

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KÜTAHYA MAGNEZİT CEVHERLERİNİN
KALSİYASYON DAVRANIŞI**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Gökhan TURANLI
(506961108)**

104053

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 HAZİRAN 2001
Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Haziran 2001**

Tez Danışmanı : Doç.Dr. M. Kelami ŞEŞEN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ercan AÇMA
Doç.Dr. Cemalettin YAMAN (Y.T.Ü.)

HAZİRAN 2001

ÖNSÖZ

Tezimin yönetimini üstlenen, her aşamasında fikir ve önerileriyle yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Kelami ŞEŞEN' e içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan, fikir ve yol gösteren Arş. Gör. Fahir ARISOY ve Arş. Gör. Gökhan BAŞMAN' a teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca bütün bu yoğun çalışmalarım sırasında gösterdikleri sabır ve verdikleri destek için aileme sonsuz teşekkür ederim.

Haziran 2001

Met. Müh. Gökhan TURANLI

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	V
ŞEKİL LİSTESİ	VI
SEMBOL LİSTESİ	VII
ÖZET	VIII
SUMMARY	X
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. MAGNEZİT CEVHERİ, OLUŞUMU, TÜRKİYENİN MAGNEZİT REZERVİ ve DEĞERLENDİRİLMİŞ İŞLEMLERİ	2
2.1. Magnezit Mineralinin Özellikleri	2
2.2. Magnezit Yataklarının Oluşumu	2
2.2.1. Kriptokristalin (amorf-jel) Magnezit Yatakları	2
2.2.2. Kristalin Magnezit Yatakları	2
2.2.3. Sedimanter Magnezit Yatakları	3
2.3. Magnezitin Üretimi ve Zenginleştirilmesi	3
2.3.1. Magnezit Cevherinin Zenginleştirilmesi	3
2.4. Türkiye'nin Önemli Magnezit Rezervleri	4
2.5. Magnezit Pişirilmesi ve Etkileyen Faktörler	7
2.5.1. Kalsine Magnezit (aktif magnezit)	8
2.5.2. Sinter Magnezit	10
2.5.3. Deniz Suyundan Magnezit	11
2.5.4. Ergimiş Magnezit Üretimi	12
3. KALSİNASYON KİNETİĞİ	13
3.1. Karbonatların Kalsinasyonuna Etki Eden Faktörler	13
3.1.1. Kalsinasyon Sırasında Tanecik Yapısında Oluşan Değişimler	17
3.1.2. Tane Boyutunun Etkisi	18
3.1.3. Sıcaklık ve Sürenin Etkisi	19
3.1.4. Ağırlık Kaybı ve Gözeneklilik	20
3.1.5. Empüritelerin Etkisi	20
3.2. Kalsinasyon Kinetiği	21
4. MAGNEZİTİN KULLANIM ALANLARI	28
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
5.1. Deneylerin Yapılışı	33
5.1.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	33

5.2. Deneysel Sonuçlar ve İrdelenmesi	35
6. SONUÇLAR	39
KAYNAKLAR	40
EKLER	42
ÖZGEÇMİŞ	



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Türkiye' de magnezit cevheri işleyen kuruluşlar.....	6
Tablo 2.2. Türkiye magnezit rezervi' nin illere göre yüzde dağılımı.....	6
Tablo 2.3. Türkiye magnezit rezervi' nin illere göre dağılımı.....	6
Tablo 2.4. Dünya magnezit rezervinin ülkelere göre dağılımı.....	7
Tablo 2.5. Ham magnezit, Kostik kalsine magnezit, sinter magnezit, fused magnezit ve deniz suyu sinter magnezitinin spesifikasyonları.....	12
Tablo 3.1. $1-(1-a)^{1/3} = k.t$ kinetik kuralına uyan dekompozisyon reaksiyonları ve çeşitli çalışmalarla belirlenmiş aktivasyon enerjileri.....	23
Tablo 5.1. Çalışmalarda kullanılan kriptokristalin magnezit cevherlerinin kimyasal bileşimi.....	33
Tablo 5.2 Farklı 4 magnezit örneğinin kalsinasyon aktivasyon enerjileri.....	36

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. : Türkiye Magnezit Cevheri Üretimi.....	5
Şekil 2.2. : Kostik Kalsine Magnezit, Sinter Magnezit ve Fused Magnezit Oluşumunun aşamaları.....	8
Şekil 3.1. : Düşük Kalsinasyon Sonucu $MgCO_3$ ’ ten Oluşan Pseudomorf MgO ’ in Kristal Düzlemlerinin Şematik Diyagramı.....	14
Şekil 3.2. : Magnezit Cevherinin Kalsinasyon AkışDiyagramı.....	16
Şekil 3.3. : Magnezit Kalsinasyonu Sonucu Aktif MgO ve İnert MgO Oluşumu.....	17
Şekil 3.4. : Katı Maddenin Sıcaklığa Bağlı Dekompozisyonunda Sürecin Yürütmesi ve Dekompozisyon Oranı ve Hızının Değişimi.....	22
Şekil 3.5. : Küresel Biçimli Bir Maddenin Çekirdeklenecek Dekompozisyonu Sırasında Reaksiyon Arayüzeyinin ve Arayüzeye Bağlı Olarak Dekompozisyon Oranının Değişimi.....	23
Şekil 3.6. : Dolomitin, $CaMg(CO_3)_2$, Dekompozisyonunda Yüzeyin Kirletilerek Aktif Hale Getirilmesinin Etkisi.....	24
Şekil 5.1. : Kalsinasyon Deneylerinde Kullanılan Deney Düzeneği.....	34
Şekil 5.2. : Magnezit Cevherlerinin Kalsinasyon Aktivasyon Enerjilerinin, Cevherlerin Görünür Yoğunlukları ile Değişimleri.....	37
Şekil A.1. : Magnezit Cevher Örneklerinin Farklı Sıcaklıklardaki Kalsinasyonunun Gerçekleşme Oranlarının Süre ile Değişimi....	40
Şekil A.2. : $\ln 1/(1-\alpha)$ ’ nın Süre ile Değişimi.....	42
Şekil A.3 : $\ln k - 1/T$ diyagramları	44
Şekil.A.4. : Farklı 4 Magnezit Cevherlerinin Kalsinasyon Yapılmadan Önceki Örneklerinin ve 700 °C Sıcaklıkta %90’ ın Üzerinde Kalsinasyonu Tamamlandıktan Sonraki Örneklerinin Kırık Yüzeylerinin Fotoğrafları.....	46

SEMBOL LİSTESİ

α	: Bozunma Oranı veya Dönüşüm oranı
k	: Tepkime Hız Sabiti
A	: Frekans Çarpanı
E	: Tepkime Aktivasyon Enerjisi
R	: Gaz Sabiti
b	: Sabit Isıma Hızı
T_0	: Başlangıç Sıcaklığı



KÜTAHYA MAGNEZİT CEVHERLERİNİN KALSİNASYON DAVRANIŞI

ÖZET

Magnezit; formülü $MgCO_3$ olup, teorik olarak bileşiminde % 52,3 CO_2 , % 47,7 MgO ve çok az miktarda Fe_2O_3 bulunan, sertliği 3,5-4,5 arasında, özgül ağırlığı 2,5-3,1 olan mineraldir. Rengi beyaz, sarı veya gri ve kahverengi arasında değişir. Tabiatta Kriptokristalin (jel/amorf) ve Kristalen (iri kristalli) olmak üzere iki şekilde teşekkül eder.

Kireçtaşı ve dolomit' te olduğu gibi, magnezit ısıtılınca CO_2 içeriğini kaybetmektedir. (dekompoze olmaktadır) 700 ile 1000 °C arasında ısıtarak kostik kalsine magnezit, 1450-1750 °C arasında yapılan ısıtma işlemi ile % 0,5 CO_2 ihtiva eden oldukça yoğun ve sert sinter magnezit, % 0,1' in altında demir içeren saf magnezit elektrik fırınlarında 1700 °C' nin üstünde ısıtma işlemi tabi tutularak çakmaktaşına benzer yoğun bir madde olan ergitilmiş magnezyum oksit (fused magnezit) elde edilir.

Magnezit, refrakter sanayiinde refrakter hammaddesi olarak büyük önem taşıyan bir cevherdir. Türkiye magnezit cevherleri açısından önemli sayılabilecek rezervlere sahip bir ülkedir.

Bu çalışmada Kütahya Magnezit İşletmelerinden sağlanan 4 ayrı magnezit yatağına ait magnezit örneklerinin kalsinasyon davranışları incelenmiştir. Kalsinasyonlar 500-700 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Her bir örneğin kalsinasyon aktivasyon enerjileri belirlenmiş ve özellikleri ile ilişkileri belirlenmeye çalışılmıştır.

Kalsinasyon deneylerine başlamadan önce kalsinasyonu yapılan tüm örnekler 125°C etüv sıcaklığında 3 saat süreyle bekletilerek nemden arındırılmıştır. Kalsinasyonda kullanılan örneklerin boyutları 12-16 mm aralığında seçilmiştir. Örnekler olabildiğince düzgün şekilli ve özellikle küreye yakın olmalarına dikkat gösterilmiştir.

Deneysel çalışmalarda ayrıca yoğunluk ölçmek için civalı mezür ve terazi kullanılmıştır. Kırık yüzey inceleme ve görüntüleme de taramalı elektron mikroskopundan (SEM) yararlanılmıştır.

Kalsinasyon işlemleri ağırlık kaybı ile izlenmiştir. Ağırlık kaybı direk olarak kalsinasyonda ayrılan CO_2 olarak alınmıştır. Elde edilen bu verilerle;

$$\% \alpha = \frac{t \text{ sürede ayrılan } CO_2}{\text{ayırışan toplam } CO_2} 100 \quad (1.1)$$

stokiyometrik bağıntısı kullanılarak kalsinasyonun gerçekleşme oranları hesaplanmıştır.

Farklı 4 magnezit cevher örneklerinin kalsinasyon sürelerine göre α' nın değişimlerinden yararlanılarak ve

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = k.t \quad (1.2)$$

kinetik ifadesi gözönüne alınarak hız sabiteleri hesaplanmış ve belirlenen bu hız sabiteleri ile oluşturulan $\ln k - \frac{1}{T}$ diyagramları (Arrhenius diyagramları) dan elde edilen eğimlerden,

$$\text{eğim} = -\frac{E}{R} \quad (1.3)$$

eşitliği kullanılarak 4 farklı magnezit örneğe ait aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Deneyler sonunda şu sonuçlara varılmıştır;

Farklı 4 cevher yatağına ait magnezit cevherlerinin kalsinasyonlarının aktivasyon enerjileri görece dar aralıklarda değişmektedir. Kalsinasyon aktivasyon enerjileri 140-152 kJ aralığında değişmiştir.

Cevherlerin kalsinasyon aktivasyon enerjileri, görünür yoğunlukları ile artmaktadır.

Kalsinasyon işlemi yapılmamış magnezit cevherleri görece olarak tabakalı tane yapısına sahiptir. Bu tabakalı tane yapısı kalsinasyon işlemi ile bozulmaktadır.

Görece büyük kristal tane boyutuna sahip magnezit cevherlerinin kalsinasyon aktivasyon enerjisi daha yüksektir. Dolayısıyla, iri kristal taneli magnezitin kalsinasyonu, ince kristal tanelilere göre daha zor gerçekleşmektedir.

Cevherlerin bileşimindeki SiO_2 içeriği, kalsinasyon aktivasyon enerjisinin düşmesinde etkili bir faktör olabilir.

Bu sonuçlar; magnezit cevherinin kalsinasyonunun aktivasyon enerjisinde, cevherin yoğunluğunun, cevherin kristal tane boyutunun ve cevherin SiO_2 içeriğinin etkili olabileceğini göstermektedir.

THE CALCINATION BEHAVIOR OF KŪTAHYA MAGNESITE ORES

SUMMARY

Magnesia is the predominant refractory used in steelmaking, and it is essential in the production of glass, cement, copper and nickel. It is also amused in the production of ceramics, chemicals, other non-ferrous metals and in power generation.

The earliest known source of magnesia, MgO when the natural mineral magnesite, MgCO_3 For refractories, this mineral was sintered or fired at high temperatures with loss of CO_2 to form a crystalline, stable magnesium just magnesite is widely used in the industry as synonymous with magnesia which is the more correct ambiguous name. Periclase is the naturally occurring, though rare, mineral consisting only of MgO when pure. It does not occur in commercial quantities. Periclas is widely used in the refractories industry to denote higher purity magnesiases, generally from synthetic sources.

Magnesite comprises the principal deposits of Austria, China, North Korea, Russia, Czechoslovakia, Spain, Brazil, Canada, U.S.A and India. Included here are the large, so-called bedded or layered and massive body deposits such as found in China, Brazil, North Korea and Austrian. The Austrian and Czechoslovakian high iron magnesites termed as breunnerite and the iron is contained within the crystal structure, can not be removed by physical beneficiation.

Cryptocrystalline MgCO_3 makes up the principal deposits of Greece, Turkey and Yugoslavia and some of those of India. These are vein and vein-stockwork deposits with MgCO_3 veins from millimeters at meters thick in serpentinite and dunite.

