O_3, Y gram karbon ile reaksiyon sonucunda oluşacak ürünler, Z gram MgB_2 ve T gram karbon di oksit'dir. Buradaki X, Y, Z ve T ağırlıkları, aşağıdaki orantılara göre hesaplanmıştır.

X = 50gr x 69,62 gr / 40,31 gr

X = 86,35 gram B_2O_3 gereklidir.

Y = 50gr x 24,02gr / 40,31gr

Y = 29,79 gram "karbon'a" ihtiyaç vardır.

Z = 50gr x 45,93gr / 40,31gr

Z = 56,97 gram MgB_2 üretilecektir.

T = 50gr x 88,02gr / 40,31gr

T = 109,18 gram CO_2 çıkacaktır.

Oksit ve elementin yapacağı reaksiyonları ve bu reaksiyonlara bağlı kütle balanslarını hesaplamalarda yardımcı olacak gerekli element, oksit ve bileşiklerin molekül ağırlıkları, Tablo 51.'de verilmiştir.

Tablo 51. Element, Oksit ve Bileşiklerin atom ve molekül ağırlıkları.

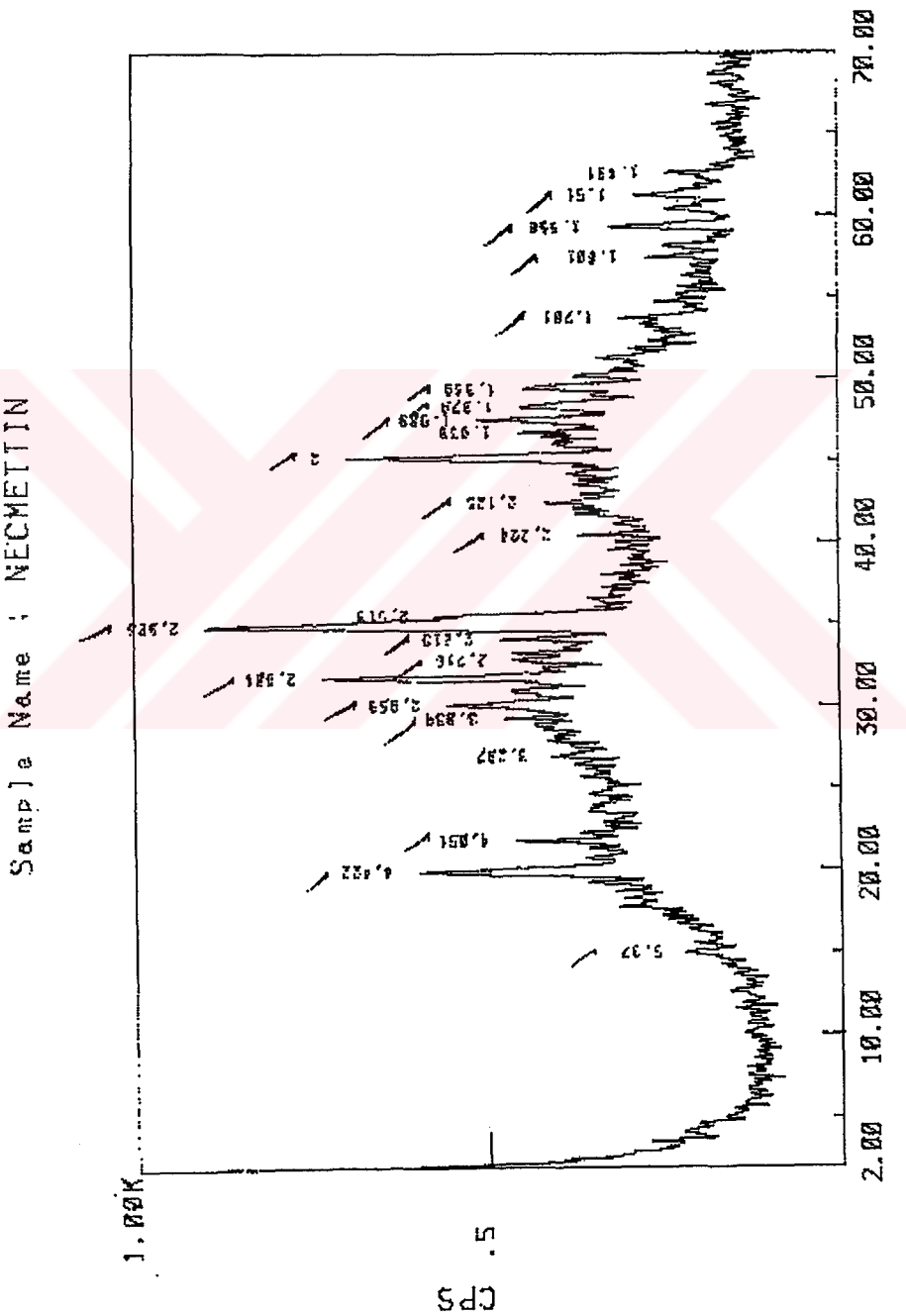
Elementlerin atom ağırlıkları		Oksitlerin molekül ağırlıkları		Bileşiklerin molekül ağırlıkları	
Mg	24,31 gr	MgO	40,31 gr	MgB_2	45,93 gr
O	16,00 gr	B_2O_3	69,62 gr		
B	10,81 gr	CO_2	44,01 gr		
C	12,01 gr				

8.7 Magnezyum Diborit Malzeme Üretimi

Üretim için gerekli olan, kalsine magnezya, kalsine borat ve kömür, öğütüldükten sonra 150 mikron elekten elenerek elek altına geçen malzeme üretimde kullanıldı. (8.1.)'de verilen reaksiyon denklemine göre, 50 gram MgO, 86,35 gram B_2O_3 ve 29,79 gram karbon'dan oluşan harman karışım, ergitilmek üzere pota içerisine yerleştirilmiş, daha sonra da karbon çubuklar pota içerisine yerleştirildikten sonra ark işlemi başlatılmıştır. 10 dakika süre ile uygulanan işlem sonunda, malzemenin tamamının ergidiği gözlendikten sonra, ark işlemi sona erdirilmiştir. Ergitme işlemi için yüksek sıcaklık uygulanmış fakat yüksek sıcaklığı ölçecek uygun cihaza ulaşılamadığından, uygulanan sıcaklığın ne olduğu ölçülememiştir. Ancak hazırlanmış numune 1560°C sıcaklıkta çalışmakta olan tünel fırında, ergimediği gözlendi. MgO'nun 2800°C sıcaklıkta ergidiği bilinmektedir. MgO'dan hazırlanmış numunenin hazırlanmış deney düzeneği ile ergimediği gözlendi. Bu değerlendirmeler ışığında malzemenin yaklaşık 2000°C sıcaklıkta ergidiği düşünülmektedir.

