

## Artık Manyezit Tozundan Yüksek Safılıkta Sinter Magnezya Üretimi

N Erdoğan  
Belde A Ş, Kütahya

M. Kaya  
Osmangazi Üni., Teknoloji Araştırma Merkezi (TEKAM), Eskişehir

T. Batar & B. Kahraman  
Dokuz Eylül Üni. Müh. Fak Maden Müh. Böl Bornova, İzmir

**ÖZET:** Üretim aşamasında açığa çıkan 50.000 ton civarındaki ortalama 63 mikron boyuta sahip elektrofiltre manyezit tozu Kumaş A.Ş. firmasının en önemli sorunlardan biridir. Farklı metodlarla yüksek saflıkta sentetik sinter magnezya üretimi birçok ülkede yapılmasına rağmen Türkiye'de henüz ticari boyutta üretimi yapılmamaktadır. Bu çalışmanın amacı, Kumaş manyezit artıklarını değerlendirerek firma ve ülke ekonomisine katkı sağlamak ve ince boyutta stoklanması zor olan artık malzemenin rüzgar ve sel gibi etkenlerle çevreye zarar vermesine engel olmaktır. Deneysel çalışmalar sırasıyla, numunenin kimyasal ve mineralojik özelliklerinin tespiti, liç işlemi, briketleme ve sinterleme işlemlerinden oluşmaktadır. Tekrar edilen deneylerde % 0.23 SiO<sub>2</sub>, % 0.71 CaO, % 0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %99.01 MgO içeren temiz ürünler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar cesaret verici olarak değerlendirilmiştir.

**ABSTRACT:** During production stage, nearly 50.000 tones accumulated electro-filter magnesite dust, which is minus 63 micron, is the most basic problem for Kumaş A. Ş. Enterprise. Although the high purity of MgO produced in many countries by means of different methods, there is no any commercial production in Turkey. The aim of this study is to beneficiate magnesite dust, which is hard to storage as fine, and also to prevent the harmful effects to environment, furthermore, to contribute additional income to company budget by production of MgO compound. The procedures of experimental studies were initially to define the chemical and mineralogical properties of assay and then the briquetting and sintering stages, following leaching process respectively. The products obtained at the repeated conditions are bearing 0.23% SiO<sub>2</sub>, 0.71% CaO, 0% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and 99.01% MgO respectively. These results have been regarded as encouraging.

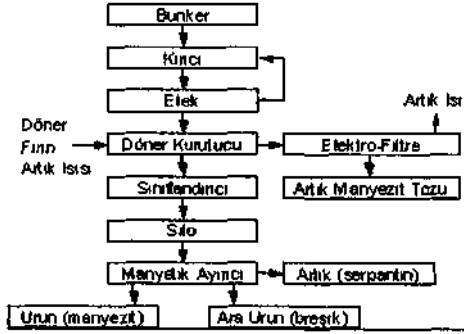
### 1. GİRİŞ

Elektro-filtre manyezit tozu artığı, ortalama 80 mikron boyutunda ve her yıl yaklaşık 50.000 ton üretilmekte olup, 1997 yılından itibaren 250.000 ton'u bulduğu hesap edilmektedir. Söz konusu artığa bir çözüm getirilip üretime tekrar kazandırılmaz ise Kumaş ve Kütahya için sorun oluşturacağı ortadadır. Bu nedenle elektro-filtre manyezit tozu artığının liç edilip yüksek kalitede sentetik sinter magnezya ve magnezyum bileşikleri üretiminin gerçekleştirilmesi zorunlu hale gelmektedir.

Üretimin gerçekleşmesi halinde, problem oluşturan artıklar Kumaş ve ülke ekonomisine kazandırılacak ve ülkemizde bir ilk gerçekleştirilmiş olacaktır. 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 gerçekleştirilecektir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmaya konu malzeme, Kumaş A Ş firmasının cevher hazırlama tesisinde kurulu bulunan doner kurutucuya bağlı olarak çalışan elektro-filtre tarafından tutulmuş olan artık manyezit tozu'dur. Malzemenin tesisden alındığı yer Şekil 1 'de gösterilmiştir.

