

DÜŞÜK TENÖRLÜ MANYEZİT CEVHERLERİNDEN KİMYASAL YÖNTEMLERLE MAGNEZYUM BİSÜLFİT ÜRETİMİ OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

AN INVESTIGATION INTO POSSIBILITY OF PRODUCING MAGNEZIUM BISULPHITE FROM LOW QUALITY MAGNEZİTTE ORES

H. ÖZDAĞ

Osmangazi Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

G. GÜRPINAR

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara

E. SÖNMEZ

Osmangazi Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

ÖZET: Magnezyum gerek metal gerekse metal bileşikleri olarak bugünkü teknolojinin önemli bir hammaddesidir. Magnezyum bileşikleri halinde büyük ölçüde tüketilmektedir.

Bu çalışmada, yüksek silisli ve demirli kalsine manyezitin sanayiye kazandırılması amacıyla, düşük kaliteli kalsine manyezit sulu ortamda SO_2 gazı ile liç edilerek magnezyum bisülfite elde edilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda iki ayrı numune kullanılmıştır, önce "COMAG" kalsinasyon tesisinden alınan -20 cm tane iriliğindeki kalsine manyezit manyetik ayırıcıdan geçirilmiş ve manyetik ürün öğütüldükten sonra uç edilerek çözünme süresinin, gaz akış hızının, katı sıvı oranının ve tane iriliğinin etkileri incelenmiştir.

"KUMAŞ" zenginleştirme tesisinden alınan -4 mm tane iriliğindeki manyezit numunesi farklı sıcaklıklarda kalsine edildikten sonra liç yapılarak kalsinasyon sıcaklığının etkisi belirlenmiştir.

Çalışmalar sonucunda demir ve silisçe zengin düşük kaliteli manyezitten, çok düşük miktarlarda demir ve silis içeren magnezyum bisülfite elde edilmiştir.

ABSTRACT: Magnesium, as a metal and as well as a magnesium compounds is an important raw material in today's technology. Magnesium is consumed in significant amount as its components.

In this work, for the purpose of recovering high silicon and iron calcined magnesite, magnesium bisulphite was obtained by leaching low quality calcined magnesite, in aqueous medium using SO_2 gas.

Two different samples were used in the experimental studies. Minus 20 cm calcined magnesite sample from "COMAG" calcined magnesite plant was passed through high intensity dry magnetic separator in order to recover magnetic product which was leached after size reduction. The effect of variables such as dissolution time, gas flow rate, solid-liquid ratio and particle size were investigated.

Minus 4mm magnesite samples from "KUMAŞ" concentrator were calcined at different temperatures and then leached in order to determine the calcination temperature.

The results showed that it was possible to produce magnesium bisulphite containing very low silica and iron from low quality calcined magnesite.

1.GİRİŞ

Doğal manyezit, silis ve demir gibi bazı safsızlıklar içermektedir. Bu safsızlıklar Orun kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle bunların uzaklaştırılması gerekmektedir. Safsızlıkların uzaklaştırılmasında fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Manyetik ayırma, flotasyon ve ağırortam ayırması gibi yöntemlerin uygulanması kimyasal yöntemlere göre daha yaygındır. Ancak bu yöntemler tüm manyezit cevherlerinde başarılı sonuç vermezler. Örneğin, safsızlıklar cevherin kimyasal yapısına bağlıysa, ayırma yalnızca kimyasal yolla sağlanabilir. Kimyasal zenginleştirme yönteminin avantajı her tip manyezit cevherine uygulanabilirliği (Ainscow, 1984).

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Malzeme

Deneylerde iki ayrı örnek kullanılmıştır. İlk olarak "COMAG" kalsinasyon tesisinden alınan -20 mm tane iriliğindeki kabine manyezit manyetik ayırıcıdan geçirilerek demir ve silisçe zengin olan manyetik ürün elde edilmiştir. Bu numune öğütüldükten sonra liç edilmiştir.

İkinci numune "KUMAS" zenginleştirme tesisinden alınan -4 mm tane iriliğindeki manyezittir. Bu numune değişik sıcaklıklarda kalsine edildikten sonra liç edilmiştir.