8.8 Malzeme Üzerinde Yapılan XRD Analizi

Üretilen malzemesinin XRD grafiği Şekil 82.'de verilmiştir. İşaretlenmiş pikler $Mg_2B_2O_5$ (Suanit)'i göstermektedir.



Şekil 82. Üretilen $Mg_2B_2O_5$ (Suanit) malzemesinin XRD grafiği.

Ergitilmiş malzemede hangi reaksiyonların gerçekleştiği ve oluşan malzemenin tanımlamasının yapılabilmesi amacıyla, malzeme üzerinde, XRD (X Ray Powder Difractometer) yani "X ışını ile toz numune üzerinde tarama" analizi yapılmıştır. İlgili analiz M.T.A.'de yaptırılmış ve analiz sonucunda alınan grafik Şekil 82.'de verilmiştir.

8.9 Magnezyum Diborit Üretimi İçin Sonuçlar ve Öneriler

Kalsine magnezya (MgO), kalsine borit (B_2O_3) ve kömür (C)'den oluşan malzemeler, denklem (8.1.)'deki reaksiyona göre hazırlanmış karışım elektrik ark metoduyla, pota içerisinde, magnezyum borit malzemesi üretilmiştir. Üretilen malzemenin tanımının yapılabilmesi için hazırlanan numunenin XRD analizi yapılmış, analiz sonucunda alınan grafik Şekil 82.'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde, MgB_2 malzemesi üretmek için yapılan çalışma sonucunda, $M_2B_2O_5$ malzemesinin üretildiği gözlenmiştir. Bu sonuç aşağıdaki şekilde değerlendirilebilir ;

1 - MgO ve B_2O_3 bileşiklerinde bulunan oksijenin ortamdan uzaklaştırılabilmesi için reaksiyon ortamına karbon ilave edilmiştir. Deney düzeneği hazırlanıp, 10 dakika süreyle, elektrik ark işlemi uygulanması sonucunda, karışımın ergidiği gözlendiğinde işlem durdurulmuştur. Reaksiyon sonucunda ortamda serbest, reaksiyona girmemiş karbonun varlığı gözlenmiştir. Ergimenin tamamlanması sonucunda, elektrik ark işleminin durdurulmasıyla, bütün karbonun reaksiyona girmesi için yeterli zamanın verilmediği anlaşılmaktadır.

2 - MgB_2 süperiletken malzemesini üretmeye çalışılırken, magnezyum borit ailesinin başka bir üyesinin üretildiği düşünülmektedir. Bu düşüncenin doğruluğunun ispatlanması için, yaklaşık 40 Kelvin sıcaklığına kadar malzemenin soğutulması ondan sonra da iletkenliğinin ölçülmesi gerekmektedir. Bu testler için uygun laboratuvar ortamının olmamasından dolayı düşünülen testler yapılamamıştır.

3 - Magnezyumun gerektirdiği stokiemetrik hesaba göre, dört beş defa denenerek, MgB_2 üretmek için 900°C sıcaklıkta, çelik tüp içinde, Mg buharı ile reaksiyon ederek çok kristalli boron formları, Jones (2002) vd. tarafından üretilmiştir.

MgB_2 malzemesi üretimi için boron ile magnezyum buharının, çelik tüp içerisinde, 900°C sıcaklıkta reaksiyonu ile üretildiği anlaşılmaktadır. Bizim çalışmamızda ise artık manyezit tozundan üretilmiş kalsine magnezya ile kalsine bor'un elektrik ark ile ergiterek üretilmiştir. MgB_2 malzemesi ile $Mg_2B_2O_5$ malzemesi arasındaki farkın, farklı kaynaklı hammadde ile farklı üretim metodunun kullanılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çalışmalarımızda, magnezyum kaynağı olan artık manyezit tozu ile bor kaynağı olan artık boratların değerlendirilmesi düşünüldüğünden, MgB_2 yerine $Mg_2B_2O_5$ malzemesinin üretiminin daha gerçekçi olacağı düşünülmektedir.

Sonuç olarak MgB_2 süperiletken malzemesi üretilmeye çalışılırken, $Mg_2B_2O_5$ malzemesi üretilmiştir. $Mg_2B_2O_5$ malzemesinin de süperiletkenlik özelliğine sahip olup olmadığının anlaşılabilmesi için, malzemenin yaklaşık 40 Kelvine kadar soğutulup iletkenlik testinin yapılması gerekmektedir. Bu testi yapacak uygun laboratuvar ortamının olmamasından dolayı iletkenlik testi yapılamamış, dolayısıyla $Mg_2B_2O_5$ malzemesinin süperiletken malzeme olup olmadığı anlaşılamamıştır. Süperiletken özellik göstereceği düşünülen $Mg_2B_2O_5$ malzemesinin süperiletken malzeme olduğunun saptanması durumunda, hem magnezyum kaynağı hem de bor kaynağı bakımından zengin rezerve sahip ülkemiz için yeni bir sektörün kapısının aralanmış olunacağı düşünülmektedir.

9. GENEL SONUÇLAR

Magnezyum klorür çözeltisi üretim prosesi için alınan sonuçlar ve öneriler, ayrıntılı olarak Bölüm 6.2.4.'de verilmiştir. Yapılan magnezyum klor çözeltisi üretim deneyleri sonucunda, 130 mlt asit, 50 gram katı, 70°C liç sıcaklıklığı, 60 devir/dakika karıştırma hızı ile 3 saat liç süresi sonunda malzemenin yaklaşık % 97'sinin çözündüğü tespit edilmiştir.

Liç işlemi sonucunda çözünmeden kalan katı malzeme, mineralojik olarak incelendiğinde, çözünme ile açığa çıkan kuvars taneleri, iri olduğu için çözünemeyen manyezit taneleri, iri olduğu için çözünemeyen serpantin tanelerinin varlığı tespit edilmiştir. Bu malzemenin XRD analizi sonucunda alınan grafik Şekil 58.'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde, kuvars α, kuvars β, serpantin, dolomit, manyezit, forsterit ve krizotil minerallerinin varlığı saptanmıştır

Magnezyum hidroksit üretim prosesi için alınan sonuçlar ve öneriler, ayrıntılı olarak Bölüm 6.3.5.'de verilmiştir. Magnezyum hidroksit üretim deneylerinde alınan sonuçlar, Tablo 40.'da verilmiştir. Kimyasal analiz sonuçlarına göre, SiO_2 değeri %13,32'den %0,15'e, CaO değeri %2,13'den %0,50'ye, Fe_2O_3 değeri %2,85'den %0'a, Al_2O_3 değeri %1,15'den %0'a indirilirken, MgO değeri %43,80'den %64,85'e yükseltilmiştir.