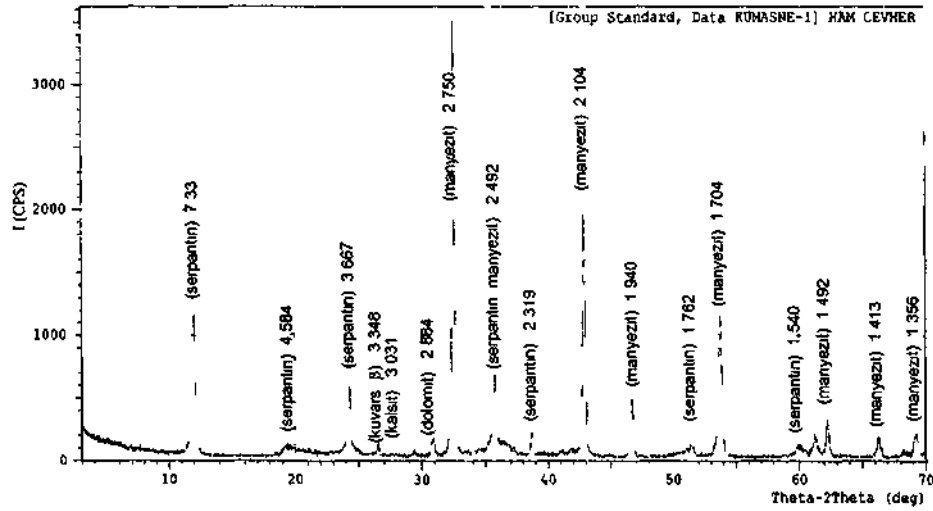


Artık manyezit tozu akım şeması

Kumaş firması yılda 160 000 ton sinter magnezya ve 400 000 ton konsantre cevher üretmektedir. Konsantre cevher üretimine bağlı olarak elektro-filtreden yılda yaklaşık 50 000 ton manyezit tozu artığı alınmaktadır. Şu ana kadar elektro-filtreden alınan artık manyezit tozu stokunun yaklaşık 300 000 ton olduğu hesaplanmaktadır. Stoktan alınan temsili numunenin kimyasal analizi, ASTM C574-78 standardına göre yapılmış ve numuneye ait kimyasal analiz sonuçları Tablo 1 'de verilmiştir. Tablo 1 'den anlaşılacağı üzere, artık manyezit tozu, yüksek SiO<sub>2</sub>, CaO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine sahiptir.

Tablo 1 Kimyasal analiz sonuçları

% »al, % ae ıw	Manyezit to/u
% MgO	43,80
% SiO <sub>2</sub>	13,32
% CaO	2,13
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,85
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15
% Ateş Kaybı	37,75



Şekil 2 Artık manyezit tozunun XRD grafiği

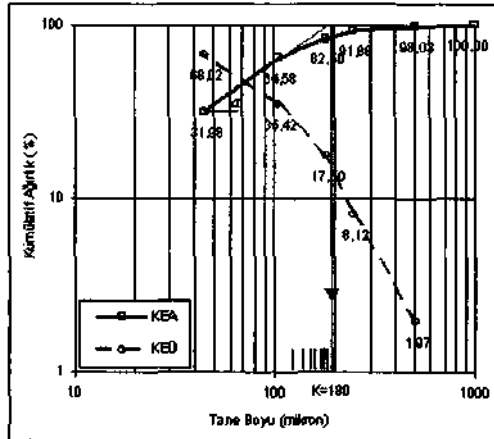
Şekil 2.'de verilen, artık manyezit tozunun XRD grafiği incelendiğinde, ana mineral olarak manyezit  $[MgCO_3]$ , yan taş olarak serpantin  $[3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O]$ , kalsit  $[CaCO_3]$ , dolomit  $[CaCO_3 \cdot MgCO_3]$  ve kuvars  $\beta$   $[SiO_2]$  minerallerinden oluştuğu gözlenmektedir