Bu numunelerin kimyasal bileşimleri Tablo 1'de verilmiştir (Gürpınar vd., 1993).

Tablo 1. Numunelerin kimyasal bileşimleri

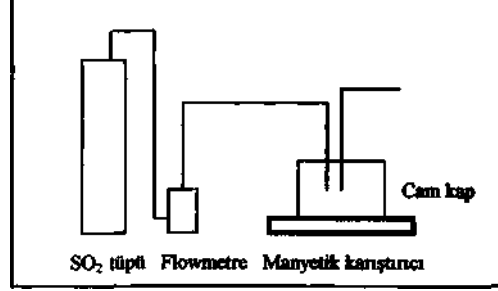
Bileşen %	COMAG Manyetik Ürün	KUMAS
M*0	83.17	44.95
CaO	1.45	1.25
Fe2O3	1.48	1.14
SiO2	5.77	8.56
Kızdırma kaybı	8.13	44.10

2.2. Yöntem

"COMAG" kalsine manyezitinden ayrılmış manyetik ürün ile çözünme süresinin, gaz akış hızının, katı-sıvı oranının ve tane iriliğinin etkilerinin belirlendiği deneyler yapılmıştır.

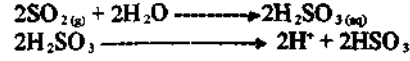
"KUMAS" manyezit numunesi ile değişik sıcaklıklarda kalsinasyondan sonra liç yapılarak kalsinasyon sıcaklığının etkileri belirlenmiştir.

Liç deneylerinde, reaksiyon için bir cam kap içerisine belirli miktar saf su ve numune konularak karıştırılmış, bu karışımın içerisine flowmetre ile debisi ölçülen SO₂ gazı püskürtülmüştür. Deney tamamlanmaya kadar manyetik kaşuncu ile karıştırma yapılmıştır. Son olarak çözeltiyi çözünmeyenlerden ayırmak için santrifüj kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 1'de verilmiştir.

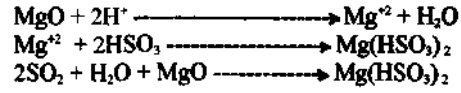


Şekil 1. Deney düzeneği

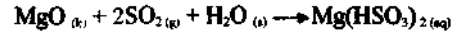
Kükürtdioksit suda çözüldüğü zaman aşağıdaki denge reaksiyonları meydana gelmektedir.



oluşan H⁺ iyonları MgO ile reaksiyona girer



Böylece net çözünme denklemi;



olur (Abalı, 1992)

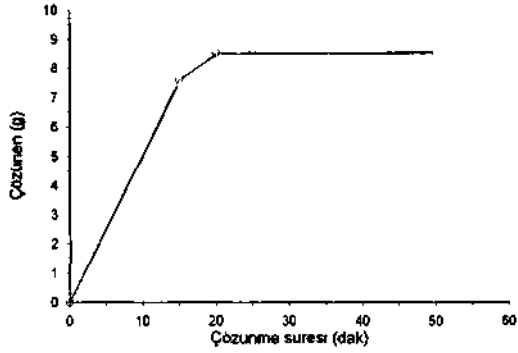
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Çözünme Suresinin Etkisi

-2 cm tane iriliğindeki, 900 °C'de kalsine olmuş "COMAG" numunesi öğütülerek -0.177 mm tane iriliğine getirildikten sonra 15, 20, 25 ve 50 dakikalık sürelerde liç edilmiştir. Deney sonuçları Şekil 2 ve Tablo 2'de verilmiştir.

Deney şartları

Numune miktarı	10g
Tane iriliği	-0 177 mm
Saf su miktarı	190 mi
Katı-sıvı oranı	%5K
Gaz akış hızı	5 85 l/dak



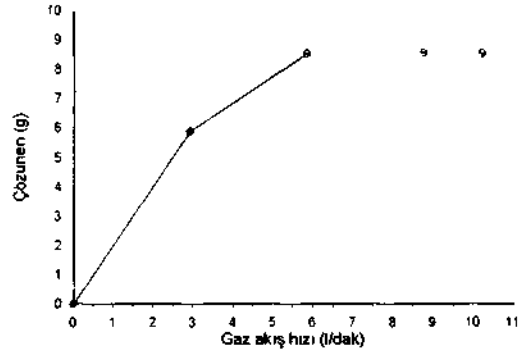
Şekil 2 Çözünme süresinin çözmeye etkisi

3 2 Gaz Akış Hızının Etkisi

Gaz akış hızının etkisi 2 93, 5 85, 8 78 ve 10 24 l/dak akış hızlarında gaz püskürtülerek yapılan deneylerle belirlenmiştir. Deney sonuçları Şekil 3 ve Tablo 3'de verilmiştir.