Cremere and Gatt (1949) have calculated the decomposition temperature of magnesites to be 623 K for $\text{PCO}_2 = 1$ atm based on a Clausius Clapeyron type equation. However, in practice such a pressure could be measured only in the temperature range of 673-973 K. Stone (1954) used a gradient of CO_2 pressures starting from 1,315. 10^{-5} atm, absolute to 6 atm to evolve the starting temperature of endo-thermic loop. At 1,315. 10^{-5} atm the endothermic started approximately at 623 K; for 1 atm of CO_2 at 773 K and for 65,8 atm at 885 K. Kubasdzislav (1967) have shown that the calcination in air started at 723 K and was completed at 953 K. in CO_2 atmosphere it commenced at 823 K and continued till 973 K. Schwob's (1950) results congruent with Stone's (1954) findings and showed the dissociation to begin at 773 K and to be irreversible. The incipient evolution of CO_2 for magnesites occurred at 913 K compared to 1003 K and 1179 K for dolomite and calcite respectively as reported by Esin (1949).

In general that at lower temperatures (400 to 600 °C), small MgO particles with average size of one micron were formed by the decomposition of magnesite. As temperatures were increased (600 to 800 °C), these particles grew into large secondary

aggregates showing higher porosity. At 800 °C sintering commenced, at 850 °C recrystallization began and accelerated until at 1050 °C large numbers of sharply defined cubic crystals were produced. Although it would appear from the above explanation that the optimum temperature for calcination of magnesium carbonate could be about 700 °C.

Numerous investigations on this subject have been reported in the literature. The early ones have shown that the decomposition of magnesite starts at the outside surface and proceeds toward the center. The decomposition had a parabolic relationship with respect to particle size. The rate of phase boundary reaction determines (Kingery, 1973) the nucleation process as well as the crystal growth and the size of crystals that can be grown is limited by the particle size of material. The overall reaction rate is determined largely by the nucleation rate, which is proportional to the volume of matrix material available. Therefore, the rate of reaction as a function of time is proportional to the remaining amount of material.

This thesis is applied to the 4 different samples which were provided from Kütahya Magnesite Refractory Factory. In this study, magnesite samples calcined at different temperatures (500, 550, 600, 650, 700) ensuring that the reaction did not go beyond the magnesite decomposition stage. The decomposition kinetics of magnesite has been investigated using thermal analysis.

The experimental set up used in the calcination studies consists of perpendicular furnace. A bed of particles in the basket was the experimental specimen. The sample kept inside a Ni-Cr basket with a closed bottom was connected to a hook of a single pan balance by means of a Ni-Cr wire.

At the experimental temperatures (500-700 °C) the known weight of sample was introduced into the reactor and maintained at a fixed temperature. The progress of the reaction was written by weight loss measurements with respect to time until there was no further loss in weight of the sample. The degree of decomposition was obtained as

$$\% \alpha = \frac{\text{Wt. loss due to CO}_2 \text{ removal at any instant}}{\text{Total CO}_2 \text{ of magnesite sample}} 100 \quad (1.1)$$

From the (1.2) equation (k) value was calculated.

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = k.t \quad (1.2)$$

Arrhenius diagrams were formed with these (k) values which were determined. From the slope of Arrhenius diagrams activation energies of 4 samples were calculated.

$$\text{slope} = -\frac{E}{R} \quad (1.3)$$

At the end of the experiments the results are;

The calcination activation energy of 4 different magnesite ores had been changed in a narrow values as 140-152 kJ.

The calcination activation energy was increased with relative density.

The magnesite ores which were not calcined had a layer microstructure .These microstructure were destroyed with calcination.

The magnesite ores which have big crystal microstructure, had high activation energy. Therefore, the calcination of these magnesite ores occurs harder than the small crystal microstructures.

The content of SiO_2 could decrease calcination activation energy of ores.

As a result, density, crystal microstructure and the content of SiO_2 could effect the calcination activation energy of magnesite ores.

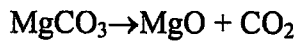


1. GİRİŞ ve AMAÇ

Magnezyum gerek metal olarak ve gerekse bileşik halinde bgnk teknolojinin önemli bir hammaddesidir. En geniş magnezyum tüketimi magnezyum bileşikleri yani; MgO, MgCO₃, MgCl₂, MgSO₄ şeklinde gerçekleşmektedir. Bu kullanımın başında, toplam tüketimin % 80' ini kapsayan ve magnezya adı verilen MgO bulunmaktadır. MgO, yüksek ergime noktası nedeniyle refrakter malzeme endüstrisinin en önemli hammaddelerinden biri durumundadır. İşte bu magnezyanın ve hatta diğerk magnezyum bileşiklerinin en önemli kaynağı magnezittir [1].

Türkiye magnezit cevherleri açısından oldukça büyük ve ekonomik değeri yüksek rezerve sahiptir. 155 milyon ton ile dünya rezervi içersindeki payı % 0,02 civarındadır. İhraç edilen magnezit türleri arasında sinter magnezit (dead burned) n sırada yer almakta, daha sonra kostik kalsine magnezit ve doğal magnezit gelmektedir [2].

Magnezitin formülü MgCO₃ dır ve teorik olarak bileşiminde % 52,3 CO₂, % 47,7 MgO bulunmaktadır. 700 °C' nin üstündeki sıcaklıklarda kalsinasyon sonucu



şeklinde tepkime vermektedir. Kriptokristalin (jel veya amorf halde) ve kristalin olmak üzere iki şekilde teşekkül eder [2]. Magnezit endüstride, kalsine ve / veya sinter magnezite dönüştürülerek kullanılmaktadır. Bu açıdan kalsinasyon reaksiyon epkimesi önemlidir.

Bu alışmada Kütahya Magnezit İşletmelerinden sağlanan 4 ayrı magnezit yatağına ait magnezit örneklerinin kalsinasyon davranışları incelenmiştir. Kalsinasyonlar 500-700 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Her bir örneğin kalsinasyon aktivasyon enerjileri belirlenmiş ve özellikleri ile ilişkileri belirlenmeye çalışılmıştır.

2. MAGNEZİT CEVHERİ, OLUŞUMU, TÜRKİYE' NİN MAGNEZİT REZERVİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

2.1. Magnezit Mineralinin Özellikleri

Magnezit minerali saf halde % 47.70 MgO ve % 52.30 CO₂ içeren bir magnezyum karbonattır (MgCO₃). Renksiz, transparant, içerdiği empürite elemanlarına bağlı olarak beyaz, gri-beyaz, sarı-kahve renklerde, genelde masif, iri taneli veya çok kompakt ve porselen görünümündedir. Sertliği 4-4.5, özgül ağırlığı 3.1 gr/cm³ dir [2].

2.2. Magnezit Yataklarının Oluşumu

Oluşum itibariyle magnezit yatakları; (a) serpantinleşmiş ultrabazik kayalar içindeki kompakt ve kriptokristalin magnezit yatakları, (b) metazomatik kalker ve dolomitler içindeki kristalin magnezit yatakları, (c) çökel formasyonlar içindeki sedimanter magnezit yatakları olmak üzere 3 ana grupta toplanabilir [3].

2.2.1. Kriptokristalin (amorf-jel) Magnezit Yatakları

Çok ince kristalli, hatta yer yer amorf olan, hemen hemen hiç demir içermeyen bu tip yataklar, çoğunlukla serpantin kayaları içinde çeşitli şekil ve boyutlarda bulunur. Serpantin kütlesini kateden filon, damar network (ağ) şeklinde olabileceği gibi serpantin kayaların üzerindeki kapalı basenler içinde tortul horizonlar şeklinde de bulunabilirler. En önemli örneklerine Yugoslavya, Yunanistan, Türkiye, Güney Afrika, Brezilya ve Hindistanda rastlanmaktadır [2-5].

2.2.2. Kristalin Magnezit Yatakları

Kristalin (veya iri kristalli) magnezit yatakları genellikle dolomit içerisinde yer alır. Magmatik ve organik faaliyetlerin yoğun olduğu bölgelerde, magmatik inkilizyon ve

beraberindeki çözeltilerin dolomite etkisi ile yataklar oluşmuştur. Dünyanın önemli kristalin magnezit yatakları; Rusya, Kuzey Kore, Avusturya, Brezilya, Çekoslovakya, Avustralya, Kanada, Nepal ve Amerikadır [2-5].

2.2.3. Sedimanter Magnezit Yatakları

Magnezyumla yer üstü sularının kapalı havzalarda toplanarak çökmesi sonucu sedimanter magnezit yatakları oluşmaktadır. Bu tip magnezit yatakları Denizli - Çardakta bulunmaktadır [3].

2.3. Magnezitin Üretimi ve Zenginleştirilmesi

Magnezit teknolojisi madensel üretimle başlamaktadır. Bu ise yatağın boyutlarına, şekline ve cevher dağılımına göre değişmektedir. En çok uygulanan yöntem açık işletmedir. Cevher çıkarıldıktan sonra bir zenginleştirme işlemine tabi tutulmaktadır.

2.3.1. Magnezit Cevherinin Zenginleştirilmesi

Magnezit cevheri, genellikle magnezite ilaveten dolomit, kalsit, serpantin, kuvarz ve sepiyolit içerir. Dünyadaki magnezit cevherlerinin zenginleştirilmesi için kurulmuş tesislerin sayısı oldukça azdır. Bu tesislerde kullanılan zenginleştirme yöntemleri, başlıca elle ayıklama, optik ayırma, ağır ortam ile ayırma, manyetik ayırma ve flotasyon yöntemleridir.

Elle ve optik cihazlarla ayırma ile zenginleştirme yönteminde, magnezit ile gang mineralleri arasındaki renk ve yapı farkından yararlanılmaktadır. Ayırma işlemi, cevher ocaktan çıkarılırken ve kırma işleminden sonra olmak üzere iki aşamada yapılır. Elle ayırma, optik ayırmaya kıyasla daha büyük boyutlu malzemelere uygulanır. Bu yöntemin dezavantajı, magnezit ile aynı renge sahip olan kuvarz ve sepiyolit' in gang kaçaklarına neden olmasıdır.

Ağır ortam ayırması ile zenginleştirme yönteminde magnezit ve gang arasındaki yoğunluk farkından yararlanılır. Ancak bu yöntem 12 mm den daha büyük tane iriliklerinde uygulanabilmektedir. Bazı magnezit cevherleri porozite ve düşük yoğunluk nedeniyle ağır ortam ayırmasına uygun değildir.

Manyetik ayırma ile zenginleştirme yöntemi özellikle içinde gang olarak demir bulunan serpantin içeren magnezitlerde uygulanmaktadır. Uygun tane iriliklerinde, serpantin ile manyetik olmayan magnezit birbirinden ayrılmaktadır [3].

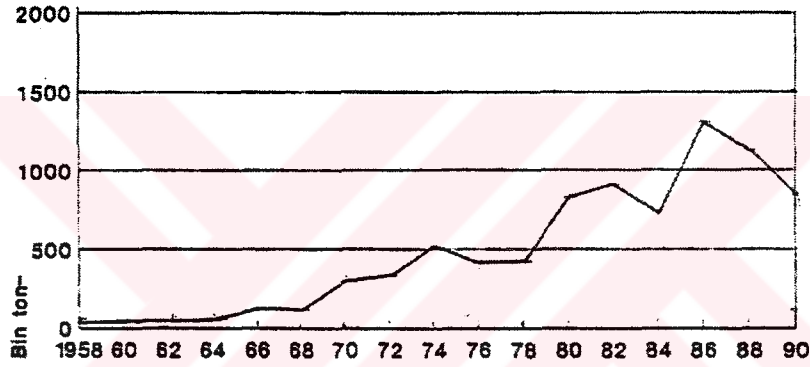
Flotasyon yoluyla zenginleştirme yönteminde, muhtelif silikatlar, diğer karbonatlar ve hidrate demir oksitlerden magnezitin ayrılmasında kollektör olarak, genellikle yağ asitleri ve sabunlar kullanılır. Flotasyon hafif alkali ortamda yapılır. Su içinde erimiş olan kalsiyumu çöktürmek için soda, kalgon kullanılır. Bastırıcı olarak sodyum sülfür, sodyum silikat ve tonik asit kullanılır. Bazı magnezit cevherlerinin zenginleştirilmesinde ağır ortam ve flotasyon birlikte uygulanmaktadır. Avusturyada halen uygulanmaktadır. Bu işlem iki kademedede yapılmaktadır. Birinci kademedede silikatlar yüzdürülmekte, ikinci kademedede dolomit ve kalsit için bastırıcı kullanılarak magnezit yüzdürülmektedir [6].

2.4 Türkiye'nin Önemli Magnezit Rezervleri

Cevherin kalitesi ve niteliği oluşum şartlarına bağlıdır. Magnezit üretiminde, yüksek oranda SiO_2 ve CaO ' in varlığı problem yaratmaktadır. Bu maddelerin yüksek oranda bulunması cevherin kalitesini düşürmektedir. Genel olarak damar şeklindeki bir yatakta, damarın kalınlaşması kalitenin yükselmesine bir işaret olarak kabul edilmektedir. Ayrıca derinlere doğru inildikçe kalitenin arttığı sık sık gözlenen bir gerçektir [3].