Stoktan alınmış temsili numunenin elek analizi yapılmış ve elek analiz sonuçları Tablo 2.'de verilmiştir. Şekil 3.'de ve ortalama tane boyutu hesaplamak için verilen bağıntıda ilgili değerler yerlerine konulup hesaplama yapıldığında, ortalama tane boyutunun 63 mikron olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 2. Elek analiz sonuçları.

Blakaşığı j1f {«bo»}	Ağırlık AM	" mü /if	im
-1000+500	1,97	1,97	100,00
-500+250	6,15	8,12	98,03
-250+180	9,38	17,50	91,88
-180+106	17,92	35,42	82,50
-106+45	32,60	68,02	64,58
-45+0	31,98	100,00	31,98
Toplam	100,00		

Şekil 3.'de, artık manyezit tozu'nun kümülatif elek altı (KEA) ve kümülatif elek üstü (KEÜ) eğrisi verilmiştir.



Şekil 3. Kümülatif elek altı ve kümülatif elek üstü eğrisi.

$$X = \frac{m}{(m+1)}K$$

$$m = \frac{tga - 31,98}{106 - 45}$$

$$m = \frac{32,60 - 31,98}{61} = 0,534$$

$$X = \frac{0,534}{(0,534 + 1)} \cdot 180$$

$$X = 63 \text{ mikron}$$

### 2.1. Kahine Dolomit Cevheri

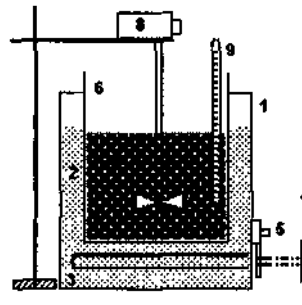
Kalsine dolomit cevheri stokundan alınmış temsili numunenin kimyasal analizi yapılmıştır. Numuneye ait kimyasal analiz sonuçları Tablo 3'de, verilmiştir.

### 2.2. Hidroklorik Asit

Çalışmalarda, "Teknik Asit" adıyla bilinen endüstri tipi, %32,0'lık HCl asidi kullanılmıştır. Teknik asidin Yoğunluğu = 1,17 gr/cm<sup>3</sup> olarak ölçülmüştür.

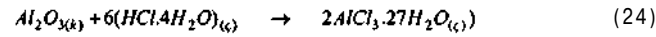
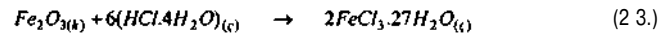
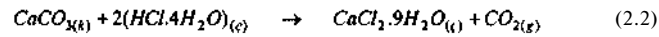
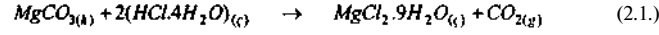
### 2.3. Deney Düzenegi

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. Kullanılan HCl asidinin metaller ile reaksiyona girmesinden dolayı, liç tankını direkt olarak içeriden değil, indirekt olarak dışarıdan ısıtma tercih edilmiştir. Liç tankına, 60 devir/dakika ile çalışan karıştırma cihazı yerleştirilerek deneyler yapılmıştır.



Şekil 4. MgCU çözelti üretimi deney düzenegi

MgCl<sub>2</sub> çözelti üretimi (liç) deney düzeneği Şekil 4.'de görülmektedir. Liç prosesi deney düzeneğinde gösterilen sayılar, (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): termometreyi göstermektedir.



#### 2.5. MgCl: Çözeltisi Üretimi

Sabit liç şartları ; 3 saat liç süresi, 50 gram katı, 60 devir/dakika karıştırma hızı.