Deney şartları

Numune miktarı	10g
Tane iriliği	-0 177 mm
Saf su miktarı	190 mi
Katı-sıvı oranı	%5K
Çözünme süresi	20 dak



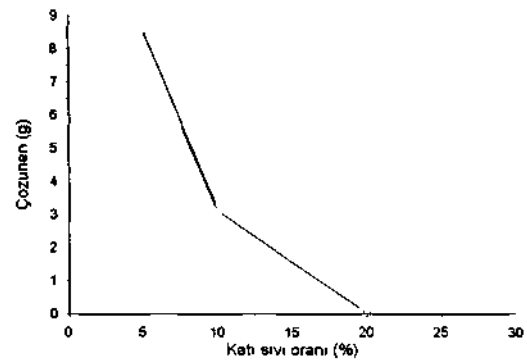
Şekil 3 Gaz akış hızının çözmeye etkisi

3 3 Katı-Sıvı Oranının Etkisi

Katı-sıvı oranının etkisi %5, 10, 20, 25 katı oranında pulp hazırlanarak yapılan deneylerle belirlenmiştir. Deney sonuçları Şekil 4 ve Tablo 4'de verilmiştir.

Deney şartları

Numune miktarı	10g
Tane iriliği	-0 177 mm
Saf su miktarı	190 mi
Çözünme süresi	20 dak
Gaz akış hızı	5 85 l/dak



Şekil 4 Katı-sıvı oranının çözmeye etkisi

3 4 Tane Boyutunun Etkisi

-0 074, -0 105, -0 177 ve -0 420 mm tane iriliğindeki numuneler ile deneyler yapılarak tane boyutunun çözmeye etkileri belirlenmiştir. Deney sonuçları Şekil 5 ve Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 2 Değişik çözünme sürelerinde yapılan deneylerde, çözünen ve çözünmeyen ürünlerin bileşimleri

Bileşen (%)	Çö/ünme süresi							
	15 dak.		20 dak.		25 dak.		- 50 dak.	
	Çözünmeyen	Çözünen*	Çözünmeyen	Çözünen*	Çözünmeyen	Çözünen*	Çözünmeyen	Çözünen*
MnO	49.92	98.40	42.08	98.37	42.14	98.35	41.57	98.36
CaO	1.65	1.46	1.91	1.49	1.86	1.50	1.85	1.50
Fe ₂ O ₃	5.74	0.14	9.17	0.14	9.15	0.15	9.34	0.13
SiO ₂	24.01	0.004	38.62	0.001	38.65	0.004	39.04	0.004
Kızdırma K.	16.68		8.22		8.20		8.20	

Tablo 3. Değişik gaz akış hızlarında yapılan deneylerde, çözünen ve çözünmeyen ürünlerin bileşimleri

Bileşen (%)	Gaz akış hızı							
	2.93 l/dak.		5.85 l/dak.		8.78 l/dak.		10.24 l/dak.	
	Çözünmeyen	Çözünen*	Çözünmeyen	Çözünen*	Çözünmeyen	Çözünen*	Çözünmeyen	Çözünen*
MgO	62.34	98.31	42.08	98.37	41.28	98.34	41.94	98.36
CaO	1.40	1.49	1.91	1.49	1.86	1.50	1.90	1.49
Fe ₂ O ₃	3.30	0.20	9.17	0.14	9.26	0.16	9.19	0.15
SiO ₂	13.97	0.002	38.62	0.00	39.40	0.002	38.81	0.004
Kızdırma K.	18.99		8.22		8.20		8.16	

Tablo 4 Değişik katı-sıvı oranlarında yapılan deneylerde, çözünen ve çözünmeyen ürünlerin bileşimleri