Üretilen $Mg(OH)_2$ katısının XRD analizi sonucunda alınan grafik, Şekil 65.'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde, çöktürme işleminden sonra, brusit, dolomit, kalsit, manyezit minerallerinin oluştuğu gözlenmektedir. İyi bir yıkama işleminden sonra safsızlıkların azaldığı da görülmektedir.

Sinter magnezya üretim prosesi için alınan sonuçlar ve öneriler, ayrıntılı olarak Bölüm 6.4.3.'de verilmiştir. Sinter magnezya üretim deneylerinde alınan sonuçlar, Tablo 41.'de verilmiştir. Kimyasal analiz sonuçlarına göre, SiO_2 değeri %13,32'den %0,23'e, CaO değeri %2,13'den %0,71'e, Fe_2O_3 değeri %2,85'den %0'a, Al_2O_3 değeri %1,15'den %0'a indirilirken, MgO değeri %43,80'den %99,01'e yükseltilmiştir.

Magnezyum bileşikleri üretim sisteminin ekonomik analizi için sinter magnezya ve magnezyum hidroksit üretimi konusunda gerekli maliyet çalışmaları yapılmış ve sonuçları, Tablo 42, 43, 44, 45, 46, 47 ve 48.'de verilmiştir.

Tablo 48. incelendiğinde, magnezyum hidroksit üretim maliyeti 204,63 $/ton iken sinter magnezyanın üretim maliyeti 364,66 $/ton olurken, sinter magnezyanın karlılık oranı %64,54 olurken magnezyum hidroksit karlılık oranı %242,09 olacağı görülmektedir. Bu değerlendirmeye göre magnezyum hidroksit üretiminin, sinter magnezya üretiminden daha avantajlı olacağı görülmektedir.

Magnezyum diborit malzeme üretimi için alınan sonuçlar ve öneriler, ayrıntılı olarak Bölüm 8.9.'da verilmiştir. Üretilen magnezyum diborit malzemenin tanımının yapılabilmesi için XRD analizi yapılmış, analiz sonucunda alınan grafik Şekil 82.'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde, MgB_2 malzemesi üretmek için yapılan çalışma sonucunda, $Mg_2B_2O_5$ malzemesinin üretildiği gözlenmiştir.

10. ÖNERİLER

1 - Yapılan deneysel çalışma, cevherin yapısında bulunan bileşiklerin liç edilerek iyon olarak çözeltiye geçirme işlemidir. Cevherin kristal kafes sisteminde bulunan ve HCl asidi ile reaksiyona girmeyen SiO_2 taneleri çözündürme işlemi sonucunda katı artık olarak ortaya çıkmaktadır. Liç prosesi artığı olarak üretilen silikaların tane boyutları mikroskop altında ölçüldüğünde 5 ila 140 mikron arasında olduğu gözlenmiştir. Bu silika tanelerinin manyezit cevherinin kristal yapısında bulunan silikalar olduğu bilinmektedir. Silika kumu içerisinde %5 dolayında, çözünme için yeterli zamanı bulamamış, iri manyezit ve serpantin taneleri olduğu gözlenmiştir. %90 SiO_2 tenörlü silikanın seramik sektörü için satış fiyatı, 90$/Ton olduğu bilgisi elde edilmiştir. Düzgün ve net tanelere sahip silikaların mercek sektörü için daha ideal olduğu bilinmektedir. Yılda yaklaşık 64.126 ton manyezit cevheri işlendiğinde, yaklaşık 8.500 ton silika üretilecektir. 8.500 ton silika, yaklaşık 765.000 $ ekonomik değer ifade etmektedir. Bu bilgiler ışığında silika'yı değerlendirmek üzere hidrosiklon ile iri taneleri incelerden ayırıp zenginleştirme yapılmalı ve silika firma ve ülke ekonomisine kazandırma yolları araştırılmalıdır.

2 - Bir yılda 50.000 ton sinter magnezya üretebilmek için 64.125 ton manyezit cevheri ile 114.553 ton dolomit cevheri kullanılması gerekmektedir. Manyezit ve dolomit cevherlerinin kullanılması sonucunda teorik olarak, her iki cevherden yaklaşık 80.000 ton CO_2 gazı açığa çıkmaktadır. Sanayii tip satılabilir CO_2 gazının 1 tonunun fiyatı 650 $ olduğu göz önüne alındığında, CO_2 gazı ilave tesis kurulup ürün haline getirildiğinde, 80.000 x 650 = 52.000.000 $/Yıl firma ve ülke ekonomisine katkı sağlayacaktır. Bu konu üzerinde çalışılması önerilmektedir.

3 - Bir yılda 50.000 ton sinter magnezya üretimi için bir araya getirilen, 163.254 ton magnezyum klorür çözeltisi ile 45.944 ton kalsiyum hidroksit çözeltisinin $Mg(OH)_2$ çöktürme işleminden sonra geriye 161.862 ton kalsiyum klorür çözeltisi artık olarak üretilmektedir. Bu çözeltiden de yaklaşık 76.000 ton/yıl kalsiyum klorür kristali üretilecektir. Kristalleştirilmiş $CaCl_2$'ün 1 tonun fiyatı 600 $ olduğu

göz önüne alındığında, gerekli yatırım yapıldığında, 76.000 x 600 = 45.600.000 $/Yıl firma ve ülke ekonomisine kazandırılacağı ortadadır. Ülkemizde bu konuda çok az sayıda firmanın üretim yaptığı göz önüne alındığında bu konunun önemi daha da netlik kazanmaktadır.

4 - Sistem için gerekli olan $MgCl_2$ çözeltisi, sinter MgO üretiminde kullanılmaktadır. Bunun dışında ilave bir yatırım yaparak, bir miktar magnezyum klor çözeltisinin kristalleştirme işlemine tabii tutulması ve böylece ülke $MgCl_2$ ihtiyacının da karşılanması düşünülmeli ve bu konuda gerekli çalışmalar yapılmalıdır.