Değişken liç şartları ; 20°C'de, 100 - 115 - 130 - 140 mit asit ile, 50°C'de 100 - 115 - 130 - 140 mit asit ile ve 70°C'de 100 - 115 - 130 - 140 mit asit miktarlarıyla çözündürme işlemi yapılmıştır.

Çalışma sonucuna göre çizilmiş Şekil 5.'deki grafik incelendiğinde, sıcaklık ve asit miktarının artışıyla çözünme hızının arttığı, ancak 130 mit asit miktarından sonra çözünme hızının çok daha düşük olduğu gözlenmiştir.

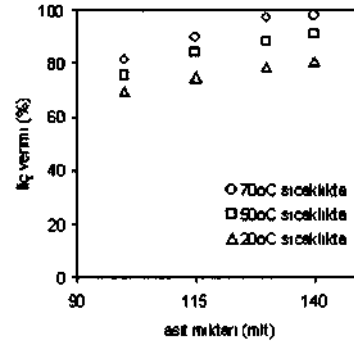
Çözündürme işlemi sonunda optimum çözündürme şartları olan, 3 saat liç süresi, 50 gram katı, 60 devir/dakika karıştırma hızı, 70°C liç sıcaklığı ve 130 mit asit ile yapılan çözündürme işlemi sonunda malzemenin %97,53'ünün çözüldüğü saptanmıştır.

#### 2.6. Ca(OH)<sub>2</sub> Çözeltisi Üretimi

Mg(OH)<sub>2</sub> üretimi için Ca(OH)<sub>2</sub> üretimine gereksinim vardır. Ca(OH)<sub>2</sub> üretmek için, kalsine

#### 2.4. Liç Mekanizması

Manyezit, kalsit, dolomit, serpantin ve kuvars minerallerinin bulunduğu ortama HCl asidi eklendiğinde, SiO<sub>2</sub> mineralleri hariç diğer mineraller asit ile reaksiyona girmektedir. Minerallerin asit ile oluşturduğu reaksiyonlar, (2.1.), (2.2.) (2.3.) ve (2.4.) no'lu denklemlerde gösterilen mekanizmaya göre olmaktadır (Karakaya ve diğer. 1996).



Şekil 5. Asit miktarı - liç verimi (çözünme) grafiği

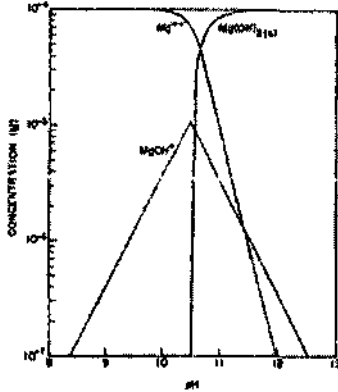
edilmiş dolomit cevheri, karıştırma tankına su ile birlikte ilave edilir. Karıştırma sonunda elde edilen çözelti, Ca(OH)<sub>2</sub> çözeltisidir ve pH'ı 12,0-12,5 aralığındadır. Üretilen Ca(OH)<sub>2</sub> çözeltisi içerisinde kalan askıdaki partiküllerin çöktürülmesi için çözelti dinlendirme tankına alınır. Dinlendirilmiş Ca(OH)<sub>2</sub> çözeltisinin pH'ı,

soda ile 13,5'ye yükseltilir ve magnezyum hidroksit üretimi için hazır hale getirilir.

#### in. Mg(OH)<sub>2</sub> Kek Üretimi

Mg(OH)<sub>2</sub> üretme tankına verilmeye hazır hale getirilmiş MgCl<sub>2</sub> çözeltisi içerisinde, 12,69 gram Magnezyum (Mg<sup>++</sup>) varlığı ölçülmüştür.

Şekil 6.'da, Magnezyum iyonlarının pH ve konsantrasyon değişimine bağlı olarak oluşturduğu bileşikler gösteren grafik görülmektedir.