12.3 milyar ton olarak tesbit edilen dünya magnezit rezervi içerisinde Türkiye 155 milyon ton rezervi ile % 0.02' lik bir paya sahiptir. Ultrabazik kökenli kayaçlar, uygun ortam ve uygun tektonik hareketler geçirmesi ile önemli kriptokristalin magnezit yataklarının oluşabilmesine imkan verebilmektedir. Bu tür ultrabazik kayaçlar Türkiye' de oldukça fazla bir yer işgal etmektedir. Türkiye' nin yüzölçümünün yaklaşık % 85' i yeşil sahralar adı verilen ultrabazik kayaçlarla kaplıdır. Bunun tabii sonucu olarak da önemli magnezit yataklarına sahiptir. Bunun yanı sıra, sedimanter oluşum şekillerine de rastlanmaktadır. Türkiye magnezit yataklarının en önemlileri Eskişehir, Balıkesir, Bursa-Bilecik, Ayaş-Polatlı, Kütahya arasında kalan bölgede bulunmaktadır. Ayrıca, Erzincan'ın kuzey batısında, Fethiye, Göcek yakınında, Afyonun doğusunda ve Konya' da teşekküller mevcuttur [1].

Denizli ilinde yer alan sedimanter yataklarda magnezit tortul kayalar içerisinde yerleşmiş olup kalınlıkları üç metreye yaklaşan üç tabakadan oluşmaktadır. İçerisinde sepiyolit (lüle taşı) $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oluşumun da yer aldığı cevherde nispeten yüksek oranda SiO_2 ve CaO bulunmaktadır. Türkiye'nin diğer magnezit yatakları kriptokristalin yapıdadır. Oluşumlar serpantinleşmiş ultrabazik kayalarda çatlak fay ve stokverk dolgusu şeklinde yer almakta, cevher kalitesi ve niteliği oluşum koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Kriptokristalin tipi yatakların tüm özelliklerini içeren bu oluşumlarda Fe-Oksitler, SiO_2 ve CaO oranı yerel olarak değişmektedir. Türkiye kriptokristalin magnezit rezervleri %40' ı Konya'da olmak üzere Kütahya ve Eskişehir yöresinde yer almaktadır [7]. Türkiye magnezit cevher üretimi şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1. Türkiye Magnezit Cevheri Üretimi [2].

Üretilen magnezit cevheri yurtiçi talebini karşılamakta ve 150-200 bin ton kadarı ihraç edilmektedir. İhraç edilen magnezit ürünleri içinde sinter magnezit (dead burned) önde gelmekte, bunu kalsine magnezit ve doğal magnezit cevheri takip etmektedir. İhracat yapılan ülkeler arasında Avusturya, Yunanistan, Almanya, Rusya, Fransa, Hollanda ve İngiltere yer almaktadır [1,7]. Türkiye'de magnezit cevheri işleyen kuruluşlar Tablo 2.1'de görülmektedir. Tablo 2.2'de de Türkiye'nin bilinen magnezit rezervleri, 7. Beş Yıllık kalkınma planı magnezit özel ihtisas komisyon raporu, M.T.A Enstitüsü, Comag, Konya Krom Magnezit ve Kümaş işletmelerinin bilgileri esas alınarak gösterilmiştir [3]. Tablo 2.3' de Türkiye magnezit rezervinin illere göre dağılımı ve Tablo 2.4' de ise dünya magnezit rezervinin ülkelere göre dağılımı görülmektedir.

Tablo 2.1. Türkiye’ de magnezit cevheri işleyen kuruluşlar [2].

Firma Adı	Yeri	Kapasite (Ton/Yıl)	Bağlı Olduğu Kuruluş
Konya Krom Magnezit Tuğla San. A.Ş.	Konya	50.000 Tuğla ve Monolitik	Çitosan
Kümaş	Kütahya	144.000 Sinter mag.	Çitosan
M.A.Ş.	Eskişehir	60.000 Sinter mag.	Çitosan
Comag	Eskişehir Tavşanlı	40 000 Kostik Kalsine mag.	Çukurova holding

Tablo 2.2. Türkiye magnezit rezervi’ nin illere göre yüzde dağılımı [3].

İli	Toplam Rezerv (ton)	Toplam içinde (%)
1. Konya	79 616 000	51.36
2. Eskişehir	30 696 000	19.80
3. Kütahya	28 825 560	18.60
4. Erzincan	9 528 600	6.15
5. Çankırı	3 473 000	2.24
6. Diğerleri	2 864 610	1.85
Toplam	155 003 770	100.00

Tablo 2.3. Türkiye magnezit rezervinin illere göre dağılımı [3].

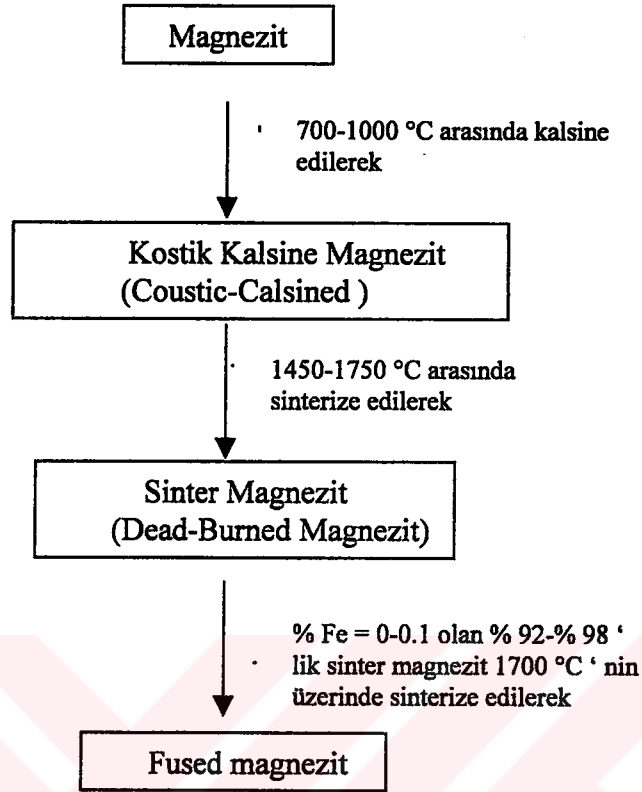
İli	Görünür Rezerv	Muhtemel Rezerv	Mümkün Rezerv	Toplam Rezerv
Ankara	57 087	18 814	15 000	90 901
Antalya		120 000		120 000
Bilecik	96 572	128 250		224 822
Burdur		85 000		85 000
Bursa	160 000	470 000		68 000
Bolu		14 000		14 000
Çankırı		3 055 220	418 000	3 473 000
Denizli		1 110 000		1 110 000
Erzincan	4 200 000	128 600	5 200 000	9 528 600
Erzurum		50 667	389 000	439 667
Eskişehir	12 487 000	18 209 000		30 696 000
Konya	16 905 000	22 850 000	39 861 000	79 616 000
Kütahya	10 154 000	8 958 560	9 713 000	28 825 560
Muğla	150 000	150 000	60 000	
Toplam	44 059 659	55 198 111	55 747 000	155 003 770

Tablo 2.4. Dünya magnezit rezervinin ülkelere göre dağılımı (milyon ton) [3].

Ülkeler	Görünür Rezerv	%	Potansiyel Rezerv
A.B.D.	10	0.4	15
Kanada	30	1.2	40
Brezilya	140	5.5	180
Avusturya	15	0.6	20
Çekoslovakya	20	0.8	30
Yunanistan	30	1.2	30
Türkiye	10	0.4	150
Yugoslavya	5	0.2	10
Afrika	5	0.2	10
Çin	750	29.3	1050
Hindistan	30	1.2	50
Kuzey Kore	450	17.6	750
Okyanusya	90	3.4	150
Diğerleri	325	12.6	340
Toplam	2560	100	3720

2.5. Magnezit Pişirilmesi ve Etkileyen Faktörler

Magnezit cevheri ($MgCO_3$) 600–700 °C' ler arasında pişirildiğinde parçalanarak ($MgO + CO_2$)'ye dönüşür. 1000 °C' nin altında oluşan MgO 'e “Kalsine Magnezit”, “Kostik Kalsine Magnezit” veya “Aktif Magnezit” adı verilir. Yaklaşık 1 mm boyutunda serbest MgO taneciklerinden oluşan kalsine magnezit 200 m²/gr gibi yüksek yüzey alanına ve kimyasal aktiviteye sahip bir malzemedir [2]. Pişirme sıcaklığının artışına bağlı olarak serbest MgO taneciklerinin aglomerasyonu ile aktif yüzey alanı küçülür ve kimyasal aktivite düşer [8]. 1400 °C' nin üzerindeki pişirme sonucu elde edilen ürüne “Sinter Magnezit”, “Deadburned Magnezit” veya “Inert Magnezit” adı verilir [4]. Yaklaşık 100-120mm boyutunda MgO (Periklas) tanelerinden oluşan sabit hacimli, düşük kimyasal aktivite ve hidratlaşmaya sahip bir malzemedir [9]. Şekil 2.2.' de genel olarak kostik kalsine magnezit, sinter magnezit oluşumunun aşamaları görülmektedir.



Şekil 2.2. Kostik kalsine magnezit, sinter magnezit ve fused magnezit oluşumunun aşamaları [3].

2.5.1. Kalsine Magnezit (aktif magnezya)

Magnezit (MgCO_3) 700-1000 °C' ler arasında pişirildiğinde, $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ reaksiyonuna uygun olarak parçalanarak kalsinasyona uğrar [10,11]. Reaksiyon ısısı 100 kJ / mol (MgCO_3)' dır [12].

Magnezit' in pişirilmesi sonucu elde edilen kalsine magnezit, % 93.5 MgO oranına sahiptir. Demir, silika, kireç gibi zararsız ve bağlayıcı olan safsızlıklar içerebilir [3].

Oluşan kalsine magnezit' in maksimum % 60 oranında poroziteye, dolayısıyla çok gevrek bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Parçalanmanın (dekompozisyon) olduğu poröz bölgelerde radyal çatlaklar gelişmeye başlar ve giderek tüm malzeme yapısına yayılır [12].

Yüzey alanı $200 \text{ m}^2 / \text{gr}$ değerine ulaşabilen bu malzeme bünyesine kolayca su ve CO_2 olarak orijinal konumu olan magnezite dönüşebilir [2].

Kalsine magnezit elde etmek için kalsinasyon fırınları kullanılır. Bu fırınları aşağıdaki şekilde sınıflandırabiliriz.

1. Dik Fırınlar
2. Yatay Eksenli Döner Fırınlar
3. Dikey Eksenli Döner Fırınlar

1. Dik Fırınlar

Bu tip fırınlar genellikle sabit temeller üzerine ısıya dayanıklı refrakter malzemelerden inşaa edilerek ham magnezitlerin kalsine edilmesinde kullanılan sabit fırınlardır. Bu fırınların inşaa edilmesinde kullanılan refrakter malzemeler genellikle $1500-2000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye dayanıklıdır. Dik fırınların ısı enerjisi katı yakıtlarından (odun, kömür), petrol esaslı sıvı yakıtlardan (fuel-oil) ya da petrol esaslı gaz yakıtlardan (hidrokarbon bileşimli bütan, propan, propilen) elde edilmektedir. Çevre şartları ve verimlilik gözönüne alındığından petrol esaslı gaz yakıtlar bu tip fırınların ısı enerjisinin elde edilmesinde daha çok tercih edilmektedir.

Çeşitli yakıtlardan elde edilen ısı enerjisi dik fırınların yanma odaları kanalıyla magnezit cevherinin kalsine olmasını sağlar. Yanma odalarında 2-4 saatlik zaman aralığında magnezit cevheri $700-1000 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında kalsine edilerek CO_2 gazı uçurulur ve deşarj kapaklarından kalsine edilmiş magnezite alınır [13].

2. Yatay Eksenli Döner Fırınlar

Yatay eksenli fırınlar muntazam ısı rejimi sağlamasına rağmen belirli tane boyutunda malzeme gerektirirler. Bu tip fırınlarda genellikle 1-5 mm ve 5-12 mm tane boyutuna sahip malzemelerin kalsinasyonu gerçekleştirilir. Enerji temini için fuel-oil ve petrol esaslı gaz yakıtlar kullanılır. Döner fırın $\% 3,5$ derecelik bir eğim açısına sahiptir. Döner fırınlara kalsinasyon şartlarına göre değişik dönme hızları uygulanır. Dönme hızı tamamen kapasite, tane boyutu ve malzemelerin kalsinasyon süresinin fonksiyonu olarak değişir. Genellikle kostik kalsine fırınlar 0,8 ile 1,5 devir / dakika

arasındaki hızlar ile döndürülürler. Fırınları iç çeperinde refrakter malzemeler olarak krom-magnezit, sinter magnezit ve şamot tuğlaları kullanılır.

Yatay eksenli döner fırınlara gerekli tane boyutunda hazırlanan cevher lastik konveyörler ile taşınır. Fırın % 3,5 eğimi ve dönmesi ile birlikte cevher ilerler. İlerleme sırasında cevher kalsine olur. Kalsine olan cevher soğutucu tamburlara gelir. İstenilen sıcaklığa kadar soğutulan cevher daha sonra ambalaj bölümüne aktararak arzu edilen spesifikasyonlara göre sınıflandırılarak ambalajlanır [13].