5 - Çalışma konusu sinter magnezya üretimidir. Bu çalışma yapılırken görüldü ki yüksek saflıkta $Mg(OH)_2$ üretimi daha da önemlidir. Çünkü ülkemizde çeşitli kalitelerde sinter magnezya üretimi yapılmasına rağmen $Mg(OH)_2$ üretimi yapılmamaktadır. Ülkemizin ihtiyacı olan magnezyum hidroksit yurt dışından ithal edilmektedir. Yüksek kalitedeki sinter magnezya'nın 1 tonunun fiyatı yaklaşık 600 $ iken yüksek saflıktaki $Mg(OH)_2$'in fiyatı 700 $ olduğu bilinmektedir. Ülkemizde, refrakter sektörü için değerlendirilemeyecek kadar düşük kalitedeki manyezit cevherlerini, yüksek saflıkta $Mg(OH)_2$ üretimi için çalışmaların yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Ainscow, W.S., 1984. A New Process to Beneficiate Magnesite to High Quality Sinter Manesia. Refract. J., 59(3):6-13.

Akdağ, M., 1984, "Ekstraktif Metalurji ve Pirometalurji Uygulamaları", Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, MM/MAD – 84, İzmir, s.140.

Atak, S., 1982, "Flotasyon İlkeleri ve Uygulamaları", İ.T.Ü., Maden Fakültesi yayını, İstanbul.

Avkan, A. ve Gürcan, H., 1981, "Salda Gölü Manyezit Zuhuru Raporu", Kütahya.

Batar, T., 2001, "Magnezyum Bileşikleri", Yayınlanmamış, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Bornova-İzmir.

Bridson, D., Davies, T.W. and Harrison, D.P., 1985, Properties of flash-calcined kaolinite. Clays Clay Miner., 33(3):258-260.

Breusch, F.L. ve Ulusoy, E., 1987, "Genel ve Anorganik Kimya", İstanbul Üniversitesi yayınlar, sayı:3218, İstanbul.

Bridson, D., Davies, T.W. ve Harrison, D.P., 1985, Properties of flash-calcined kaolinite. Clays Clay Miner, 33(3):258-260.

Davies, T.W., 1984. Equpment for the study of the flash heating particle suspension. High Temp. Technol., 2(3):141-147

Erdoğan, N. ve Yıldız, R., 1995, "Manyezit ve Bazik Refrakter Malzeme Teknolojisi", Kütahya.

Erdoğan N., 2001, "Magnezyum Sülfat Üretimi", yayınlanmamış, Kümaş, Kütahya.

Erşahan, H., Ekmekyapar, A. and Sevim, F., 1994, "Flash Calcination of a Magnesite Ore in a Free-Fall Reactor and Leaching of Magnesia", Elsevier, Mineral Processing, 42, 121-136.

Emrullahoğlu Ö.F., 1984, "Çayırbağ Manyezit Cevherinin Flotasyonla Zenginleştirilmesi ve Flotasyon Artıklarından Magnezyum Klorür Üretimi", Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

Güney, A., Editör, 1999, "Türkiye Manyezit Envanteri", İstanbul Maden İhracaatçıları Birliği yayını, İstanbul.

Jones, H.N., Feng, C.R., Osofsky, M. ve Cooper, K.P., "Synthesis of MgB2 by Exposure of Polycrystalline Boron to Magnesium Vapor", Naval Research Laboratory, 2002.

Kaytaz, Y., 1990, "Cevher Hazırlama", İstanbul Teknik Üniversitesi, Sayı:1424, İstanbul, Gümüşsuyu.

Karakaya, İ., Topkaya, Y. ve Ocaktan, M.C., 1996, "Kümaş Manyezitlerinden Magnezyum Kazanımı", Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Tübitak Projesi, Ankara.

Kaya, M., 1993, "Manyezit ve Bazik Refrakter Teknolojisi", Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Anadolu Üniversitesi Yayınları No:450, Eskişehir.

Kibar, Z., 1987, "Refrakter Üretim Teknolojisi", Çitosan Teknik Yayınlar serisi III, Ankara.

Kümaş, 2002, "Tanıtım Katalogu", Küthaya.

Önal, G., 1980, "Cevher Hazırlamada Flotasyon Dışındaki Zenginleştirme Yöntemleri", İstanbul Teknik Üniversitesi, Sayı:1156, İstanbul, Gümüşsuyu.

Ötekaya, B., 1997, "Parça Mekaniği Ders Notları, Yayınlanmamış", Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir.

Raschman, P., 2000, "Leaching of Calcined Magnesite Using Ammonium Chloride at Constant pH", Elsevier, Hydrometallurgy 56, 109-123,

Redland Minerals, Hartlepool Magnesia Works, "Hartlepool Magnesia Works Process Flow Diagram", England.

Sanıgök, Ü., 1987, "Anorganik Endüstriyel Kimya", İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İ.T.Ü. Yayınları No:71, İstanbul.

Shreve, R.N., 1975, "Chemical Process Industries", Third Editions, "Magnesium Compounds" bölümü, Tokyo, 183.

Sheila, D. and Khangaoankar, P.R., 1989, "Precipitation of Magnesium Carbonate", Hydrometallurgy, 22, 248-258.

Teker, T., 1994, Çeviri, "Magnezitin Yeni Bir Yöntemle Konsantrasyonu", Kümaş, Kütahya.

http://www.accelrys.com/cases/, internet sitesi, 2002, accelrys sayfası.

http://www.accumetmaterials.com/Mgb2.htm, internet sitesi, 2002, "Magnesium DiBoride Supercon" sayfası.

http://www.americanelement.com/mg.html internet sitesi, 2001, American Elements firması.

http://www.asc.wisc.edu/mgb2/mgb2.htm, internet sitesi, 2002.

http://www.baymag.com internet sitesi, 2001, Pure Naturel MgO, sitenin tamamı, Canada.

http://www.bigstone.com internet sintesi, 2001, Advanced and Synthetic Materials from China & Korea, China.

http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bor.pdf, internet sitesi, 2002, "Her Derde Deva Hazinemiz Bor", Türkiye.

http://www.biltek.tubitak.gov.tr/dergi/01/nisan/süperiletken.pdf, internet sitesi, 2002, "MgB_2 Umut Veriyor", Türkiye.

http://www.britmag.co.uk internet sitesi, 2001, sitenin tamamı, England.

http://www.causmag.com.au internet sitesi, 2001, Causmag International World Leader in Calcined Magnesia, Australia.