Şekil 6. Magnezyumun pH ve [M]’a bağlı davranışı (Kaya, M., 1993).

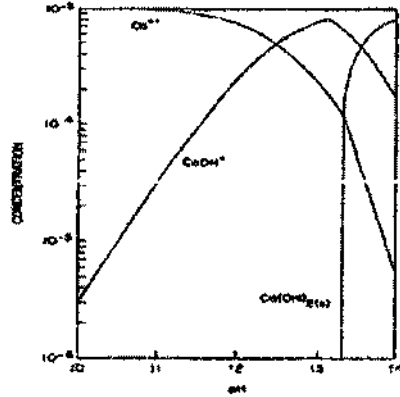
Grafik incelendiğinde, pH 10,30'dan itibaren Mg(OH)<sub>2</sub>(t) bileşiğinin oluşmaya başladığını, pH 12 - 13 aralığında ortamda serbest Mg<sup>++</sup> iyonlarının, Mg(OH)<sub>2</sub> bileşiğine dönüştüğünü gözlenmektedir. Bu çalışmada amaç Mg(OH)<sub>2</sub>(k) üretmek olduğuna göre, Mg(OH)<sub>2</sub>(k) çöktürmek için ortam pH'nın 12 - 13 aralığında olması gerektiği söylenebilir.

#### 2.8. Kalsiyum iyonlarının, pH ve konsantrasyona bağlı davranışları

Mg(OH)<sub>2</sub> üretme tankına verilmeye hazır hale getirilmiş MgCl<sub>2</sub> çözeltisi içerisinde 1,023 gram CaO olduğu ölçülmüştür.

Şekil 7.'de, kalsiyum iyonlarının pH ve konsantrasyon değişimine bağlı olarak oluşturduğu bileşikler gösteren grafik verilmiştir. Mg(OH)<sub>2</sub>(k) bileşiğini oluşturmak için çalışılacak

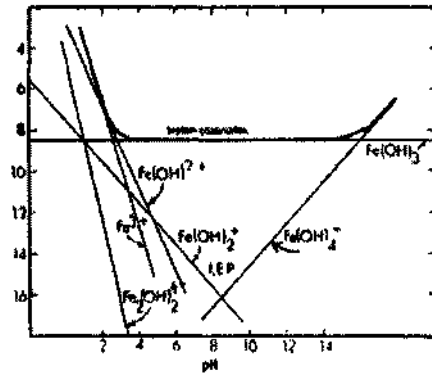
pH 12 - 13 aralığında kalsiyum iyonlarının davranışları, Ca<sup>++</sup> ve CaOH<sup>+</sup> şeklinde olduğu gözlenmektedir. Ca(OH)<sub>2</sub>(k)'in çökmesi pH 13'ten sonra başlamaktadır.



Şekil 7. Kalsiyumun pH ve [M]’a bağlı davranışı (Kaya, M., 1993).

#### 2.9. Demir iyonlarının, pH ve konsantrasyona bağlı davranışları

Mg(OH)<sub>2</sub> üretme tankına verilmeye hazır hale getirilmiş MgCl<sub>2</sub> çözeltisi içerisinde 1,351 gram Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olduğu ölçülmüştür. Şekil 8.'de, demir iyonlarının pH ve konsantrasyon değişimine bağlı olarak oluşturduğu bileşikler gösteren grafik verilmiştir.



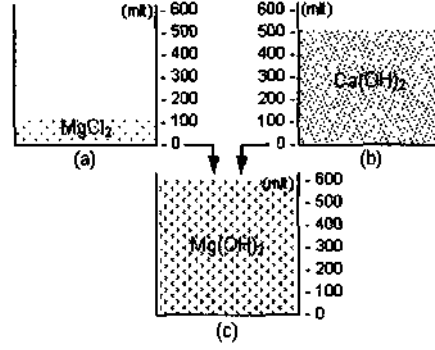
Şekil 8. Demirin pH ve [M]’a bağlı davranışı (Atak, 1982).