3. Dik Eksenli Döner Fırınlara

Bu tip fırınlarda genellikle kireçtaşı kalsinasyonu gerçekleştirilir. Ancak son yıllarda magnezit cevheri kalsinasyonunda kullanılmaya başlanmıştır. Bu fırınlar da, yatay eksenli döner fırınların refrakter özelliklerine uygun olarak yapılmıştır. Ancak bu fırınlar dik eksenli bir mil etrafında dönmek suretiyle kalsinasyon işlemini gerçekleştirmektedir. Yatay eksenli döner fırında olduğu gibi yine soğutma bölümlerine sahiptir [13].

2.5.2. Sinter Magnezit

Magnezit cevherinin 1400 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda pişirilmesi sonucu oluşan ürüne sinter magnezit adı verilir. Sinter magnezit sert, granüle, havada dengeli, yoğun, çakmaktaşı görünümünde olan kübik periklas yapısında, bazik refrakter hammaddesidir. Sintere, suni periklas veya magnezit klinkeri de denir. Yapısı nadir doğal MgO minerali olan periklasa çok benzer [3].

Sinter magnezit, 1400-1500 °C’lerde görülen yeniden kristalleşme sonucu oluşan 0.1-0.35 µm tane boyutundaki ince periklas kübik kristallerinin irileşip, 50-100 µm gibi büyük boyutlara ulaşması ile tüm yapıya hakim olması sonucu elde edilir [10,15]. Özgül ağırlığı 3.54-3.60 gr / cm³ dür.

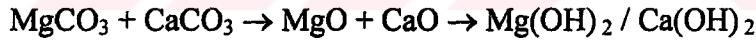
Sinterlenme hızı, sıcaklığa, sinterlenme ortamına, malzemenin tane boyut dağılımına ve malzemenin içerdiği empürite oksitlerine bağlı olarak değişir. Esas olarak % 92–98 MgO (periklas)’ den oluşan sinter magnezit, bünyesinde değişik oranlarda SiO₂, CaO, Fe₂O₃, ve Al₂O₃ bulundurmaz. Sinterlenme genellikle – 30 mm parçalara 1650 °C’ nin üzerinde uygulanır [8,16].

Sinterleme işlemi mikroyapı ve tane boyutu ilişkisi göz önüne alınarak üç aşamada gerçekleşir. İlk aşamada 0.1-0.35 µm periklas başlangıç tane boyutunda değişme olmamasına karşın, porlar şekil değişikliğine uğrayarak boyutları küçülür ve yuvarlak şekil alırlar. Yoğunluğun 0.7-0.8 olduğu ara aşamada tane büyümesi yavaş gelişir, porların bir kısmı kaybolurken diğerleri biraraya gelerek büyürler. Son aşamada ise ani tane büyümesi oluşup, porlar bölünerek büyük boyutlu ve izole halde malzeme mikro yapısında yer alırken, yoğunluk artar [2,17].

Sıcağa maruz bırakılma ne kadar fazla olursa periklas kristallerin tane iriliği o kadar büyümekte ve dolayısıyla yoğunluğu artarak asitlere ve rutubete dayanıklı hale gelmektedir [3].

2.5.3. Deniz Suyundan Magnezit

Tabii sinter magnezit üretimi mümkün olduğu gibi deniz, acıgöl suları ile bazı tuz yataklarında bulunan magnezyum bileşiklerinden de sinter magnezit üretimi mümkün olduğu için sinter magnezitler tabii ve sentetik olarak ikiye ayrılmaktadır. Sentetik sinter magnezit, yaygın olarak ve büyük miktarda deniz suyundan üretilmektedir. Bu amaçla ön işleminden geçirilen deniz suyu özel reaksiyon tanklarında çok iyi kalite kireç veya kalsine dolomit ile reaksiyona sokulur.



Yukarıdaki reaksiyonlar ile özel çöktürme tanklarında çökmüş olan Mg(OH)_2 yıkanır ve filtre edilir. Bu şekilde elde edilen pasta doğrudan doğruya sinterleştirilebildiği gibi, önce bir ön kalsinasyon işlemine tabi tutulup daha sonra sinterlemeyede tabi tutulabilmektedir. Ön kalsinasyon sıcaklığının seçiminde elde edilecek kalsine magnezitin yoğunluğuna bakılır. Maksimum yoğunluğu veren kalsinasyon sıcaklığı kullanılır. ($\approx 900^\circ\text{C}$)

Deniz suyu sinter magnezit içerisinde gerek deniz suyundan, gerekse uygulanan proses gereği kullanılan kireç veya dolomitten gelen safsızlıklar bulunmaktadır. Bunlar içinde deniz suyundan ileri gelen boron (B_2O_3) ayrı bir önem taşımakta ve

mutlaka belli bir miktardan az olması gerekmektedir. Çünkü boron magnezitin refrakterliğine en zararlı etkiyi yapan maddedir [18].

2.5.4. Ergimiş Magnezit Üretimi

Ergimiş (fused) magnezit, sinter magnezit' in 1700 °C üzerinde tekrar ısıtılma işlemiyle elde edilen bir üründür. Burada genelde elektrik enerjisi kullanılmaktadır. Bu ürün, diğer magnezit türlerine göre daha fazla reaktiviteye ve daha fazla yoğunluğa sahiptir. Dolayısıyla özgül porozitesi düşüktür [2].

Fused magnezit' in mukavemeti, aşınma direnci ve kimyasal stabilitesi sinter magnezitten çok üstündür [3].

Tablo 2.5' de Türkiye' deki kriptokristalin magnezit yataklarından üretilen ham cevher, kostik kalsine magnezit ve sinter magnezit' in kimyasal analizlerinin alt ve üst sınır değerleri görülmektedir. Bu oranları aşan birçok magnezit yatakları mevcut olup, malzeme teknolojisindeki gelişmeler, cevher içerisindeki empürilerin çok daha düşük oranlarda olmasını istemesinden dolayı işletilememektedir [3].

Tablo 2.5. Ham magnezit (H.M.), Kostik Kalsine Magnezit (K.K.M.), Sinter Magnezit (S.M.), Fused Magnezit (F.M.), Deniz Suyu Sinter Magneziti' nin (D.S.S.M.) spesifikasyonları [3].

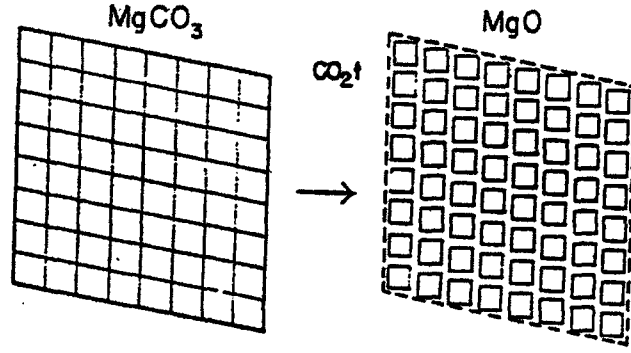
İÇERİK	H.M. (%)	K.K.M. (%) 900 - 1100 °C	S.M. (%) > 1400 °C	F.M. (%) > 1700 °C	D.S.S.M. (%)
MgO	45.0 - 46.6	82.0 - 93.5	93.0 - 96.0	96.0 - 99.9	96.0 - 99.0
CaO	0.40 - 1.20	2.00 - 2.50	1.50 - 3.50	0.05 - 1.50	0.70 - 2.30
SiO ₂	0.40 - 4.00	2.50 - 9.00	1.20 - 2.50	0.05 - 0.50	0.10 - 0.70
Fe ₂ O ₃	0.03 - 1.00	0.10 - 0.60	0.30 - 0.50	0.04 - 0.12	0.10 - 0.20
Al ₂ O ₃	0.20 - 1.00		0.10 - 0.50		0.10 - 0.30
Ateş kaybı	48.5 - 51.5				
CaO / SiO ₂	0.30 - 1.00	0.30 - 0.80	1.00 - 2.00	1.00 - 3.00	1.00 - 7.00
yoğ. g / cm ³	2.90 - 3.00		3.30 - 3.40	3.50 - 3.60	3.30 - 3.40

3. KALSİNASYON KİNETİĞİ

3.1.Karbonatların Kalsinasyonu'na Etki Eden Faktörler

Magnezit in kalsinasyonu hakkında birçok araştırmacı çeşitli yorumlar yapmış ve sonuçlar çıkarmışlardır. Bunlardan bazılarını belirtirsek; Cremere ve Gatt (1949) Clausius Clapeyron eşitliğine dayanarak $PCO_2=1$ atmosfer için magnezitin kalsinasyon (dekompozisyon) sıcaklığının $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ olması gerektiğini hesaplamışlardır. Fakat pratikte bu basınçta kalsinasyon sadece $400-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleştiğini saptamışlardır. Stone (1954), kalsinasyonun başlangıç sıcaklığını belirlemek için $1,315.10^{-5}$ atmosferden 6 atmosfere kadar geniş bir aralıkta CO_2 basınçları kullanmıştır. Kalsinasyon $1,315.10^{-5}$ atmosfer basınçta yaklaşık olarak $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de, 1 atmosfer CO_2 basıncında $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de ve 6 atmosfer basınçta $621\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de başlamıştır. Kubaszdzislav (1967) hava ortamında olan kalsinasyonun $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de başlayıp $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de tamamlandığını göstermiştir. CO_2 atmosferinde $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de başlayıp $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de tamamlanmaktadır. Schwob's (1950)' un bulduğu sonuçlar Stone (1954)' unkilerle benzerlik göstermektedir ve kalsinasyonun kesin bir şekilde 500°C ' de başladığını açıklamaktadır [19].

$25-450\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında; $MgCO_3$ 'ün hacmi sabit kalmak koşulu ile nem ve az miktarda CO_2 kaybına uğradığı ve pseudomorf MgO olduğu saptanmıştır. Şekil 3.1'de $MgCO_3$ yapısındaki değişim şematik olarak gösterilmektedir [2].



Şekil 3.1. Düşük kalsinasyon sonucu MgCO_3 ' den oluşan psedomorf MgO ' in kristal düzlemlerinin şematik diyagramı [2].

450-600 °C sıcaklık aralığında; magnezit tanelerinin CO_2 çıkışına bağlı olarak parçalandığı, 500°C'de $\approx 1\text{mm}$ boyutunda MgO taneciklerinin MgCO_3 ile karışık halde yapıda yer aldığı tespit edilmiştir. CO_2 çıkışına bağlı olarak artan MgO taneleri arasında kalan oldukça büyük boşluğa (porözite) rağmen, malzemenin boyutları değişmez. CO_2 çıkışına bağlı olarak artan aktif yüzey alanına sahip tüysü görünümlü poröz düzlemler malzemenin bünyesine tekrar CO_2 ve nem alabilme özelliğini (absorpsiyon) artırır [10].

600-750 °C sıcaklık aralığında; 650 °C' de CO_2 difüzyonunun artışına bağlı olarak porozite hızla artar ve bu gelişme 750 °C' ye kadar sürer. 700 °C'de çok küçük oranda MgCO_3 varlığına karşılık, malzemenin oldukça büyük miktarının MgO 'e dönüştüğü tespit edilmiştir. 730 °C' de kalsine edilen magnezit yüzey alanı $58.3 \text{ m}^2/\text{gr}$ a ulaşabilmekte, dolayısı ile yüksek iç yüzey enerjisine ve absorplama gücüne sahip olmaktadır [12,20].

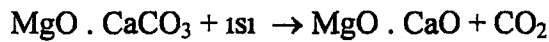
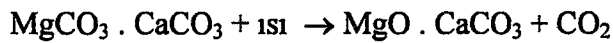
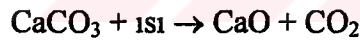
750-1050 °C sıcaklık aralığında; 800 °C' de MgO tanelerinin adhezyona uğraması ile agregasyonun hızla ilerlediği, porozitenin düştüğü görülür. 850 °C'de yeniden kristalleşme sonucu ilk kübik periklas kristalleri belirir, 900 °C'de bu gelişme devam eder ve periklas tanelerinin boyutu $0.1-0.35\mu\text{m}$ 'e ulaşır. 1050 °C' de çok sayıda belirgin kübik kristallerinin yapıda yer aldığı tespit edilmiştir [2].

