

Mağnezitin Kalsinasyon Kinetiği ve Saf MgO Üretimi

Yüksel ABALI¹

Özet: Bu çalışmada, % 97.35 MgCO₃ ihtiva eden mağnezit minerali 500 - 900 °C sıcaklık aralığında kalsine edildi. Kalsinasyon reaksiyonunun ikinci mertebeden olduğu bulundu ve bu reaksiyona ait aktivasyon enerjisi 173.1 kJ/mol olarak hesaplandı. Kalsine cevherin asetik asit çözeltilerinde çözündürülmesiyle elde edilen Mg(CH₃COO)₂'a NaOH çözeltisi ilave edildi ve Mg(OH)₂ üretildi. Mg(OH)₂'in 700 °C'de kalsine edilmesi ile saf MgO elde edildi.

Anahtar kelimeler: Mağnezit, kalsinasyon kinetiği, mağnezya.

Calcination Kinetics of Magnesite and Production of Pure Mgo

Abstract: In this study 97.35 % MgCO₃ containing magnesite ores was calcinated in the range of 500 -900 °C. It has been found that, the calcination reactions of magnesite is controlled by second order reaction. The activation energy for this reaction was calculated as 173.1.kj/mol. The Mg(OH)₂ was produced by adding of NaOH solutions to obtained Mg(CH₃COO)₂ mixture which was obtained by dissolution of calcinated ore with acetic acid solutions. Pure MgO was produced by calcination of Mg(OH)₂ at 700 °C.

Key words : Magnesite, calcination kinetics, magnesia

Giriş

Mağnezit MgCO₃ formülünde olup, teorik olarak % 47.7 MgO ve % 52.3 CO₂ içerir. Doğal mağnezit farklı oranlarda karbonatlar, oksitler ve silikatlar gibi safsızlıklara sahiptir. Ortalama özgül ağırlığı 3.01 - 3.1' dir ve 25 °C'de 100 gram sudaki çözünürlüğü 0.0034 gramdır. Mağnezit; demir-çelik, cam, şeker, kireç ve kağıt gibi endüstri kollarında kullanılan bazik refrakterlerin temel hammaddesidir. Bunlara ilave olarak MgO, atık gazlardan SO₂ uzaklaştırmak için de kullanılır (1;2).

Çoğu tabii mağnezitler 450°-500°C civarında CO₂'ini kaybetmeye başlar ve 600 °C'den yukarıda hızlı bir şekilde tamamen ayrışır.

Mağnezitin yapısında MgCO₃.H₂O, MgCO₃.3H₂O ve MgCO₃.5H₂O gibi çeşitli şekillerde hidrat bulunur. Leitmeir (1953)'in araştırmalarına göre ise, mağnezit önce MgCO₃.3H₂O şeklinde çökelmekte, sonradan zamanla suyunu kaybederek MgCO₃ formülüne uygun mağnezite dönüşmektedir. Bu üç hidratın tümü ancak CO₂ atmosferinde kararlıdır. Eğer havayla maruz kalırlarsa büyük ölçüde bazik mağnezit (MgCO₃. Mg(OH)₂) haline dönüşürler (3). Çok hafif olup çamurumsu görüntü arzeden bazik mağnezit, % 15 civarında amyant elyafı ile karıştırılarak buhar kazanlarının ve borularının izolasyonunda kullanılır.

Karbondioksitli ortamda mağnezitin sudaki çözünürlüğü CO₂ basıncının artmasıyla artar ve sıcaklıkla azalır. 18 atmosferlik CO₂ basıncı altında Mg(HCO₃)₂ kristallendirilerek elde edilir. Bu

¹ Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü [45030]Muradiye Kampüsü/MANİSA

yöntem teknikte magnezyum bileşiklerinin kalsiyumdan kurtarılması için önemlidir. Magnezitin CO₂-H₂O sistemindeki çözünürlüğü üzerine literatür verileri aşağıda gösterilmiştir (4).

Tablo 1. Magnezitin CO₂-H₂O Sistemindeki Çözünürlüğü

Sıcaklık, °C	3,5	12	18	22	25	30	40	50
Çözünürlük, gr MgCO ₃ / 100 gr çözelti	3.56	2.65	2.21	2	1.87	1.58	1.18	0.95

Günümüzde demir-çelik sanayii başta olmak üzere birçok endüstri alanında kullanılan refrakterlerin temel maddesini oluşturan sinter magnezitin çok saf olması istenmektedir (5).