http://www.chemicalelements.com internet sitesi, 2001,

http://www.chemlink.com.au internet sitesi, 2001, Magnesium metal activities in Australia, "Magnesite/Magnesium" sayfası, QMAG – Queensland Magnesia (operations) Pty. Ltd., Australia.

http://www.clarkandmarron.com.au internet sitesi, 2001, Global Industry Analysis – Magnesium Metal, Australia.

http://www.dow.com/maghydroxide/ internet sitesi, 2001, Trademark of The Dow Chemical Company, "Magnesium Hydroxide" sayfası.

http://www.dsw.co.il internet sitesi, 2001, Dead Sea Works Ltd firması, Israel.

http://www.encyclopedia.com internet sitesi, 2001, Electric Library Encyclopedia, "Magnesium" sayfası.

http://www.espimetals.com/metals/magnesium.pdf, internet sitesi, 2002, "Magnesium"

http://www.export.navarra.net internet sitesi, 2001, Magnesitas Navarras, S.A., Navarra – Espana.

http://www.grecianmagnesite.com internet sitesi, 2001, Grecian Magnesite S.A., Grecian.

http://www.indigo.ie/~bgfeeds/hydramag.htm internet sitesi, 2001, Brown & Gillmer Group, "HYDROMAG" sayfası.

http://www.israelchemicals.co.il internet sitesi, 2001, Dead Sea Magnesia, Dead Sea Periclase, İsrael.

http://www.jormag.com internet sitesi, 2001, Jordan Magnesia Co.

http://www.magnesiumoxide.com internet sitesi, M.A.F., The Company and its Histroy, "Magnesite" sayfası, 2001.

http://www.magnesiainternational.com/phisomag.htm internet sitesi, 2001, PHISOMAG Novel Magnesium Hydroxide Suspension Technology.

http://www.minerals.org.au/ internet sitesi, 2001, Minerals Council of Australia, Fact on Minerals "Magnesium" sayfası.

http://www.mineral.galleries.com internet sitesi, 2001, The Mineral Hydromagnesite, Magnesium sayfaları.

http://www.mintek.ac.za/pyromet/MgThermal/MgThermal.htm, internet sitesi, 2002.

http://www.nedmag.nl internet sitesi, 2001, NEDMAG Industries, sitenin tamamı, Netherland.

http://www.ncnr.nist.gov/staff/taner/mgb2, 2002

http://www.periclase.com/ internet sitesi, 2001, Dead Sea Periclase Ltd., DSP Products sayfası, Israel.

http://www.public.asu.edu internet sitesi, 2001, "Magnesium" sayfası.

http://www.refratechnik.de internet sitesi, 2001, BAYMAG.

http://www.reillyind.com internet sitesi, 2001, "Magnesium Chloride Brine" sayfası.

http://www.roskill.co.uk/magcom.html internet sitesi, 2001, Roskill Reports on Metals and Minerals, "Magnesium Compounds" sayfası.

http://www.scora.com/ internet sitesi, 2001, SCORA S.A., "Applications" sayfası.

http://students.ceid.upatras.gr/~magnesia.html internet sitesi, 2001, Students Computer Engineering Informatics Department, "Magnesia" sayfası.

http://www.superconductors.org/, internet sitesi, 2002, "Superconductor Information for the Beginner".

http://www.thundersword.com/magproductinfo.htm internet sitesi, 2001, Thunder Sword Resources Inc., "Magnesium Products" sayfası.

http://www.thundersword.com/business.htm internet sitesi, 2001, Thunder Sword Resources Inc., "The Business of Magnesium" sayfası, Auotomotiv uses of magnesium.

http://www.tsha.utexas.edu/handbook internet sitesi, 2001, The Handbook of Texas Online is a joint project at the University of Texas at Austin, "Magnesium Industry" sayfası.

http://www.yok.gov.tr/bor.htm, internet sitesi, 2001, Bor Elementi", Türkiye.

http://5mworld.com/ekim_2000/TG_malzeme.htm, internet sitesi, 2002, "Dünyanın En Yüksek Kaitedeki Süper-İletken Malzemesi Japonya'da Geliştirildi", Türkiye.

EKLER

Ek 1. Tanımlar.

Ek 2. Bileşiklerin çözünürlük çarpımları tablosu.

Ek 3. Kimyasal analizler yapılışı.

Ek 1. Tanımlar

Molarite / Konsantrasyon : 1 litrelik çözelti içindeki çözünen maddenin mol sayısına denir.

$$M_A = C_A = [A] = \frac{n_A}{V} \quad \cdots \quad \left(\frac{mol}{lt}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (Ek1.1.)$$

M_A : A maddesinin molaritesi

C_A : A maddesinin konsantrasyonu

A : çözünen madde

B : çözen madde

V : çözeltinin hacmi

n_A : çözünen maddenin mol sayısı

Molalite : 1 kilogram çözen B maddesi içindeki çözünen A maddesinin mol sayısına denir.

$$m_A = \frac{A}{B} \quad \cdots \quad \left(\frac{mol}{kg}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (Ek1.2.)$$

Normalite : 1 litrelik çözelti içinde, çözünen maddenin ekivalent (eşdeğerlik) oranına denir.

$$N = \frac{M}{eşdeğerlik} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (Ek.1.3.)$$

Liç verimi : Reaktöre beslenen cevher içerisindeki, HCl tarafından çözünmüş cevher miktarının, HCl tarafından çözünebilecek cevher miktarına oranının yüzde ifadesine denir. Örneğin %80'i $MgCO_3$ ve %20'si SiO_2'den oluşan 100 kilogram cevher HCl tarafından çözündürülmek üzere reaksiyon tankına besleniyor ve çözündürme işlemi sonucunda 80 kg çözelti ve 20 kg çözünmemiş katı elde ediliyorsa burada liçin verimi %100'dür.

Cevher verimi : Proses gereği olarak kazanılabilecek cevher miktarının, zenginleştirme ünitesine giren cevher miktarına oranının yüzde ifadesine denir. Örneğin %80 manyezit, %20 serpantinden oluşan tüvenan cevherinin, cevher verimi %80'dir.

Proses verimi : Zenginleştirme ünitesinden çıkan cevher miktarının, üniteye giren cevher miktarına oranının yüzde ifadesine denir. Örneğin %80 manyezit içerikli tüvenan cevherden 100 ton zenginleştirme prosesine besleniyor ve 80 ton manyezit cevheri çıkıyorsa, zenginleştirme prosesinin verimi %100'dür.

Pülp veya Süspansiyon : Katı parçalı malzemenin, sıvı devamlı fazı içerisinde dağılması ile oluşan parçalı sisteme denir.