1050 °C ve üzerindeki sıcaklık aralığında; kalsinasyon 1100-1200 °C gibi yüksek sıcaklıklarda yapıldığında fiziksel ve kimyasal olarak oldukça kararlı bir ürün olan inert magnezya elde edilir. Bu aşamada yeniden kristalleşme sonucu oluşan küçük

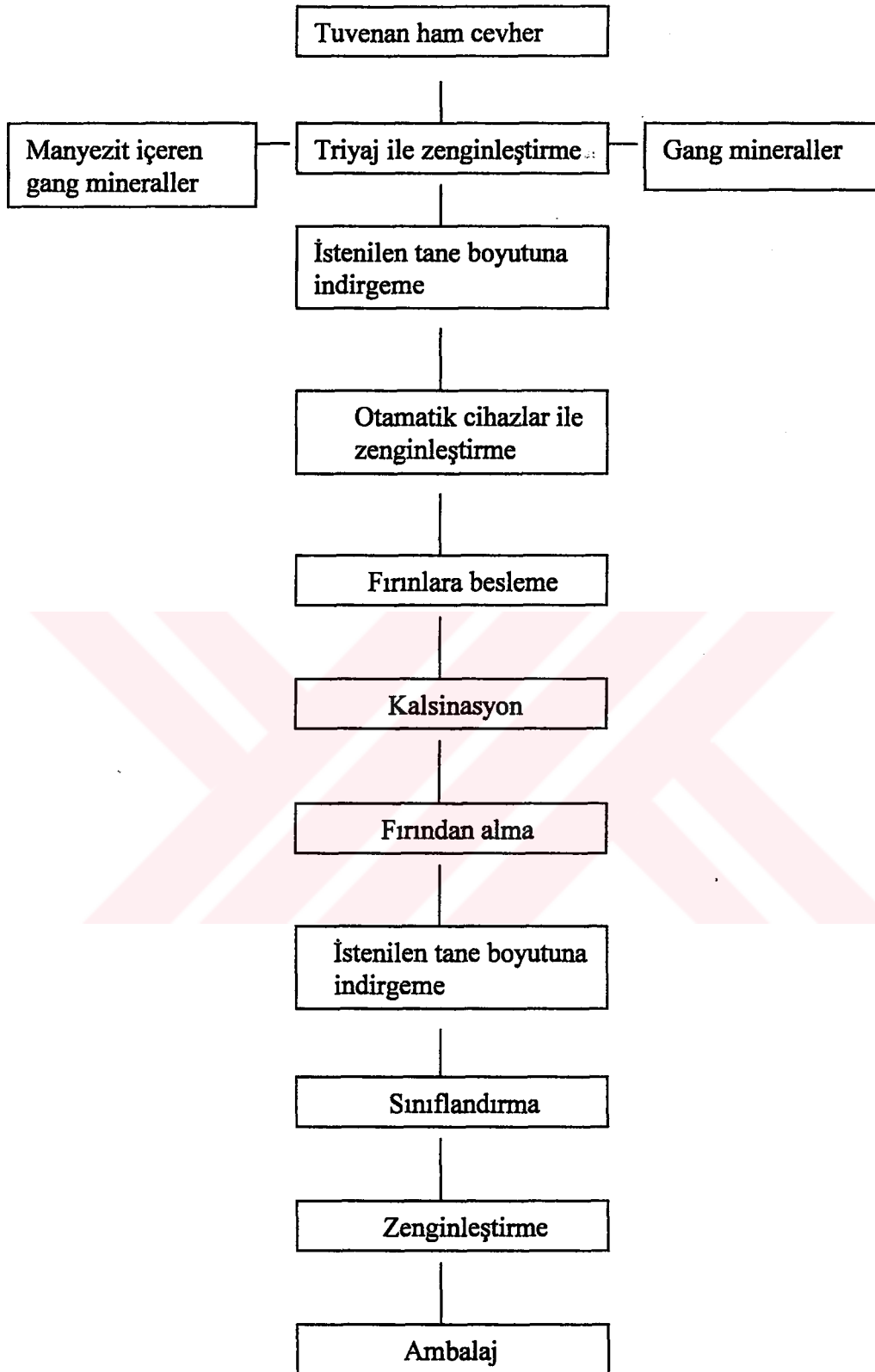
periklas kristalleri ve tane büyümesi kolayca izlenebilir [2,9,21]. Şekil 3.2' de magnezit cevherinin akış diyagramı görülmektedir.

Kireçtaşı ve dolomit ısı etkisiyle hızla kalsine olmakta ve ayrışma sıcaklığı ortamdaki karbon dioksitin derişimi ile kısmi basıncına bağılı olarak değışmektedir. Kalsiyum karbonat' ın saf (%100) karbon dioksit atmosferinde ve atmosferik basıçtaki ayrışma sıcaklığı 898 °C olarak saptanmıştır. Akışkan yataklı yakıcıların çalışma koşullarında ise bu sıcaklık 800-900 °C aralığında değışmektedir [22].

Dolomitlerde, $MgCO_3 / CaCO_3$ oranı değıştiğı için, ayrışma sıcaklığı da buna bağılı olarak değışmektedir. Dolomitteki magnezyum karbonatın ayrışma sıcaklığı, saf magnezyum karbonatından daha yüksektir. Azbe, dolomit'in 510 °C' de bozunmaya başladığını ancak, 590 °C' ye kadar ayrışan madde miktarının ihmal edilebilecek kadar az olduğunu ve bu sıcaklığın üzerinde ayrışmanın hızlandığını saptanmıştır. Dolomitin magnezyum karbonat bileşeninin, saf karbon dioksit ortamında ve atmosferik basınçtaki ortalama ayrışma sıcaklığı 725 °C olarak saptanmıştır; kalsiyum karbonat bileşeninin ise, aynı koşullar altındaki ayrışma sıcaklığının daha yüksek olduğu bilinmektedir: yani; dolomit' in kalsinasyon tepkimesi iki aşamada gerçekleşmektedir. Kireçtaşı ve dolomit' in kalsinasyon tepkime denklemleri şunlardır [22].



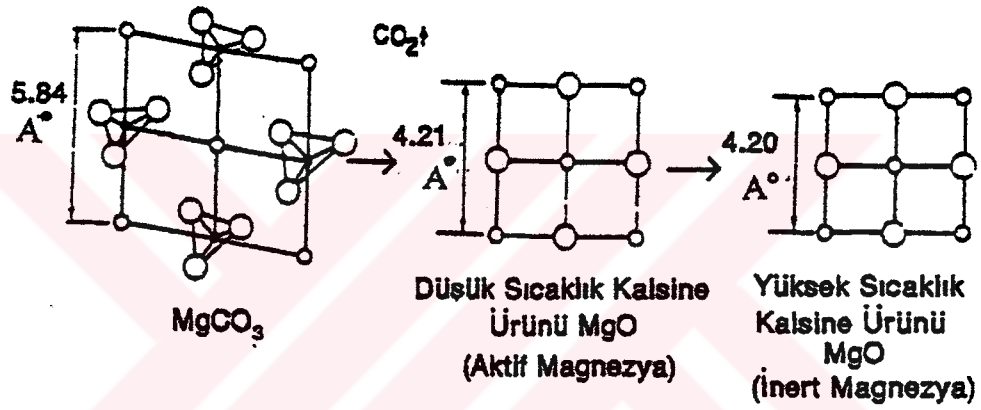
Kireçtaşı, dolomit ve magnezitin kalsinasyonu dış yüzeyden içeri doğru gerçekleşir; ancak ayrışmanın tam olabilmesi için, sıcaklığın sorbent (ısıyı alan) taneciğinin merkezini de etkilemesi gerekmektedir; bu nedenle uygulamada gereken sıcaklık, ayrışma için gerekli olan sıcaklıktan daha yüksektir [22].



Şekil 3.2. Magnezit cevherinin kalsinasyon akış diyagramı [13].

3.1.1. Kalsinasyon Sırasında Tanecik Yapısında Oluşan Değişimler

Kalsit tipi romboedral MgCO_3 ' in parçalanması ile katı ürün olarak kübik MgO oluşturmaktadır. Bu değişimle ilgili olarak değişik açıklamalar yapılmıştır. Örneğin; Dasgupta' ya göre, MgCO_3 pişirildiğinde CO_2 çıkışı ile yapıda üç boyutlu şekil değişimi olur ve CO_2 ' in yapıdan tamamen uzaklaşması ile romboedral kristal, kübik periklas kristaline dönüşür [12]. Oh' ye göre MgCO_3 ' in üç boyutlu yapısı nedeniyle, dönüşüm sonucu oluşan MgO ' in de üç eş değer değişkeni bulunmaktadır [12]. Şekil 3.3' de magnezitin kalsinasyon ürünleri şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Magnezit kalsinasyonu sonucu aktif MgO ve inert MgO oluşumu [2].

Parçalanma sırasında, reaksiyon yüzeyleri kolayca tanınabilir. Belirli sınırlı parçalanmış (dekompoze) bölgeler hızla gelişerek tüm yüzeye yayılır. Parçalanmış izole bölgelerin merkezlerinden radyal çatlaklar gelişmeye başlar. MgCO_3 ' in parçalanmasında oluşan bu çatlaklar bütünüyle reaksiyon ürünü poröz MgO yapısı içinde yer alır, reaksiyona giren katı içerisinde görülmez. Parçalanma sonucu oluşan çok küçük boyutlu MgO taneciklerinin, yüksek yüzey enerjilerini azaltmak için biraraya gelerek agrega oluşturdıkları ve bu şekilde mikro çatlakların da oluşumuna neden oldukları tespit edilmiştir [12,14]. Empüriteler ve kristal hataları da mikro çatlak oluşumu için çekirdek oluşturmakta çok büyük önem taşımaktadır [14].

Kireçtaşı ve dolomitin kalsinasyonu sırasında, ayrışma sıcaklığına ulaşıncaya kadar tanecik yapısında bazı fiziksel değişimler meydana gelmektedir. Öncelikle sorbentin

yüzey nemi uzaklaşmakta ve sıcaklığın yükselmesiyle az miktardaki organik madde içeriği yanmaktadır. Bu nedenle, kalsinasyonun başladığı sıcaklığa ulaşılmadan önce de sorbent taneciğinin kristal kafesinde mikro gözenekler ve çatlaklar oluşabilmektedir. [22].

Hedin, farklı bileşimlerdeki kireçtaşları ve saf kalsiti ayrışma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklara ısıtırak, yapıda oluşan mikroskobik fiziksel değişimleri gözlemiştir. Kalsinasyon sıcaklığına ulaşmaya kadar verilen ısıнын, genellikle, kristal matriste bir genişlemeye neden olduğunu saptamıştır. Bu ısıнын, büyük kristalli kireçtaşlarında kristal tanelerinde kırılmaya neden olan bir gerilim oluşturduğu; bunun aksine, küçük kristallerin ısıнын oluşturduğu gerilime karşı daha dayanıklı olduğu ve kırılmadığı gözlenmiştir. Yapıda bulunan ve küçük kristalleri ayıran çok sayıdaki çatlak ve yarıkların genişleme gerilimine karşı direnç oluşturduğu saptanmıştır. Bu çatlakların, ısı etkisiyle kristallerde meydana gelen genişleme sırasında genişleme mafsalı gibi davrandığı; bu nedenle yapının bütünlüğünün bozulmadığı sonucuna varılmıştır [22].

Ayrıca, Foster, kalsinasyon öncesi ısıtma sonucu kalsiyum karbonatın yapısında termal genişlemenin meydana geldiğini ve bu genişlemeyle yapının lineer boyutlarında % 5–10 kadar bir artış olduğunu saptamıştır. Bu genişlemenin etkisiyle gözeneklilikte de bir artış meydana gelmektedir [21].

3.1.2. Tane Boyutunun Etkisi

Kalsine edilecek kireçtaşı, dolomit ve magnezitin tane boyutu, kalsinasyon koşullarını etkileyen en önemli değişkenlerden biridir. Ayrışma, taneciğın yüzeyinden merkezine doğru ilerlediğı için, büyük çaplı tanelerin tamamen ayrışması çok zordur ve fazla zaman gerektirmektedir. Büyük tanelerde, tanecik içinde oluşan karbon dioksit gazının açığa çıkmak için geçeceği yol uzadığı için, gazın çıkabilmesi için gerekli basınca oldukça yüksek sıcaklıklarda ulaşılabilir. Kalsinasyonun yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi ise tanecik yüzeyinde sinterleşmenin başlamasına neden olmaktadır. Olumsuz ayrışma koşullarında, tanecik yüzeyinde sinterleşme ve / veya tekrar karbonatlaşma olabilmekte; tanecik merkezinde ise ayrışmamış karbonat çekirdeğı kalabilmektedir. Bu koşullar altında, yoğunluğu fazla, aktifliğı ve yüzey alanı düşük bir yapı oluşmaktadır [22].

Karbon dioksitin açığa çıkmak için geçeceği yol kısa olduğundan küçük tanecikler, büyük taneciklerden daha düşük sıcaklıklarda ve daha hızlı kalsine olma eğilimindedir. Tane boyutunun küçük olmasının diğer bir sonucu da yüzey alanının artması ve ısı transferinin daha iyi gerçekleşmesidir [22].

Tanecik çap dağılımı geniş aralıklarda değişen bir karışımın kalsine edilmesi istendiğinde, uygun kalsinasyon sıcaklığını belirlemek zordur; çünkü, küçük taneciklerin tamamen kalsine olduğu sıcaklık aralığında büyük tanecikler kalsine olmaz; büyük taneciklerin tamamen kalsine olduğu sıcaklık aralığında ise küçük tanecikler sinterleşme eğilimi göstermektedir. Sabit bir sıcaklıktaki kalsinasyon hızı, tanecik çapı ile ters orantılı olmakta; yani, tanecik çapı küçüldükçe kalsinasyon hızı artmaktadır [22].

3.1.3. Sıcaklık ve Sürenin Etkisi

Sorbentin özellikleri ne olursa olsun, kalsinasyon sıcaklığının yüksek olması ve kalsinasyon süresinin uzun tutulması, aşırı sinterlenmiş bir yapı oluşumuna neden olmaktadır. Yoğunluğu ve büzülme oranının yüksek olmasından ötürü bu yapının gözenekliliği ve kimyasal aktifliği düşüktür [22].

Eğer kalsinasyon en düşük ayrışma sıcaklığında gerçekleştirilirse, tepkimenin başlaması gecikebilir; tepkime ancak, ayrışma sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta çalışıldığı zaman hızla gerçekleşmektedir. Sıcaklık artışının etkisi sürenin uzatılmasının etkisinden fazladır [22].