Konuyla ilgili bazı çalışmalar şunlardır: Mai ve Edgar, kalsiyum hidroksitin kalsinasyonunu çalıştılar. Kalsinasyon süresince taneciğin yüzey alanının değiştiğini, kalsinasyonun birinci mertebeden ve sinterleşmenin ise ikinci mertebeden olduğunu rapor ettiler (6). Erşahan ve arkadaşları, magnezitin serbest düşmeli bir reaktörde ani (flash) kalsinasyonunu incelediler. Kalsinasyon için, aktivasyon enerjisini 39.4 kcal.mol⁻¹ ve ön üstel faktörü 3.5 x 10⁶ s⁻¹ olarak hesapladılar (7). Hurst, farklı sıcaklıklarda, izotermal olmayan Termal Gravimetri (TG) eğrilerinin sayısal analizi ile magnezitin termal bozunma kinetiğini inceledi. Aktivasyon enerjisini 0.17 K.s⁻¹ ısıtma hızında, -75 µm tanecik boyutu için azot atmosferinde 41.5 kcal.mol⁻¹ olarak bulmuştur. Ayrıca aynı tanecikler için izotermal bozunma şartlarında aktivasyon enerjisini 38.4 kcal.mol⁻¹ ve ön üstel faktörü 4.8x10⁶ s⁻¹ olarak hesaplamıştır (8). Sheila, 873-1023 K sıcaklık aralığında termal analiz yöntemi kullanarak magnezitin bozunma kinetiğini inceledi ve aktivasyon enerjisinin 95-104 kJ.mol⁻¹ arasında olduğunu rapor etti (9). Criado ve arkadaşları, alkali karbonatların yüksek vakum altında termal bozunmasını incelemişlerdir (10). Magnezitten magnezyum bileşikleri üretmek için de birçok çalışma yapılmıştır (11-13). Bu çalışmada; magnezitin belirli bir sıcaklık aralığında kalsinasyonu incelenmiş olup, elde edilen kinetik veriler saf MgO üretimi açısından önemli olacaktır.

Materyal ve Metot

Erzurum-Pasinler yöresinden temin edilen cevher örneğinin kimyasal analizi gravimetrik ve volumetrik metotlar (11) kullanılarak yapıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 2'de verildi. Aynı zamanda cevherin X-RD analizi yapılmış olup, X-ray difraktoğramı Şekil 1'de gösterilmiştir.

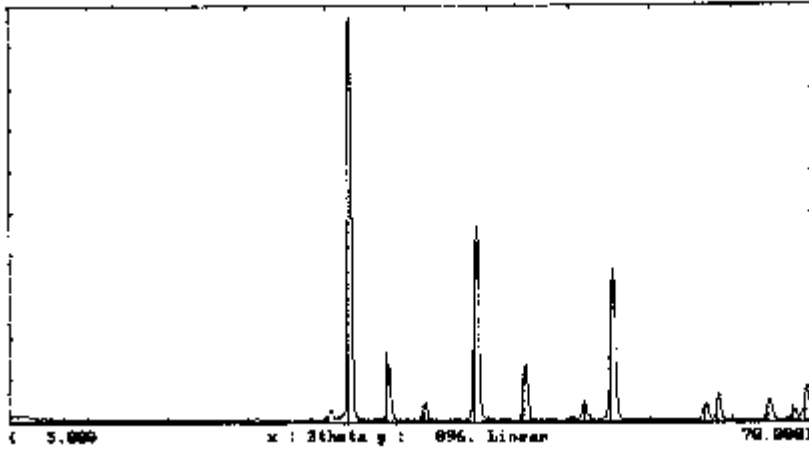
Tablo 2. Magnezit Örneğinin Kimyasal Analizi

Bileşenler	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Kızdırma Kaybı (850 °C'de)
Ağırlık, %	46.36	1.06	0.41	0.71	51.46

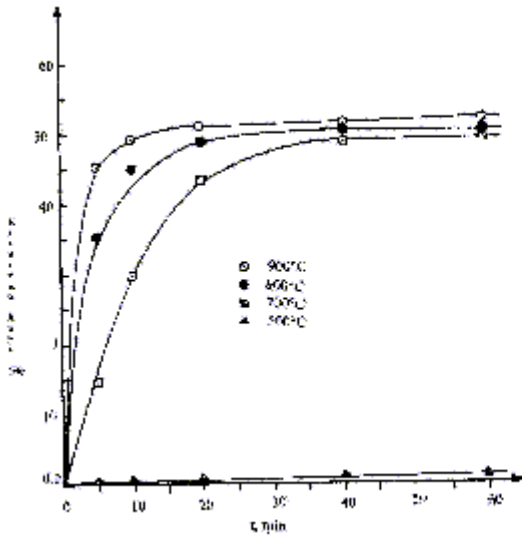
Magnezitin kalsinasyonu, aşağıdaki bozunma reaksiyonuna göre meydana gelir:



Kalsinasyon çalışması CWF 1200 Carbolite marka bir kül fırınında yapıldı. Bu amaç için porselen krozeye 1 gram örnek kondu ve 500 - 900 °C sıcaklık aralığında farklı zamanlar için kızdırma kayıpları hesaplandı. Deney sonuçları Şekil 2'de verildi.