Grafik incelendiğinde, pH 8'e kadar, demirin hidroksil iyonları ile bileşik oluşturduğu ve çökelediği, ortamda serbest demir iyonlarının kalmadığı gözlenmektedir.

#### 2.10. $Mg(OH)_2$ Üretimi Deney Düzeneği

Şekli 9.'da Magnezyum hidroksit üretimi deney düzeneği verilmiştir.  $Mg(OH)_2$  üretimi çalışmaları deney düzeneğinde gösterilen şekildeki gibi yapılmıştır.

Şekil 9. 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).

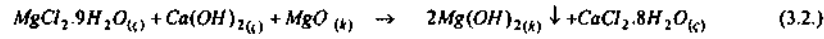
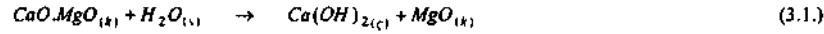


Şekil 9.  $Mg(OH)_2$  üretimi deney düzeneği

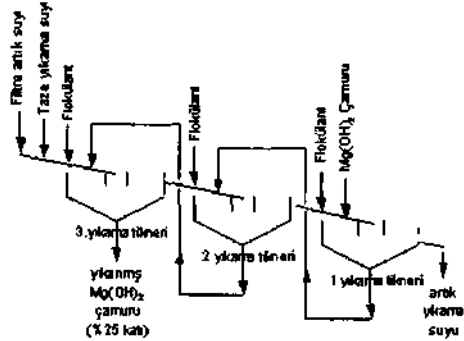
#### 2.11. $Mg(OH)_2$ Üretim Mekanizması

$Mg(OH)_2$  üretimi,  $MgCl_2$  çözeltisi ile  $Ca(OH)_2$  çözeltisinin bir araya getirilerek reaksiyona girmesiyle mümkün olmaktadır. Yapılan çalışmalarda, pH 12 - 13 aralığında  $Mg(OH)_2$  in oluştuğu ve çökelediği gözlenmiştir.

$Mg(OH)_2$  üretimi, (3.1.) ve (3.2.) no'lu denklemlerde verilen mekanizmaya göre gerçekleşmektedir.

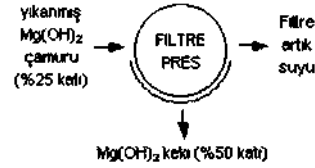


$Mg(OH)_2$  çökeleğinde bulunan kalsiyum bileşiklerinin ortamdan uzaklaştırılması için yıkama prosesine gereksinim vardır. Şekil 10,'da magnezyum hidroksit yıkama prosesi akım şeması verilmiştir.  $Mg(OH)_2$  çamuru 1.tiknere verilirken, yıkama suyu üçüncü tiknere beslenir. Proses ters akım olarak çalışmaktadır. Yıkama suyu taşan olarak üst akımdan ilerlerken, katılar alt akım olarak bir arkadaki tiknere beslenmektedir. Üçüncü tikner çökeni olarak, yıkanmış  $Mg(OH)_2$  çamuru alınır. Her aşamada, tekrar çökelmeyi hızlandırmak için çöktürücüler kullanılır. Birinci tikner taşanı olarak alınan yıkama artık suyu temizlemek ve tekrar sisteme geri beslenmek üzere artık su havuzuna beslenir.