Kireçtaşı şiddetli kalsinasyon koşullarında (yüksek sıcaklık ve uzun süre) kalsine edilirse, sinterleşme başlar; kireçtaşı aşırı yanmış hale gelir ve başlangıç boyutunun % 25-50' si oranında büzülür. Bu büzülmenin sonucunda gözenek ve çatlaklar kapanmakta ve kireçtaşının yoğunluğu artmaktadır. Murray, 954–1373 °C aralığında seçtiği dört farklı sıcaklıkta, kalsiyum içeriği yüksek 43 kireçtaşını kalsine ederek, büzülme oranlarını saptamıştır. Bu amaçla, kireçtaşlarını bir elektrik fırınında kızdırma kaybı sonucunda ulaşması gereken ağırlıklarına düşünceye kadar kalsine etmiştir. Büzülme oranının, kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla arttığı; ancak, bu artışın örnekten örneğe değiştiği saptanmıştır. Kristal boyutu ile büzülme arasında

kısmi bir ilişki olabileceği; çoğunlukla iri kristallilerin en yüksek; küçük ve orta kristallere sahip olanların ise en düşük büzülme oranı gösterdiği gözlenmiştir [22].

Hedin, yoğunluk ve büzülme oranındaki artışı, kalsiyum oksit molekül kristallerinin birbirine yapışarak daha büyük kristaller oluşturmaya bağlamıştır. Kalsiyum karbonat kristallerinin ayrışması sonucunda, önce çok düzensiz oksit kristalleri oluşmaktadır; ancak kalsinasyon süresi veya sıcaklığın artırılması, düzgün bir oksit – kafes yapısının oluşmasına neden olmakta ve kristaller büyümektedir [22].

3.1.4. Ağırlık Kaybı ve Gözeneklilik

Saf magnezyum karbonat kalsinasyon sonucu ağırlığının % 52.2' sini, kireçtaşı % 44' ünü kaybetmekte ve taneciğin dış şekli önemli ölçüde değişmediğinden gözenekliliği artmaktadır. Dolomitteki karbonat miktarı genellikle daha fazla olduğundan, oluşan kütle kaybı da daha fazla olmaktadır.

Kalsinasyon sırasında karbon dioksit gazının çıkışıyla oluşan gözenekler makro ve mikro gözenekler halinde olmaktadır. Mikro gözeneklerin fazla olması sorbent taneciğinin yüzey alanını önemli ölçüde arttırmaktadır. Gözeneklilik ve gözenek çap dağılımı kimyasal aktifliğin en önemli göstergeleridir [22].

3.1.5. Empüritelerin Etkisi

Magnezit kalsinasyonunda MgO tanelerinin büyüme hızı, MgO kristal konsantrasyonuna ve empürite atomlarına önemli ölçüde bağlıdır [15]. Doğal magnezit dekompozisyonu (parçalanma), saf magnezite göre daha yüksek sıcaklıklarda, örneğin 650°C' de başlar. Yeniden kristalleşme olayı gecikir ve ilk periklas kristallerinin tespiti 1000 °C' den önce pek mümkün olmaz. Buna neden doğal magnezitin empürite olarak içerdiği Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO ve SiO₂ gibi oksitlerin varlığı gösterilmektedir [10]. Silika, alümina ve demir gibi safsızlıklar yüksek sıcaklıklarda, kalsiyum oksit ile birleşme eğilimi göstererek silikatları, alüminatları ve ferritleri oluşturmaktadır [23].

Ateşe dayanıklı malzeme imaline elverişli magnezitin saflık derecesi konusunda çeşitli kesin rakamlar vermemekle beraber, kalsiyum, silisyum ve alüminyum

içeriğinin mümkün mertebe az ve demir oksit miktarının kalsine magnezitte % 4-8 oranında olması üzerinde fikir birliğindedirler [23].

3.2.Kalsinasyon Kinetiği

Katı maddelerin sıcaklığa bağlı parçalanması (kalsinasyon, dekompozisyon) Şekil 3.4’de de gösterildiği gibi üç adımda meydana gelir.

1- Çekirdeklenme aşaması veya başlangıç periyodu: Bu aşama kristal kafesindeki hatalarla etkilenir.

2- Reaksiyon ara yüzeyinin oluşumu ve büyümesi: Çekirdeklerin oluşumundan sonra, reaksiyon genellikle önemli hızlara ulaşır. Bu aşama hızlanma periyodu olarak bilinir.

3- Reaksiyon arayüzeyinin ilerlemesi: Reaksiyon arayüzeyinin maksimuma ulaşmasıyla reaksiyon hızlanır ve sonra reaksiyon arayüzeyinin küçülmesiyle reaksiyon yavaşlar ve orjinal faz gözden kaybolur. Küresel biçimli bir maddenin çekirdeklenerek dekompozisyonu sırasında reaksiyon ara yüzeyinin değişimi ve dekompozisyonun tamamlanma oranı ve bunlara bağlı olarak dekompozisyon hızının değişimi şematik olarak Şekil 3.4’de, yine reaksiyon arayüzeyinin ve dekompozisyonun tamamlanma oranının (α) değişimi şematik olarak Şekil 3.5’de gösterilmiştir [24].

Bu adımların her biri kinetik kurallara bağlıdır. Kinetik kurallar, geniş aralıkta bir maddeden diğerine önemli oranlarda değişirler. Bazı durumlarda dekompoze olan katı maddenin tane boyutuna bağlıdır. Küçük parçacıklar için başlama periyodu zor gözlemlenir ve çekirdekleşme başlar başlamaz dekompozisyon ilerler ve kısa sürede tamamlanır.

Bir kere ürün oluşup reaksiyon arayüzeyi ortaya çıktığında, reaksiyon, bu katı reaksiyon ürününün tabakası içinden yürür. Özel mekanizmalar, bu ürün tabakanın özelliklerine ve koşullarına bağlıdır. Pratik olarak bilinir ki, katı ürün poröz olduğu zaman, yayınma; kinetiğin mekanizmasında etkili olmaz. Bu nedenle, küresel

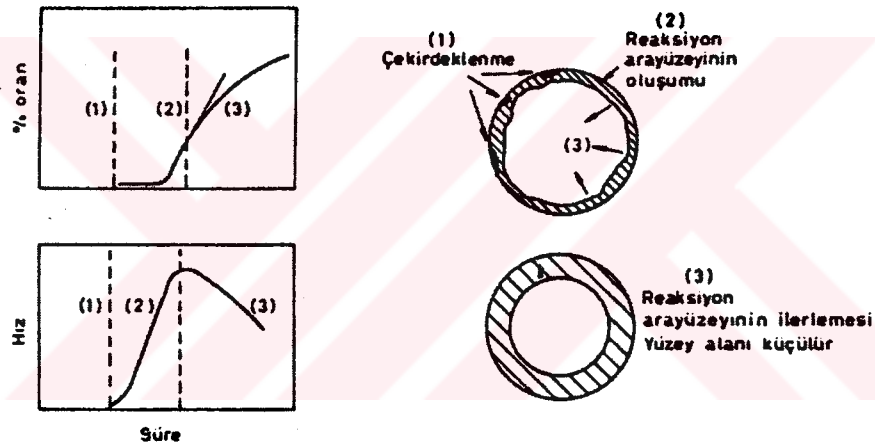
geometriye sahip katı maddenin dekompozisyon hızı; yüzey alanının değişme hızına orantılıdır. Genel eşitlik;

$$\frac{dW}{dt} = k' \cdot A = k'' W^{2/3} \quad (3.1)$$

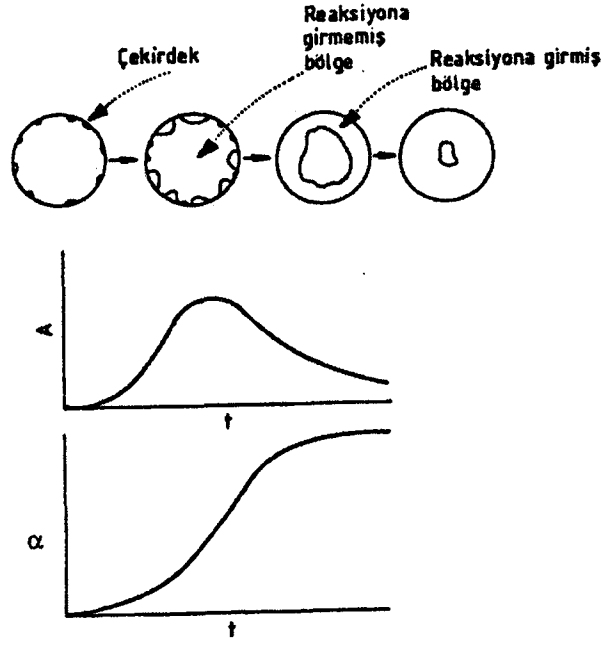
şeklindedir ve eşitliğin reaksiyonun gerçekleşme oranı terimiyle, ifadesinin

$$1-(1-R)^{1/3} = k..t \quad (3.2)$$

şeklinde oluşturulması uygundur.



Şekil 3.4. Katı maddenin sıcaklığa bağlı dekompozisyonunda sürecin yürümesi ve dekompozisyon oranı ve hızının değişimi [24].



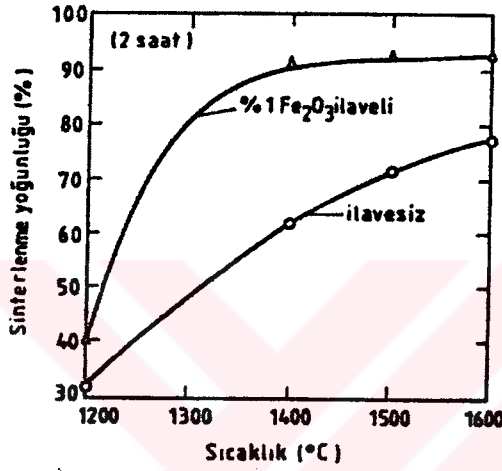
Şekil 3.5. Küresel biçimli bir maddenin çekirdeklenerek dekompozisyonu sırasında reaksiyon arayüzeyinin ve arayüzeye bağlı olarak dekompozisyon oranının (α) değişimi [24].

Tablo 3.1' de kinetik kuralına uyan dekompozisyon reaksiyonları ve çeşitli çalışmalarla belirlenmiş aktivasyon enerjileri verilmiştir.

Tablo 3.1. $1-(1-R)^{1/3} = k.t$ kinetik kuralına uyan dekompozisyon reaksiyonları ve çeşitli çalışmalarla belirlenmiş aktivasyon enerjileri [24].

Grup	Reaksiyonlar	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Sıcaklık Aralığı (°C)
Hidrat	$K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O \rightarrow K_2CO_3 + 3/2H_2O$ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 2SiO_2 + 2H_2O$	56	600 - 730
Sülfür	$FeS_2 \rightarrow FeS + S$ (argonda pelet) (vakumda toz) $2CuS \rightarrow Cu_2S + S$	280 112 250	600 - 653 486 - 578 310 - 338
Karbonat	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ $CdCO_3 \rightarrow CdO + CO_2$ $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$ $MnCO_3 \rightarrow MnO + CO_2$ $2PbCO_3 \rightarrow PbO \cdot PbCO_3 + CO_2$	167 150 - 163 137 - 228 209 105	950 775 - 850 270 - 330 480 - 540 410 - 600 190 - 400
Sülfat	$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3SO_3$ $Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3$ $MgSO_4 \rightarrow MgO + SO_3$ $NiSO_4 \rightarrow NiO + SO_3$ (pelet)	268 83 311 255	650 - 950 700 - 850 920 - 1080 1000 - 1150

Dekompozisyon veya kalsinasyon işlemlerinde, katıdaki kristal kafes hataları çekirdeklenmeyi kolaylaştırır ve hızlandırır. Dolayısıyla dekompozisyon veya kalsinasyon işlemlerini hızlandırır. Bu amaçla, dekompozisyon veya kalsinasyon işlemi yapılacak katı maddelerin yüzeylerine kirlenmeyi sağlayan maddelerin tozları serpilir. Bu konuda bir örnek olarak, dolomitin $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$, dekompozisyon işleminde yüzeyin Fe_2O_3 ile kirletilerek aktif hale getirilmesinin etkisi Şekil 3.6'de gösterilmiştir [24].



Şekil 3.6. Dolomitin, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, dekompozisyonunda yüzeyin kirletilerek aktif hale getirilmesinin etkisi [24].

Aktif bölgelerde ürünlerin çekirdeklenmesi ve çekirdeklenmiş partiküllerin büyüme hızları yavaş olduğu zaman (hızı belirleyen adım), hız eşitliği; her aktif bölgede çekirdeklenmenin olabilirliği eşit düşünülerek çıkarılabilir. Böylece, reaksiyonun hızı, t zamanda reaksiyona giren maddenin ağırlığının oranı şeklinde ifade edilebilir. Bu şekilde,

$$-\frac{dW}{dt} = kW$$

$$-\int \frac{dW}{W} = k \int dt$$

$$-\ln \frac{W}{W_0} = k.t \quad (3.3)$$

elde edilir. Reaksiyonun tamamlanma oranı, α , terimi ile ifade etmek için,

$$\alpha = 1 - \frac{W}{W_0} \text{ ve } \frac{W}{W_0} = 1 - \alpha \text{ yazarsak}$$

$$\ln \frac{1}{1 - \alpha} = k..t \quad (3.4)$$

ifadesi elde edilir. $\ln \frac{1}{1 - \alpha}$ nin t ile değişimi doğru verir [24].