Şekil 1. Mağnezit cevherinin X-ray difraktoğramı



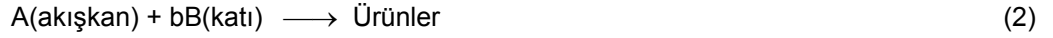
Şekil 2. Kızdırma kaybı üzerine sıcaklığın etkisi

Sonuçlar ve Tartışma

Akışkan (gaz) - katı heterojen reaksiyon sistemlerinde meydana gelen reaksiyonların genellikle aşağıdaki basamaklar üzerinden yürüdüğü kabul edilmektedir:

- 1-Akışkan reaktantların katı yüzeyine difüzyonu
- 2-Katı yüzeyinde akışkan reaktan ile katı arasında kimyasal reaksiyon
- 3-Ürünlerin katı yüzeyinden ayrılarak akışkanının ana kütlesi içerisine ters difüzyonu

Ardışık olarak meydana gelen bu basamaklardan en yavaş olanı hızı kontrol eden basamaktır. Küçülen küre modeline göre ;



şeklindeki bir reaksiyon akışkan filmi direnci ile kontrol ediliyorsa, küçük parçacıklar için hız ifadesi;

$$t = \frac{\rho_B \cdot R^2}{2 b D_e C_A M_B} \cdot [1-(1-X)^{2/3}] \quad (3)$$

şeklinde olur. Eğer (2) reaksiyonu, yüzey kimyasal reaksiyon direnci ile kontrol ediliyorsa hız denklemi;

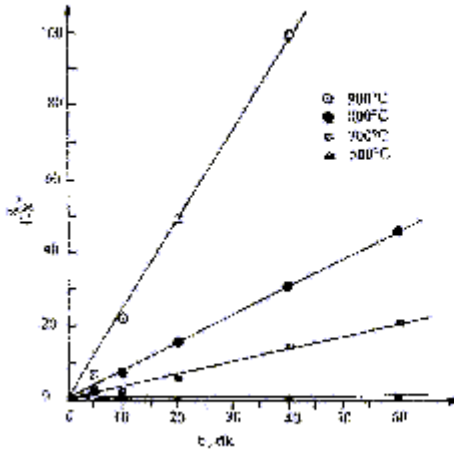
$$t = \frac{\rho_B \cdot R}{b k_s C_A M_B} \cdot [1-(1-X)^{1/3}] \quad (4)$$

şeklinde olur (14).

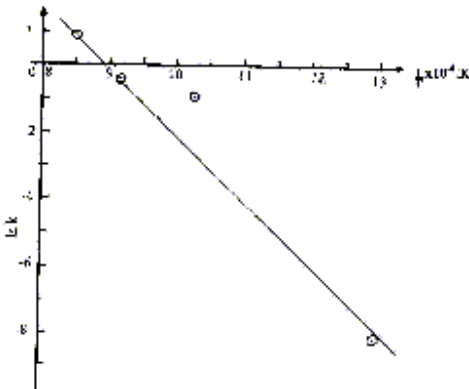
Bu çalışmada çeşitli zamanlar için elde edilen dönüşüm değerleri denklem (3) ve (4) de yerine konarak, $[1-(1-X)^{2/3}; t]$ ve $[1-(1-X)^{1/3}; t]$ grafikleri çizildi. Fakat her iki denklem de eğriler verdi. İkinci mertebe reaksiyonlar için verilen,

$$t = (1/k) \cdot (X/1-X) \quad (5)$$

denklemini göz önüne alınarak yeniden bir değerlendirme yapıldı. $(X/1-X)$; t grafiği çizildi (Şekil 3) ve düz doğrular elde edildi. Ayrıca denklem (5)'de regresyon analizleri uygulanmış ve regresyon katsayılarının 1'e yakın olduğu görülmüştür. Bu doğruların eğiminden farklı sıcaklıklar için k hız sabitleri hesaplanmıştır. $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ şeklinde verilen Arrhenius denklemi kullanılarak, farklı sıcaklıklara ait k değerlerinin logaritmaları ($\ln k$), mutlak sıcaklığın tersi $(1/T)$ ' ye karşı grafik edilmiştir (Şekil 4). Elde edilen doğrunun eğiminden Aktivasyon enerjisi 173.1 kJ / mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç Erşahan ve arkadaşları ile Mai ve Edgar' ın yaptığı çalışmalar ile uyum içerisindedir.