Cevher : Katı parçalı sistemin, katı devamlı faz içerisinde dağılması ile oluşan parçalı sisteme denir.

Köpük : Gaz parçalı malzemenin, sıvı devamlı faz içerisinde dağılması ile oluşan parçalı sisteme denir.

Emülsiyon : Sıvı parçalı malzemenin, sıvı devamlı fazında dağılması ile oluşan parçalı sisteme denir.

Buğu : Sıvı parçalı malzemenin, gaz devamlı fazında dağılması ile oluşan parçalı sisteme denir.

Kapalı Gözenek veya Tüf : Gaz parçalı malzemenin, katı devamlı fazında dağılması ile oluşan parçalı sisteme denir.

Pülp Yoğunluğunu Hesaplama Yöntemi : Pülp yoğunluğu (dp) (Ek1.4.)'deki bağıntı ile hesaplanır:

$$d_P = \frac{(G_K + G_S)}{(V_K + V_S)} = \frac{G_P}{V_P} \quad \cdots \quad \left(\frac{gr}{cm^3}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (Ek1.4.)$$

d_P : Pülp'ün yoğunluğu, (gr/cm^3)
G_K : Katının ağırlığı, (gr)
G_S : Sıvının ağırlığı, (gr)
G_P : Pülpün ağırlığı, (gr)
V_K : Katının hacmi, (cm^3=mlt)
V_S : Sıvının hacmi, (cm^3=mlt)
V_P : Pülpün hacmi, (cm^3=mlt)

Mineral : Belli bir kimyasal kompozisyona, kristal sisteme, sahip saf haldeki oluşumlardır.

Cevher : Bir veya birden fazla minerallerin bir araya gelerek oluşturdukları ve günün teknolojik şartlarına göre ekonomik değer ifade eden mineral topluluklarına denir. Belli bir kimyasal kompozisyona ve kristal sisteme sahip değillerdir.

Kayaç : Bir veya birden fazla minerallerin bir araya gelerek oluşturdukları ve günün teknolojik şartlarına göre ekonomik değer ifade etmeyen mineral topluluklarına denir. Belli bir kimyasal kompozisyona ve kristal sisteme sahip değillerdir.

Breşik : Cevher ve kayaçların belirli oranlarda bir araya gelerek oluşturdukları karışık sisteme denir. Breşik içerisinde, cevher oranının yüksek olması, cevher gibi işlem görmesine, kayaç oranının yüksek olması kayaç gibi işlem görmesine neden olur.

Ek 2. Bileşiklerin çözünürlük çarpımları tablosu.

BİLEŞİĞİN ADI	FORMÜLÜ	Kçç (çözünürlük çarpımı)	SICAKLIK
alüminyum hidroksit	$Al_2(OH)_3$	4×10^{-13}	(15°C)
alüminyum hidroksit	$Al_2(OH)_3$	$1,1 \times 10^{-15}$	(18°C)
alüminyum hidroksit	$Al_2(OH)_3$	$3,7 \times 10^{-15}$	(25°C)
bakır iyodat		$1,4 \times 10^{-7}$	(25°C)
bakır oksalat		$2,87 \times 10^{-8}$	(25°C)
bakır sülfit		$8,5 \times 10^{-45}$	(18°C)
bakırlı bromit		$4,15 \times 10^{-8}$	(18-20°C)
bakırlı iyodit		$5,06 \times 10^{-12}$	(18-20°C)
bakırlı klorür		$1,02 \times 10^{-6}$	(18-20°C)
bakırlı sülfit		2×10^{-47}	(16-18°C)
bakırlı tiyo siyanat		$1,6 \times 10^{-11}$	(18°C)
baryum aksalat	$BaC_2O_4.7/2H_2O$	$1,62 \times 10^{-7}$	(18°C)
baryum florit	BaF_2	$1,6 \times 10^{-6}$	(9,5°C)
baryum florit	BaF_2	$1,7 \times 10^{-6}$	(18°C)
baryum florit	BaF_2	$1,73 \times 10^{-6}$	(25,8°C)
baryum iyodat	$Ba(IO_3).2H_2O$	$8,4 \times 10^{-11}$	(10°C)
baryum iyodat	$Ba(IO_3).2H_2O$	$6,5 \times 10^{-10}$	(25°C)
baryum karbonat	$Ba(CO_3)$	7×10^{-9}	(16°C)
baryum karbonat	$Ba(CO_3)$	$8,1 \times 10^{-9}$	(25°C)
baryum kromat	$Ba(Cr_2O_3)$	$1,6 \times 10^{-10}$	(18°C)
baryum kromat	$Ba(Cr_2O_3)$	$2,4 \times 10^{-10}$	(28°C)
baryum oksalat	$BaC_2O_4.2H_2O$	$1,2 \times 10^{-7}$	(18°C)
baryum oksalat	$BaC_2O_4.1/2H_2O$	$2,18 \times 10^{-7}$	(18°C)
baryum sülfat		$0,87 \times 10^{-10}$	(18°C)
baryum sülfat		$1,08 \times 10^{-10}$	(25°C)
baryum sülfat		$1,98 \times 10^{-10}$	(50°C)
civalı bromit +1		$1,3 \times 10^{-21}$	(25°C)
civalı iyodit		$1,2 \times 10^{-28}$	(25°C)
civalı klorür		2×10^{-18}	(25°C)
civalı sülfit +2		4×10^{-53} den 2×10^{-49}	(18°C)
çinko hidroksit		$1,8 \times 10^{-14}$	(18-20°C)
çinko oksalat	$ZnC_2O_4.2H_2O$	$1,35 \times 10^{-9}$	(18°C)