Magnezit, kireçtaşı ve dolomitin kalsinasyonunun kinetiği, yukarıdaki ifadelerden anlaşılacağı gibi termoanalitik yöntemlerle incelenmesi uygundur. En çok uygulanan yöntem, termogravimetrik (TG) analiz yöntemidir. Bu yöntem, incelenen örneğin, belirli bir ortamda, zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak ağırlığın kaydedildiği teknikleri kapsamaktadır. Yapılan çalışmaya bağlı olarak üç değişik şekilde uygulanabilmektedir.

1. Örneğin kütlesinin, sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği “izotermal termogravimetri”
2. Örneğin, artan bir seri sıcaklıktan her birinde kütlesi sabit kalana kadar ısıldığı “quasi-izotermal termogravimetri”.
3. Örneğin kütlesindeki değişimin, sıcaklığın önceden belirlenmiş bir hızla (tercihan lineer bir hızda) değiştirildiği bir ortamda kaydedildiği “dinamik termogravimetri”.

Dinamik termogravimetri, termal bozunma tepkimelerinin kinetiğini incelemek için geniş ölçüde uygulanmakta olan bir tekniktir.

Genellikle, TG eğrilerinin şeklinin tepkime kinetiğinin bir fonksiyonu olacağı; bu nedenle, kinetik değişkenlerin TG eğrilerinden hesaplanabileceği bilinmektedir. Bu amaçla geliştirilmiş olan çeşitli yöntemler Flynn ve Wall tarafından aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır:

1. Ağırlığın sıcaklıkla değişiminin doğrudan kullanıldığı “integral yöntemler”.
2. Ağırlık değişim hızının kullanıldığı “diferansiyel yöntemler”.

3.Ağırlık değişim hızındaki ikinci farkların gözönünde bulundurulduğu “fark-diferansiyel yöntemler”.

4.İlk hızlara uygulanabilen özel yöntemler

5.Lineer olmayan ısıtma hızının kullanıldığı yöntemler

Bu yöntemler esas olarak aşağıdaki üç eşitliğin birlikte kullanılmasına dayanmaktadır:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (3.5)$$

$$k = A \cdot \exp (-E / RT) \quad (3.6)$$

$$T = T_0 + b \cdot t \quad (3.7)$$

α : Bozunma oranı veya dönüşüm oranı

k : Tepkime hız sabiti (s^{-1})

A : Frekans çarpanı (s^{-1})

E : Tepkime aktivasyon enerjisi ($kJ \cdot mol^{-1}$)

R : Gaz sabiti ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

b : Sabit ısıtma hızı ($K \cdot s^{-1}$)

T_0 : Başlangıç sıcaklığı (K)

Bu eşitlikler birleştirilirse;

$$\frac{d\alpha}{dt/f(\alpha)} = \frac{A}{b} \cdot \exp (-E / R \cdot T) \quad (3.8)$$

eşitliği elde edilmektedir. Bu eşitlik, her iki tarafın logaritması alınmak suretiyle lineerleştirilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln \frac{d\alpha}{dt/f(\alpha)} = \ln \frac{A}{b} - (E / R \cdot T) \quad (3.9)$$

Lineerleştirilmiş eşitliği, kinetik değişkenleri hesaplamak amacıyla birçok araştırmacı tarafından farklı $f(\alpha)$ fonksiyonları kabul edilerek, kullanılmıştır. Yukarıdaki eşitliği, kabul edilen $f(\alpha)$ fonksiyonunun yapısına bağlı olarak, karmaşık veya basit olabilmektedir; fakat, esas olarak eşitliğin sol tarafı ile $1 / T$ arasında çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğiminden “E”, kayımından ise “A” değeri hesaplanabilmektedir. Buradaki $f(\alpha)$ fonksiyonu, bozunma tepkimesi için geçerli olan en uygun kinetik modeli ifade etmektedir.[25]



4. MAGNEZİTİN KULLANIM ALANLARI

1. Refrakter İmalatı

Metalurjik fırınlarda kullanılan temel refrakterler magnezyum oksitten elde edilir. Burada asıl istenen saflık ve 1900 °C kadar olan sıcaklığa çıkıldığında dayanabilmesidir. Magnezyum oksit, magnezyum klinkeri şeklinde demir-çelik sanayiinde kullanılan fırınların iç yüzeylerinin kaplanmasında kullanılır. Dökümhanelerdeki kalıp kumları da genellikle magnezyum oksit içermektedir. Çok yüksek sıcaklıklarda kullanım söz konusu olduğunda magnezyum oksidin saflığı daha da önem kazanmakta, bor içeriği ile Ca / Si oranının çok iyi kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu alan içinde en büyük bölümü de sinter magnezit teşkil etmektedir.

2. İnşaat Malzemesi Üretimi

Magnezyumlu çimentolar, iç duvar panelleri ve aleve dayanıklı sunta yapımında kullanılmaktadır. Bu tür çimentolarda magnezyum oksit, magnezyum klorür veya magnezyum sülfat kullanılmaktadır.

3. Gübre Üretimi

Klorofil molekülünün bir parçasını oluşturan magnezyum, bitkiler için çok önemli bir elementtir. Bu nedenle magnezyum oksit mineral gübrelerin temel bileşenlerden biri olarak kabul edilmektedir.

Ayrıca asit yağmurları nedeniyle bitkilerde ve toprakta ortaya çıkan problemlerin çözümü için de magnezyum oksit kullanılmaktadır. Magnezyum oksit ve magnezyum karbonatın düşük çözünürlüğü, asit bağlayıcılık ve gübreleme açılarından daha etkili olmalarını sağlamaktadır.

4. Hayvan Yemi Üretimi

Magnezyum, bir çok enzim fonksiyonu için organizma açısından hayati öneme sahip bir elementtir. Bu nedenle, hayvan yemlerine magnezyum oksit katılmaktadır. Magnezyum oksit, ayrıca süt yerine kullanılan maddeler içinde önemli bir katkı maddesidir.

5. Deri Tabaklama

Derinin kromla topraklanması sırasında, pH değerinin sürekli bir şekilde artırılması gerekmektedir. Magnezyum oksidin yavaş çözünürlük ve bazik özellikleri, onun tabaklama işlemi sırasında mükemmel bir pH kontrol maddesi olarak kullanımını sağlamaktadır.

6. Cam Sanayii

Magnezyum oksit cam imalatında uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Belirli optik özelliklerde cam malzeme üretiminde kullanılan özel magnezyum oksit türleri bulunmaktadır.

7. Lastik Sanayii

Kloropen bileşiklerinin ateşte yanmasını önlemek amacıyla toz veya macun şeklindeki yüksek reaktiviteli magnezyum oksit kullanılmaktadır.

Bazik magnezyum karbonat ise lastik bileşiklerinde dolgu maddesi olarak kullanım alanı bulmaktadır.

Magnezyum hidroksit, kablo izalasyonunda dolgu maddesi olarak ve diğer lastik ürünlerinde alevlenmeyi geciktirici olarak kullanılmaktadır.

8. Seramik Sanayii

Magnezyum oksitten imal edilen seramikler akım irtibatları için termal izalatör olarak ve firit imalatında kullanılmaktadır. Metalurjide kullanılan bazı kaplarda magnezyum oksit içeren malzemeden imal edilmektedir. Yüksek yoğunlukta sinterlenen seramik mamullere de stabilizasyon amacıyla ve sinterleme işlemi sırasında tane büyümesini sınırlamak için magnezyum oksit katılır.

9. Yapıştırıcı ve Conta Üretimi

Kloropren bileşiklerine stabilizatör olarak magnezyum oksit ve kimi zamanda magnezyum karbonat katılmaktadır. Magnezyum oksit kloroprenden hidroklorik asitin ayrışmasını önler ve bu tür bileşikler içindeki fenolik rezinler reaksiyona girerek viskoziteyi ayarlar. Bu alanda kullanılacak magnezyum oksitin aktivitesi, tane büyüklüğü ve çöktürme özelliklerinin dikkatle seçilmesi gerekmektedir.

10. Korozyon Kontrolü

Magnezyum oksit, fuel oil yakılan kazanlarda korozyonu önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Burada, yanma sırasında ortaya çıkan ve büyük miktarlarda kükürt içeren asitleri nötrleştiren eder. Uygulama, aleve magnezyum oksit tozu üflenerek veya fuel oile magnezyum oksit süspansiyonu katılarak gerçekleştirilir.

11. İlaç Sanayii

Magnezyum oksit, midede oluşan fazla gastrik asidi bağlamaya yarayan birçok karınca asidinin önemli bir bileşenidir. Organizmadaki magnezyum açığını karşılamak amacıyla, bir çok vitamin tabletine de magnezyum karbonat katılmaktadır.

12. Polimer Üretimi

Magnezyum oksit, polimerlerin üretimi sırasında da bir çok uygulama imkanı bulmaktadır. Örneğin; katalizördeki rezidü halojenlerin nötralizasyonunda magnezyum oksit kullanılmaktadır. Magnezyum hidroksit ateşe dayanıklı özellik sağlamak amacıyla polimerlere katılmaktadır.

13. Sürtünme Kaplamaları

Sürtünmeli fren pabuçları ve depriyaj kaplamalarının imalatında da magnezyum oksit sıcaklıkla sabit kalan katılaştırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Asbestos yerine kullanımı sağlayan bazı fonksiyonları nedeniyle bu amaçla magnezyum hidroksit de kullanılabilir.

14. Taşlama Çarkları İmalatı

Magnezyum oksit taşlama çarkları ve değirmen taşları imalatında çimento şeklinde kullanılır. Özellikle mermer parlamada kullanılan aşındırıcı diskler magnezyum oksitten yapılmaktadır.

15. Transformatör Çeliği İmalatı

Reaktivitesi, tane iriliği ve akışkanlık özellikleri yüksek bir magnezyum oksit tipi, silikon çeliğinden transformatör levhaları imalatında kullanılmaktadır. Bu amaçla, çelik magnezyum oksit kaplama ile muamele edilir, böylece magnezyum oksit silikonla reaksiyona girerek camsı bir seramik film oluşturur. Bu filmin izolasyon özellikleri çok önemlidir ve kullanılan magnezyum oksit türüne göre değişir.

16. Kağıt Sanayii

Enerji tasarrufu ve çevre etkilerinin giderek daha fazla dikkate alınması nedeniyle, kağıt hamuru üretiminde magnezyum bisülfat prosesinin kullanımı yaygınlaştırmıştır. Kağıt sanayiinde, pişirme asitlerinin üretimi ve geri dönüş prosesi sırasındaki magnezyum kayıplarını karşılanması amacıyla belirli özelliklerde magnezyum oksit kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan magnezyum oksitte reaktivetinin yüksek, silika ve kireç içeriğinin düşük olması istenmektedir.

17. Polyester Ürünleri Üretimi

Plastik işlemede magnezyum oksit veya magnezyum hidroksit, (SMC/Sheet Moulding Compound) ve BMC (Bulk Moulding Compound) tekniklerinde viskoziteyi kontrol etmek amacıyla kullanılmaktadır.

18. Matbaa Mürekkepleri Üretimi

Magnezyum karbonat, matbaa mürekkeplerinin kıvamını ayarlamak amacıyla kullanılmaktadır.

19. Atıksu Arıtılması

Amonyak ve/veya fosfat ihtiva eden atıksular magnezyum oksit katıldığında meydana gelen magnezyum amonyum fosfatın (MAP) çökertilmesi suretiyle artırabilmektedir. Çökelen MAP ise yavaş eriyen bir gübre olup nitratlı gübreler yerine kullanılabilir [13].



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deneylerin Yapılışı

5.1.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Bu çalışmada, Kütahya Magnezit İşletmeleri A. Ş.'nin 4 farklı cevher ocağına ait kriptokristalin türündeki magnezit cevherleri kullanılmıştır. Tablo 5.1' de bu cevherlerin kimyasal bileşimleri verilmiştir.

Tablo 5.1. Çalışmalarda kullanılan kriptokristalin magnezit cevherlerinin kimyasal bileşimi.