Bileşen (%)	Katı-sıvı oranı							
	% 5		% 10		% 20'		% 25	
	Çözünmeyen	Çözünen*	Çözünmeyen	Çözünen*	Çözünmeyen	Çözünen*	Çözünmeyen	Çözünen*
MnO	42.08	98.37	77.34	98.34	83.14		83.12	
CaO	1.91	1.49	1.43	1.53	1.45	Çözünen	1.46	Çözünen
Fe ₂ O ₃	9.17	0.14	2.10	0.12	1.52	yok	1.50	yok
SiO ₂	38.62	0.00	8.38	0.004	5.76		5.80	
Kızdırma K.	8.22		10.75		8.13		8.12	

Tablo 5. Değişik tane iriliğindeki numunelerle yapılan deneylerde, çözünen ve çözünmeyen ürünlerin bileşimleri

Bileşen (%)	Tane iriliği							
	-0.074 mm		-0.105 mm		-0.177 mm		-0.420 mm	
	Çözünmeyen	Çözünen*	Çözünmeyen	Çözünen*	Çözünmeyen	Çözünen*	Çözünmeyen	Çözünen*
MnO	41.84	98.37	45.82	98.41	49.92	98.40	65.23	98.38
CaO	1.85	1.50	1.72	1.48	1.65	1.46	1.40	1.50
Fe ₂ O ₃	9.26	0.13	7.27	0.11	5.74	0.14	3.13	0.12
SiO ₂	38.85	0.001	30.08	0.001	24.01	0.004	12.76	0.004
Kızdırma K.	8.20		15.11		18.68		17.48	

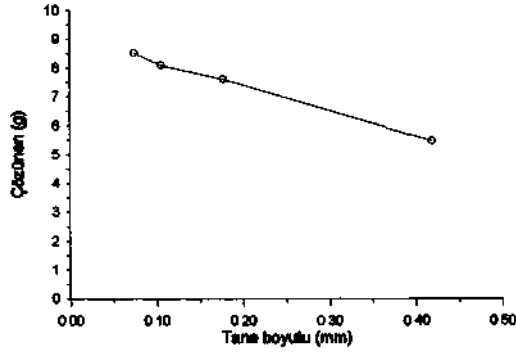
Tablo 6. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilmiş "KUMAŞ" numunesiyle yapılan deneylerde, çözünen ve çözünmeyen ürünlerin bileşimleri

Bileşen (%)	Kalsinasyon sıcaklığı							
	600 °C		700 °C		800 °C		900 °C	
	Çözünmeyen	Çözünen*	Çözünmeyen	Çözünen*	Çözünmeyen	Çözünen*	Çözünmeyen	Çözünen*
MnO	49.73	97.12	53.79	96.09	23.33	96.06	17.06	96.15
CaO	2.20	2.63	3.01	3.63	1.81	3.65	0.61	3.54
Fe ₂ O ₃	4.17	0.25	2.56	0.27	9.68	0.29	9.72	0.29
SiO ₂	29.10	0.001	15.57	0.005	62.79	0.004	69.13	0.004
Kızdırma K.	14.80		4.09		2.39		3.48	

* Bu değerler çözeltide saptanan iyonların oksitlere dönüştürülmüş halidir.

Deney şartları:

Numune miktar : 10 g
Saf su miktarı : 190 ml
Gaz akış hızı : 5.851/dak
Çözünme süresi : 20 dak
Kati-sıvı oran : %5 K



Şekil 5. Tane iriliğinin çözmeye etkisi

3.5. Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi

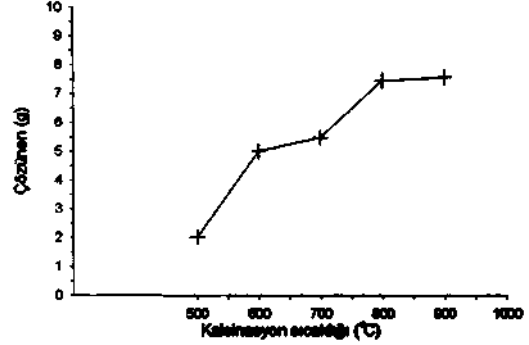
Bu deneylerde "KUMAS" zenginleştirme tesisinden alınan numuneler ile çalışılmıştır -4 mm tane iriliğindeki manyezit numunesi farklı sıcaklıklarda kalsine edilmişlerdir. Kalsine edilmiş numuneler daha sonra sonra üç edilmişlerdir. Deney sonuçları Şekil 6 ve Tablo 6,7'de verilmiştir.