çinko sülfit		$1,2 \times 10^{-23}$	(18°C)
demir hidroksit	$Fe(OH)_3$	$1,1 \times 10^{-36}$	(18°C)
demirli hidroksit	$Fe(OH)_2$	$1,64 \times 10^{-14}$	(18°C)
demirli oksalat		$2,1 \times 10^{-7}$	(25°C)
demirli sülfit		$3,7 \times 10^{-19}$	(18°C)
gümüş bromat		$3,97 \times 10^{-5}$	(20°C)
gümüş bromat		$5,77 \times 10^{-5}$	(25°C)
gümüş bromit		$4,1 \times 10^{-13}$	(18°C)
gümüş bromit		$7,7 \times 10^{-13}$	(25°C)
gümüş di kromat		2×10^{-7}	(25°C)
gümüş hidroksit		$1,52 \times 10^{-8}$	(20°C)
gümüş iyodat		$0,92 \times 10^{-8}$	(9,4°C)
gümüş iyodit		$0,32 \times 10^{-16}$	(13°C)
gümüş iyodit		$1,5 \times 10^{-16}$	(25°C)
gümüş karbonat		$6,15 \times 10^{-12}$	(25°C)
gümüş klorür		$0,21 \times 10^{-10}$	(4,7°C)
gümüş klorür		$0,37 \times 10^{-10}$	(9,7°C)
gümüş klorür		$1,56 \times 10^{-10}$	(25°C)
gümüş klorür		$13,2 \times 10^{-10}$	(50°C)
gümüş klorür		215×10^{-10}	(100°C)
gümüş kromat		$1,2 \times 10^{-12}$	(14,8°C)
gümüş kromat		9×10^{-12}	(25°C)
gümüş siyanit	$[Ag^+].[Ag(CN)^-_2]$	$2,2 \times 10^{-12}$	(20°C)
gümüş sülfit		$1,6 \times 10^{-49}$	(18°C)
gümüş tiyosiyanat		$0,49 \times 10^{-12}$	(18°C)
gümüş tiyosiyanat		$1,16 \times 10^{-12}$	(25°C)
kadmiyum oksalat	$CdC_2O_4.3H_2O$	$1,53 \times 10^{-8}$	(18°C)
kadmiyum sülfit		$3,6 \times 10^{-29}$	(18°C)
kalsiyum florit		$3,4 \times 10^{-11}$	(18°C)
kalsiyum florit		$3,95 \times 10^{-11}$	(26°C)
kalsiyum iyodat		$22,2 \times 10^{-8}$	(10°C)
kalsiyum iyodat	$Ca(IO_3)_2.6H_2O$	$64,6 \times 10^{-8}$	(18°C)
kalsiyum karbonat – kalsit	$CaCO_3$	$0,99 \times 10^{-8}$	(15°C)
kalsiyum karbonat – kalsit	$CaCO_3$	$0,87 \times 10^{-8}$	(25°C)
kalsiyum oksalat	$CaC_2O_4.H_2O$	$1,78 \times 10^{-9}$	(18°C)
kalsiyum oksalat	$CaC_2O_4.H_2O$	$2,57 \times 10^{-9}$	(25°C)

kalsiyum sülfat	$CaSO_4$	$2,45 \times 10^{-5}$	(25°C)
kalsiyum tetrat	$CaC_4H_4O_6.2H_2O$	$0,77 \times 10^{-6}$	(18°C)
kobalt sülfit		3×10^{-26}	(18°C)
kurşun florit		$2,7 \times 10^{-8}$	(9°C)
kurşun florit		$3,2 \times 10^{-8}$	(18°C)
kurşun florit		$3,7 \times 10^{-8}$	(26,6°C)
kurşun iyodat		$5,3 \times 10^{-14}$	(9,2°C)
kurşun iyodat		$1,2 \times 10^{-13}$	(18°C)
kurşun iyodat		$2,6 \times 10^{-13}$	(25,8°C)
kurşun iyodit		$7,47 \times 10^{-9}$	(15°C)
kurşun iyodit		$1,39 \times 10^{-8}$	(25°C)
kurşun karbonat		$3,3 \times 10^{-14}$	(18°C)
kurşun kromat		$1,77 \times 10^{-14}$	(18°C)
kurşun oksalat		$2,74 \times 10^{-11}$	(18°C)
kurşun sülfat		$1,06 \times 10^{-8}$	(18°C)
kurşun sülfit		$3,4 \times 10^{-28}$	(18°C)
lityum karbonat		$1,7 \times 10^{-3}$	(25°C)
magnezyum amonyum fosfat		$2,5 \times 10^{-13}$	(25°C)
magnezyum florit		$7,1 \times 10^{-9}$	(18°C)
magnezyum florit		$6,4 \times 10^{-9}$	(27°C)
magnezyum hidroksit	$Mg(OH)_2$	$1,2 \times 10^{-11}$	(18°C)
magnezyum karbonat	$MgCO_3$	$2,6 \times 10^{-5}$	(12°C)
magnezyum oksalat		$8,57 \times 10^{-5}$	(18°C)
manganez hidroksit		4×10^{-14}	(18°C)
manganez sülfit		$1,4 \times 10^{-15}$	(18°C)
nikel sülfit		$1,4 \times 10^{-24}$	(18°C)
potasyum asit tetrat	$[K^+].[HC_4.H_4O_6^-]$	$3,8 \times 10^{-4}$	(18°C)
stronsiyum florit		$2,8 \times 10^{-9}$	(18°C)
stronsiyum karbonat		$1,6 \times 10^{-9}$	(25°C)
stronsiyum oksalat		$5,61 \times 10^{-8}$	(18°C)
stronsiyum sülfat		$2,77 \times 10^{-7}$	(2,9°C)
stronsiyum sülfat		$3,81 \times 10^{-7}$	(17,4°C)

Ek 3. Kimyasal analizlerin yapılışı (ASTM C574-78).

Numune : Analizlerde, 150 mikron elek altına geçmiş ve 110 °C'de kurutulmuş malzeme kullanılır.

Ara İşlem : 110°C'de nemi alınmış numuneden, 0,5 gramı (W) 400 mlt'lik behere konur. 5 mlt su eklenir, karıştırılır ve üzerine HCl veya $HClO_4$ (%70)'den 8 ila 10 mlt ilave edilir. Kum banyosunda, kuruluğa (beyaz dumanlar çıkıncaya) kadar (~ 20 dakika) buharlaştırılan numune daha sonra soğutulur, 50 mlt sıcak su ile sulandırılır ve kaynatılır. 9 cm'lik bir filtre (beyaz bant süzgeç) kağıdıyla, 400 mlt'lik behere süzülür. Çökelek sıcak HCl (% 2'lik) asidi ile birkaç defa yıkanır. Sonra sıcak su ile yıkanır. Süzüntüden, Ca^{++}, Fe^{+++}, Al^{+++}, Mg^{++} tayinleri yapmak üzere muhafaza edilir. Çökelekten SiO_2 tayini yapılır.