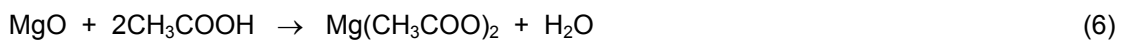


Şekil 3. (X / 1-X)'in t'ye karşı grafiği

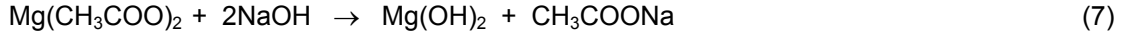


Şekil 4. Sıcaklık için Arrhenius doğrusu

Çalışmanın ikinci aşamasında, kalsinasyon sonrasında elde edilen MgO asetik asit çözeltilerinde çözüldürüldü:



Elde edilen magnezyum asetat çözeltisi içerisinde teorik miktarda NaOH ilave edildi:



Çöken $\text{Mg}(\text{OH})_2$ jeli süzülerek çözeltilerden ayrıldı ve 700°C ' de kalsine edilerek saf MgO aşağıdaki reaksiyona göre elde edildi.



Yapılan bu çalışmada; 900°C sıcaklık ve yaklaşık 20 dk.lık reaksiyon süresinde mağnezitin tamamen karbon dioksitini kaybettiği ve MgO'e dönüştüğü, kalsinasyon reaksiyonunun ikinci mertebe hız denklemine uyduğu bulundu. Ayrıca elde edilen MgO'in asetik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak saflaştırılabileceği görüldü.

Kaynaklar

- 1-Bozkurt, R. H. and Gezgin, N., **Mağnezit zenginleştirme artıklarının değerlendirilmesi**, II. International Mineral Processing Symposium, İzmir, Oct. 4-6, p.209, (1988)
- 2-Ekmekyapar, A., Kocakerim, M.M. and Çolak, S., **Dissolution kinetics of magnesite ore with sulfuric acid solutions**, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 7, 1, 1132-1146, (1991)
- 3-Kaytaç, Y., Accukan, N., **Properties of Magnesites of Eskişehir-Kütahya and Bursa Regions with Respect to Upgrading Possibilities**, II. International Mineral Processing Symposium, İzmir, Oct. 4-6, s. 219, (1988)
- 4-Ün, R., **Metal Kimyası Dersleri**, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, (1968)
- 5-Ainscow, W. S., (Çev.; Teker, T.), **Çok İyi Kalite Sinter Mağnezit Üretiminde Mağnezitin Yeni Bir Yöntemle Konsantrasyonu**, Etibank Bülteni, 68, 23-32, (1984)
- 6-Mai, M. C. and Edgar, T. F., **Surface area evolution of calcium hydroxide during calcination and sintering**, AIChE J., 35(1), 30-36, (1989)
- 7-Erşahan, H.; Ekmekyapar, A. and Sevim, F., **Flash calcination of a magnesite ore in a free-fall reactor and leaching of magnesia**, Int. J. Mineral Processing, 42, 121-136, (1994)
- 8-Hurst, H. J., **The thermal decomposition of magnesite in nitrogen**, Thermochim. Acta, 189(1), 91-96, (1991)
- 9-Sheila, D., **Thermal analysis studies on the decomposition of magnesite**, Int. J. Mineral Processing, 37, 73-88, (1993)
- 10-Criado, J. M.; Rouquerol, F. and Rouquerol, J., **Study of the thermal decomposition reaction mechanism of alkaline earth carbonates under high vacuum by both thermo-gravimetric analysis and constant decomposition rate thermal analysis techniques**, Thermochim. Acta, 38(1), 117-125, (1980)
11. Laquenz, H. and Glasner, A., **Method and apparatus for preparing technically pure magnesium compounds**, Austrian Appl., 79/6, 331, 12, (1979)
12. Abalı, Y.; Çolak, S. and Ekmekyapar, A., **Dissolution kinetics of magnesite mineral in water saturated by sulfur dioxide**, Doğa-Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences, 16, 319-324, (1992)
- 13-Brandt, P. J. and Selby, J., **Enrichment of magnesium-containing materials**, S. African Appl. 76/3, 419, 19, (1977)
- 14-Wen, C. Y., **Non-catalytic Heterogenous Solid-Fluid Reaction Models**, Ind. And Eng. Chem., 60 (9), 34-54, (1968)
- 15-Furman, N. H., **Scott's Standard Methods of Chemical Analysis**, Vol. 1, Van Nostrand, New York, 6 th ed., 798-865, (1963)