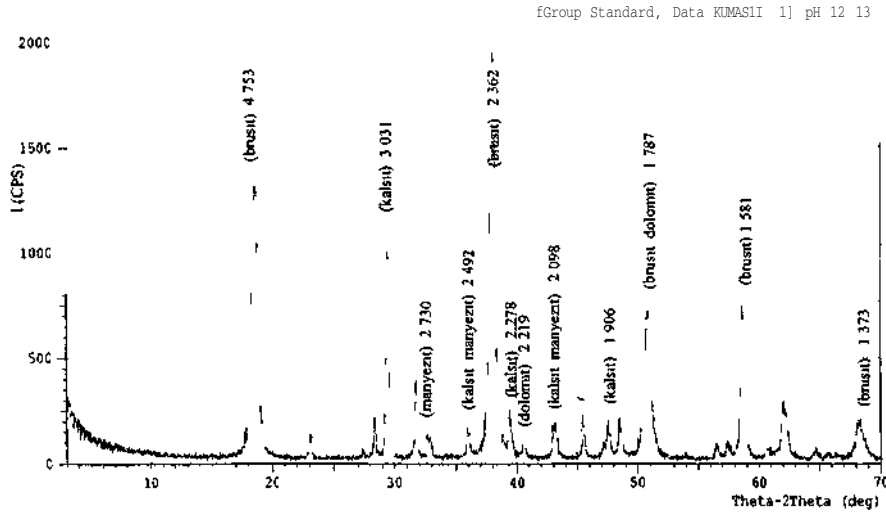
Şekil 10.  $Mg(OH)_2$  yıkama prosesi.

Şekil 11 'de magnezyum hidroksit çamurunu filtre presleme işlemi verilmiştir. %25 katı  $Mg(OH)_2$  çamuru filtre prese beslenmekte, filtreden %50 katı  $Mg(OH)_2$  keki alınmaktadır. Filtre artık suyu yıkama prosesine gen beslenmektedir.



Şekil 11  $Mg(OH)_2$  filtrasyon prosesi

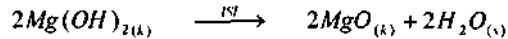
Şekil 12 'de  $Mg(OH)_2$  katısının XRD grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde, çöken katının  $Mg(OH)_2$  yani brüsit olduğu gözlenmektedir. Bu da çalışmadan beklentinin sağlandığı anlamına gelmektedir.



Şekil 12 Magnezyum hidroksit katısı XRD grafiği

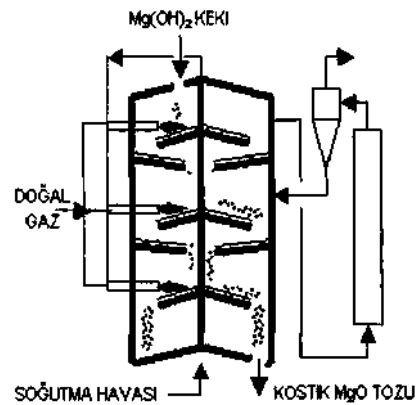
### 3. $MgO$ (SİNER MAGNEZYA) ÜRETİMİ

Sentetik sinter magnezya üretim mekanizması, (5 1) nolu denkleme göre gerçekleşmektedir



#### 3 1 $Mg(OH)_2$ Keki Kalsinasyonu

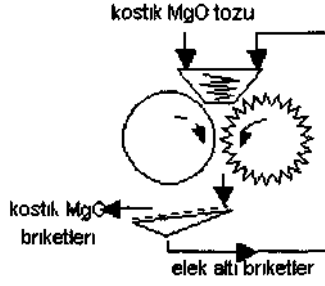
Çokturulmuş, yıkamış ve filtrelenmiş magnezyum hidroksit katısının, doner fırında sinterleştirilebilmesi için boyut büyütülmesi, bunun için de briketlenmesi gerekir. Briketleme yapmadan önce, magnezyum hidroksit katısının önceden kalsine edilmesi gereklidir. Şekil 13 'de ince tane boyutlu malzemeleri kalsine etmekte kullanılan, çok ocaklı Herroshoff kalsine fırını şematik olarak verilmiştir (Multiple Hearth Herroshoff Calciner, www.nedmag ni, 2001)