SiO_2 Tayini : Süzgeç kağıdı bir platin krozeye alınır. Önce düşük sıcaklıkta süzgeç kağıdının kül edilmesi sağlanır. Sonra 1100°C'da, 20–30 dakika kızdırılır. Fırından çıkartılan kroze desikatörde 30 dakika soğutulur ve tartılır (W1). Kroze içindeki çökeleğe, 2–3 damla H_2SO_4 ve 5 mlt HF (%48) asit eklenir ve kum banyosunda kuruyuncaya kadar (5–10 dakika) ısıtılır. Tekrar 1100°C'lik fırında 20–30 dakika kızdırılır. Desikatörde 30 dakika soğutulur ve tartılır (W2). İki tartım arasındaki fark $\%SiO_2$'yi verir. Gerekli hesaplama, (Ek.3.1.)'de verilen bağıntı yardımıyla yapılır.

$$\%SiO_2 = \frac{W1 - W2}{Numune(W)} \times 100 \quad \text{..... (Ek3.1.)}$$

Ara İşlem : HF ile SiO_2'nin uçurulmasından sonra platin krozode baki kalan madde $Na_2S_2O_7$ veya $K_2S_2O_7$ ilave edilerek ergitilir. Ergitildikten sonra soğutulur, HCl içinde çözündürülür ve 50-100 mlt kadar su ilave edilerek kaynatılır. Çözelti, R_2O_3 analizi için ana çözeltiye ilave edilir. Ana çözelti balon jojede, sıcak saf su ile 500 mlt'ye tamamlanır.

CaO Tayini : 500 mlt'lik ana çözeltiden (süzüntüden), 100 mlt behere alınır. Numune manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken 5–10 damla Trietanolamin eklenir (Trietanolamini Fe ve diğer yabancı maddeleri absorbe ederek kompleks teşekkül ettirmek için kullanılır), sonra numuneye 100 mg KCN ilave edilir. KOH (%20) ilave edilerek, pH ile 12–13 ayarlaması yapılır. Kalgon Karboksilik asit ile renk kırmızıdır. Büretten EDTA (Titriplex 111) çözeltisi ile renk mavi oluncaya kadar titre edilir. EDTA Sarfiyatı okunur. Formül (Ek3.2.) ile gerekli hesaplama yapılır. EDTA'nın Faktörü = 1, Normalite = 0,01, Numune = 0,5 gram'dır.

$$\%CaO = \frac{EDTA_Faktörü \times Normalite}{1000} \times \frac{56{,}08 grmol}{0{,}5 gr} \times \frac{500 mlt}{100 mlt} \times EDTA_Sarfiyatı \times 100 \cdots\cdots\cdots (Ek3.2.)$$

MgO Tayini : 500 mlt'lik ana çözeltiden (süzüntüden), 100 mlt behere alınır. Sırasıyla 2–3 mlt Trietanolemin, Hidroksilamin klorür, biraz KCN ilave edilir. NH_3 ile pH, 10 yapılır. Eriokrom Block T indikatörü koyduğumuzda renk kırmızıdır. Renk kırmızı oluncaya kadar EDTA ile titre edilir. EDTA Sarfiyatı okunur. Formül (Ek3.3.) ile gerekli hesaplama yapılır. EDTA'nın Faktörü = 1, Normalite = 0,01, Numune = 0,5 gram'dır.

$$\%MgO = \frac{EDTA_Faktörü \times Normalite}{1000} \times \frac{40{,}32 grmol}{0{,}5 gr} \times \frac{500 mlt}{100 mlt} \times EDTA_Sarfiyatı \times 100 \cdots\cdots (Ek3.3.)$$

Fe_2O_3 Tayini : 500 mlt'lik ana çözeltiden (süzüntüden), 100 mlt behere alınır. 50°C'ye kadar ısıtılır. Sırası ile Amonyum Persülfat 'tan 0,5–1 gram (2–3 damla) ilave edilerek Fe^{++}'den Fe^{+++}'e yükseltilir. CH_3COONa (sodyum asetat) ile pH : 2–3 ayarlaması yapılır. 3–5 damla Salisilik Asit çözeltisi ilave edilerek renk kırmızıya döner. Kırmızı renk kaybolunceya kadar EDTA ile titre edilir. Formül (Ek3.4.) ile gerekli hesaplama yapılır. EDTA'nın Faktörü = 1, Normalite = 0,01, Numune = 0,5 gram'dır.

$$\%Fe_2O_3 = \frac{EDTA_Faktörü \times Normalite}{1000} \times \frac{79{,}85 grmol}{0{,}5 gr} \times \frac{500 mlt}{100 mlt} \times EDTA_Sarfiyatı \times 100 \cdots\cdots (Ek3.4.)$$

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Al_2O_3 Tayini : Al_2O_3 tayini üç yol ile yapılabilir.

1 – Önce R_2O_3 tayini yapılır. Daha sonra, $R_2O_3 - Fe_2O_3 = Al_2O_3$ bağıntısı ile hesaplanır.

2 – Fe_2O_3 tayini yapılan beherin içerisine EDTA ilave edilerek, pH : 5'e ayarlanır, 50°C'ye kadar ısıtılır. Xylenorenge indikatörü damlatılarak renk sarıya döner. Renk turuncuya dönünceye kadar $ZnCl_2$ ile titre edilir. Buradan, $\%Al_2O_3$ = Sarfiyat x 0,51 ile hesaplanır.

3 – Fe_2O_3 tayini yapılan beherin içerisine CUNPAN indikatörü ilave edilir. Renk kırmızıya döner. Kırmızı renk değişene kadar EDTA ile titre edilir. Buradan, $\%Al_2O_3$ = Sarfiyat x 0,51 hesaplanır.

Re_2O_3 Tayini : 1 gram numune (N) tartılır. HCl ile kuruluğa getirilir. Siyah banttan süzülür, yıkanır. Çökelek atılır, süzüntü 400 mlt'lik beherde NH_3 ile çöktürülür. Siyah banttan süzülür. Süzüntü atılır. Çökelek kağıtla beraber krozeye konur, fırında 1100°C'de yakılır, soğutulup tartılır (A). Kroze içerisindeki çökelek dökülüp tekrar tartılır (B). Hesaplama (Ek3.5.)'de verilen bağıntı yardımı ile hesaplanır.

$$\%R_2O_3 = \frac{(A)-(B)}{(N)} \times 100 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (Ek3.5.)$$

Ateş (Kızdırma) Kaybı : Sabit tartıma getirilmiş bir porselen krozeye 1 gram numune tartılır (A). 1100°C'lik fırında 2 saat bekletilir. Desikatörde soğutulur, ikinci tartım alınır (B).

$$\%Ateş_Kaybı = \frac{(A)-(B)}{(A)} \times 100 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (Ek3.6.)$$