Tablo 7. Kümaş numunesinin kimyasal bileşimi

Bileşen %	Cevher	Kalsinasyon sıcaklığı CO				
		500	600	700	800	900
MfO	44.95	46.50	71.08	74.77	75.70	76.06
CaO	1.25	1.35	2.35	3.01	3.12	2.80
FeA	1.14	1.32	2.20	2.56	2.69	2.60
SO>	8.56	9.48	14.52	15.57	16.09	16.94
KIZ.K.	44.10	41.35	9.85	4.09	2.41	1.60

Deney şartları:

Numune miktar : 10 g -
Saf su miktar : 190 ml
Tane iriliği : -0.177 mm
Gaz akış hızı : 5.851/dak
Çözünme süresi : 20 dak
Kati-sıvı oran : %5 K



Şekil 6. Kalsinasyon sıcaklığının çözmeye etkisi

4. SONUÇLAR

Yapılan çalışmalar sonucunda yüksek silis ve demir içeren, düşük kaliteli kalsine manyezitten suhu ortamda SO₂ gazı ile muamelesiyle çok düşük miktarlarda silis ve demir içeren magnezyum bisülfid çözeltilisi elde edilmiştir.

SO₂ gazının suda çözünmesi belirli bir konsantrasyona kadar devam etmektedir. Doymuluk derecesinden sonra gaz ilavesinin çözmeye etkisi olmamaktadır. Nitekim yapılan deneylerde en uygun gaz akış hızı 5.851/dak olarak belirlenmiştir. Gaz akış hızının artırılmasıyla çözünmede bir artış sağlanamamıştır. Çözünme süresi olarak en uygun süre 20 dakika olarak belirlenmiştir.

Kan-sıvı oran arttıkça, tanelerin birim yüzeyine düşen akışkan oran azalmakta, dolayısıyla çözünen malzeme miktarı azalmaktadır. En iyi sonuç %5 kan-sıvı oranında elde edilmiştir.

Tane iriliği küçüldükçe yüzey alanı artmakta dolayısıyla çözünen malzeme miktarı da artmaktadır.

Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça çözünen malzeme miktarında da artış görülmüştür. En iyi sonucun alındığı deneyin sonuçları aşağıda tablo olarak verilmiştir.

Deney şartları:

Numune miktar : 10 g
Saf su miktar : 190 ml
Tane iriliği : -0.177 mm
Gaz akış hızı : 5.851/dak
Çözünme süresi : 20 dak
Kan-sıvı oran : %5 K

Tablo 8. En iyi sonucun alındığı deneylerin sonuçları

Bileşen %	COMAG numunesi		KÜMAS numunesi	
	Çözünmeyen 1494 g	Çözünen 8 506 g	Çözünmeyen 2.450 g	Çözünen 7 550 g
M ₂ O	42.08	98.37	17.06	96.15
CaO	1.91	1.49	0.61	3.54
FeA	9.17	0.14	9.72	0.29
SiO ₂	38.62	0.00	69.13	0.004
K ₂ O	8.22		3.48	

KAYNAKLAR

- Abalı, Y., Çolak, S. ve Ekmekyapar, A. 1992. Magnezit Mineralinin Sulu Ortamda SO₃ Gazı ile Çözünme Kinetiği. Doğa-Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences, 16,319-324.
- Ainscow, S. 1984. Çok İyi Kalite Sinter Magnezit Üretiminde Magnezitin Yeni Bir Yöntemle Konsantrasyonu. (Çev. T, Teker), Eubank Bülteni, 68,23-32.
- Gürpınar, G., Özdağ, H. ve Sönmez, E. 1993. Düşük Tenörütü Cevherlerden Kimyasal Yöntemlerle MgCO₃ Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, F.B.E. Maden Müh. Anabilim Dalı.