Şekil 13 Kalsinasyon fırını

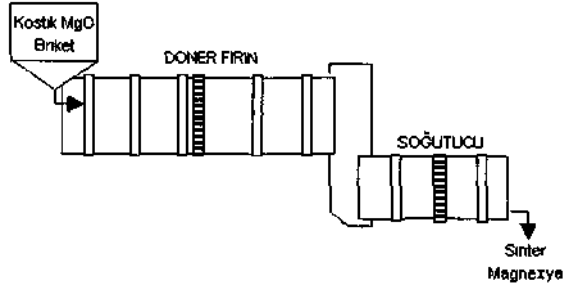
### 3 2 Kahine MgO Briketleme

Şekil 14 'de briketleme prosesi akım şeması verilmiştir Briket makinesi, bin rluz diğeri üzerinde yuvalar açılmış merdanelerden oluşmaktadır



Şekil 14 Briketleme akım şeması

Kalsine magnezya harmanına bağlayıcı olarak magnezyum sülfat çözeltisi eklenerek karışım hazırlanmıştır Hazırlanmış karışım bunkerden geçirilerek merdane tarafından briketlenmiştir Briketler ortalama 2 cm büyüklüğündedir ve 2 cm'den küçük taneler tekrar briketlenmek üzere, briketleme bunkerine geri beslenmiştir Elek ustü taneler, sinterleştirilmek üzere doner fırına gönderilmiştir



Şekil 15 Sinterleme akım şeması

### 3 3 Briket MgO Sinterleme

Şekil 15 'de doner fırın prosesi akım şeması verilmiştir

Üretilen briketler, Kumaş firmasında kurulu bulunan doner fırında sinterleştirilmiştir

Mevcut doner fırında, halihazırda doğal manyezit cevherinden sinter magnezya üretimi yapılmaktadır

Sinter magnezya üretim prosesi sonucunda üretilen sinter magnezya briketlerinin yapılan kimyasal analiz sonuçları Tablo 4'te verilmiştir

Tablo 4 Kimyasal analiz sonuçları

Kimyasal bileşikler	manyazit tozu	Mg(OH) <sub>2</sub>	Sinter MgO
% MgO	43,80	64,85	99,01
% SiO <sub>2</sub>	13,32	0,15	0,23
% CaO	2,13	0,50	0,71
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,85	-	-
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,15	-	-
% A K	37,75	34,50	0,05
Toplam	101,00	100,00	100,00

## 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Sinter magnezya üretim prosesi sonucunda üretilen sinter magnezya briketlerinin yapılan kimyasal analizinde, artık manyezit tozunun, SiO<sub>2</sub> değeri %13,32'den %0,23'e, CaO değeri %2,13'den %0,71'e, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri %2,85'den %0'a, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri %1,15'den %0'a indirilirken, MgO değeri %43,80'den %99,01'e yükseltilmiştir Elde edilen bu sonuçlara göre, artık manyezit tozu içerisindeki safsızlıklar minimum değerlere indirilerek, yüksek saflıkta sentetik sinter magnezya üretilmiştir Bu da çalışmadan beklenen sonuçların alınması anlamına gelmektedir

## KAYNAKLAR

Atak, S, 1982, "Flotasyon ilkeleri ve Uygulamaları", IT U, Maden Fakültesi yayını, istanbul

Breusch, F L ve Ulusoy, E, 1987, "Genel ve Anorganik Kimya", istanbul Üniversitesi yayınları, sayı 3218, istanbul

Karakaya, I, Topkaya, Y ve Ocaktan, M C, 1996, "Kumaş Manyezitlerinden Magnezyum Kazanımı", Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bolomu, Tubitak Projesi, Ankara



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

Raschman, P, 2000, "*Leachmg 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

Sarıgök, U, 1987, "*Anorganik Endüstriyel Kimya*", İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İT U 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

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

[http //www britmag co uk](http://www.britmag.co.uk) internet sitesi, 2001, sitenin tamamı, England

[http //www israelchemicals co il](http://www.israelchemicals.co.il) internet sitesi, 2001, Dead Sea Magnesia, Dead Sea Penclase, Israel

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