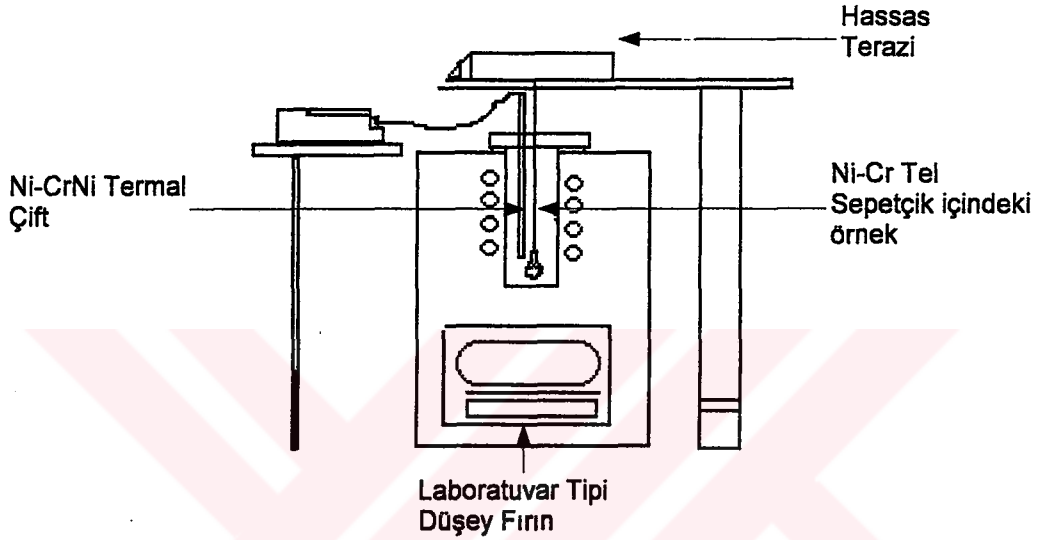
Örnek no	Ocak İsmi	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	LOI
1	Suludere 1	46.60	0.25	1.08	0.26	0.03	51.70
2	Suludere 2	46.50	0.45	0.99	0.30	0.03	51.65
3	Nemli - Taşyatak	46.70	0.46	0.88	0.24	0.03	51.60
4	Karışık	45.30	2.70	1.20	0.36	0.03	50.40

Kalsinasyon deneyleri düşey fırınlı terazili bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 5.1.'de verilmiştir. Deney düzeneği şekilden görülebileceği gibi düşey bir fırın ve bu fırına sepetle yerleştirilmiş deney örneğinin asıldığı bir hassas teraziden oluşmaktadır. Deneysel çalışmalarda ayrıca yoğunluk ölçmek için civalı mezür ve terazi kullanılmıştır. Kırık yüzey inceleme ve görüntülemeye de taramalı elektron mikroskobundan (SEM) yararlanılmıştır. Deneylerde ayrıca etüv, fırın sıcaklığını dışardan kontrol için termal çift kullanılmıştır.

5.1.2. Deneylerin Yapılışı

Kalsinasyon deneylerine başlamadan önce kalsinasyonu yapılan tüm örnekler 125°C etüv sıcaklığında 3 saat süreyle bekletilerek nemden arındırılmıştır. Kalsinasyonda kullanılan örneklerin boyutları 12-16 mm aralığında seçilmiştir. Örnekler olabildiğince düzgün şekilli ve özellikle küreye yakın olmalarına dikkat gösterilmiştir.

Kalsinasyon deneyleri, Şekil 5.1.' de verilen düzende gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyonu yapılan örnekler, Ni-Cr telden yapılmış sepet içerisinde fırına yerleştirilmiş ve yine Ni-Cr tel ile hassas teraziye asılmıştır. Sartorius BA 2100S marka terazinin hassaslığı 0.01 gramdır. Fırın sıcaklığı, kendi sıcaklık kontrolü dışında, örneğin asılı olduğu bölgeye yerleştirilen Ni-CrNi termal çift ile kontrol edilmiştir.



Şekil 5.1. Kalsinasyon deneylerinde kullanılan deney düzeneği.

Kalsinasyon işlemlerine, seçilen kalsinasyon sıcaklığına ulaşan fırının sepetçisine örneklerin yerleştirilmesinden sonra başlanmıştır. Kalsinasyon deneyleri 500, 550, 600, 650, 700 °C sıcaklıklarda yapılmıştır. Kalsinasyon işlemleri ağırlık kaybı ile izlenmiştir. Ağırlık kaybı direk olarak kalsinasyonda ayrılan CO₂ olarak alınmıştır. Elde edilen bu verilerle;

$$\% \alpha = \frac{t \text{ sürede ayrılan } CO_2}{\text{ayrışabilir toplam } CO_2} 100 \quad (5.1)$$

stokiyometrik bağıntısı kullanılarak kalsinasyonun tamamlanma oranları hesaplanmıştır. Bu bağıntıda, ayrışabilir toplam CO₂ olarak kullanılan örneklerin bileşiminden hesaplanarak bulunan toplam CO₂ kullanılmıştır.

Kullanılan kriptokristalin magnezit örneklerin görünür yoğunluğu civalı mezür sistemi ve terazi ile belirlenmiştir.

Kriptokristalin magnezit cevherlerinin 4 farklı cevher yatağına ait, kalsinasyon yapılmadan önceki örneklerinin ve 700 °C sıcaklıkta %90 'ın üzerinde kalsinasyon işlemi tamamlandıktan sonraki örneklerinin mikroyapıları; örnekler kırılarak, dağlama işlemi yapılmadan, üzerlerine karbon kaplanarak taramalı elektron mikroskobunda (SEM) incelenmiş ve fotoğrafları çekilmiştir.

5.2. Deneysel Sonuçlar ve İrdelenmesi

Farklı 4 magnezit cevher örneklerinin ağırlık kaybı ile izlenen kalsinasyon deneylerinden elde edilen verilerle (5.1.) 'nolu bağıntı kullanılarak hesaplanan kalsinasyonun gerçekleşme oranının (α) kalsinasyon sürelerine göre değişimi, seçilen kalsinasyon sıcaklıkları için, Şekil A.1 'de verilmiştir. Kalsinasyon tamamlanma oranlarının sıcaklıkla ilişkisi incelendiğinde, herbir örnekte de sıcaklığın artması ile aynı tamamlanma oranlarına daha kısa sürelerde ulaşıldığı görülmektedir.

Cevherler, kalsinasyon sonrasında pembemsi bir renk kazanmaktadır. Cevherler kalsinasyonla, karbondioksit çıkışından dolayı, poröz, gevrek ve kolayca ufanabilen bir yapıya dönüşmektedir. Bu kalsine magnezit yapısıdır. Bu yapı yüzey alanının yüksek olmasından dolayı son derece aktiftir. Kalsinasyonu yapılan cevherlerin kalsinasyon sonrasında ortam şartlarında bekletilmesi halinde ağırlıklarının arttığı gözlenmiştir.

Farklı 4 magnezit cevher örneklerinin Şekil A.1.'deki kalsinasyon sürelerine göre α 'nın değişimlerinden yararlanılarak ve

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = k.t \quad (5.2)$$

kinetik ifadesi gözönüne alınarak hesaplanan $\ln \frac{1}{1-\alpha}$ nın süre (t) ile değişimleri

Şekil A.2. 'deki grafikte verilmiştir.

Şekil A.2.'deki değişim eğrilerinin eğimleri, (5.1) kinetik ifadesinden anlaşılacağı gibi, ilgili sıcaklıktaki kalsinasyon reaksiyonunun hız sabitidir (eğim = k). Belirlenen bu hız sabitleri ile oluşturulan $\ln k - \frac{1}{T}$ diyagramları (Arrhenius diyagramları) Şekil A.3.' de verilmiştir. Arrhenius diyagramlarından elde edilen eğimlerden,

$$\text{eğim} = -\frac{E}{R} \quad (5.3)$$

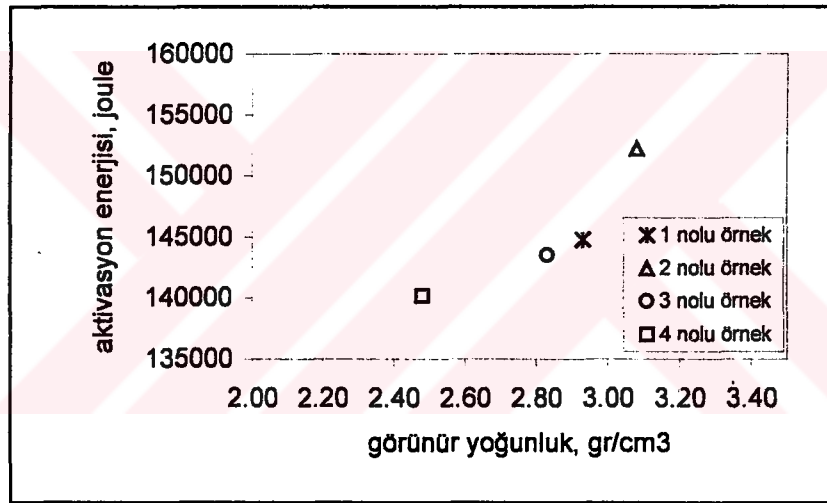
eşitliği kullanılarak 4 farklı magnezit örneğe ait aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bulunan aktivasyon enerjileri Tablo 5.2.'de verilmiştir. Tablodan görüleceği gibi kalsinasyonun aktivasyon enerjileri görece dar bir aralıkta, yani 140-152 kJ aralığında değişmektedir. Literatürde magnezitin kalsinasyon aktivasyon enerji değerleri 200 kJ civarında verilmektedir [24]. Ancak aktivasyon enerjisinin, magnezit cevherlerinin görünür yoğunlukları ile değişimi incelendiğinde, cevherin görünür yoğunluğu ile kalsinasyon aktivasyon enerjisinin arttığı görülmektedir. Bu sonuç düşük yoğunluklu cevherlerde kalsinasyonun başlangıcında, daha çok sayıda çekirdeklenmenin başlaması ve dolayısıyla görece olarak daha fazla reaksiyon yüzey alanının oluşması ile açıklanabilir. Bu ilişki Şekil 5.2. 'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Farklı 4 magnezit örneğinin kalsinasyon aktivasyon enerjileri.

Örnek No	Aktivasyon Enerjisi Joule
1	144 763
2	152 221
3	143 532
4	140 149

Kalsinasyon deneylerinde kullanılan 4 farklı cevher yatağına ait kriptokristalin magnezit cevherlerinin, kalsinasyon yapılmadan önceki örneklerinin ve 700 °C sıcaklıkta, %90 'ın üzerinde kalsinasyonu tamamlandıktan sonraki örneklerinin kırık yüzeyleri karbon kaplanarak taramalı elektron mikroskobunda incelenmiş ve kırık yüzey görüntülerinin fotoğrafları çekilmiştir. Kırık yüzeylerden alınan bu fotoğraflar Şekil A.4.'de verilmiştir.

Fotoğraflardan, kalsinasyon işlemi yapılmamış örneklerde görece olarak tabakalı yapı gözlenmektedir. Kalsinasyon işlemi %90 'ın üzerinde tamamlanmış örneklerin kırık yüzeylerinde tabakalı yapının bozulduğu izlenmektedir. Bu sonuç, kalsinasyonun magnezit kristal tanelerini gevreklettiği ve dolayısıyla kırılmanın kristal tane içlerinden de olabileceğini göstermektedir. Bu örneklerden aktivasyon enerjisi görece en yüksek olan 2 no'lu örneğin diğerlerine göre daha büyük kristal tane boyutuna sahip ve aktivasyon enerjisi görece en düşük olan 4 no'lu örneğin ise diğerlerine göre daha küçük kristal tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç; iri kristal taneli magnezitin kalsinasyonunun, ince kristal tanelilere göre daha zor olduğunu, dolayısıyla kalsinasyon aktivasyon enerjisinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu sonuç literatürdeki bilgilerle uyumludur [22]



Şekil 5.2. Magnezit cevherlerinin kalsinasyon aktivasyon enerjilerinin, cevherlerin görünür yoğunlukları ile değişimi.

Cevherlerin bileşimindeki empürite elementleri, 4 nolu cevherin dışındaki cevherlerde büyük oranda birbirine yakındır. Sadece 4 no'lu cevherde SiO_2 diğer örneklerle göre belirgin olarak daha yüksektir ve oranı %2.7 'dir. Çalışmalarda 4 no'lu cevherin kalsinasyon aktivasyon enerji değeri diğerlerine göre daha düşük bulunmuştur. Kalsinasyon aktivasyon enerjisinin 4 nolu cevherde görece olarak daha düşük olması, diğer özelliklere ek olarak, SiO_2 içeriğinin yüksekliğinin de kalsinasyon aktivasyon enerjisinin düşmesinde, yani reaksiyonu hızlanmasında etkili bir faktör olabileceğini göstermektedir.

Bu sonuçlar; magnezit cevherinin kalsinasyonunun aktivasyon enerjisinde, cevherin yoğunluğunun, cevherin kristal tane boyutunun ve cevherin SiO₂ içeriğinin etkili olabileceğini göstermektedir.



6. SONUÇLAR

Farklı 4 cevher yatağına ait magnezit cevherlerinin kalsinasyonlarının aktivasyon enerjileri görece dar aralıklarda değişmektedir. Kalsinasyon aktivasyon enerjileri 140-152 kJ aralığında değişmiştir.

Cevherlerin kalsinasyon aktivasyon enerjileri, görüntür yoğunlukları ile artmaktadır.

Kalsinasyon işlemi yapılmamış magnezit cevherleri görece olarak tabakalı tane yapısına sahiptir. Bu tabakalı tane yapısı kalsinasyon işlemi ile bozulmaktadır.

Görece büyük kristal tane boyutuna sahip magnezit cevherlerinin kalsinasyon aktivasyon enerjisi daha yüksektir. Dolayısıyla, iri kristal taneli magnezitin kalsinasyonu, ince kristal tanelilere göre daha zor gerçekleşmektedir.

Cevherlerin bileşimindeki SiO_2 içeriği, kalsinasyon aktivasyon enerjisinin düşmesinde etkili bir faktör olabilir.

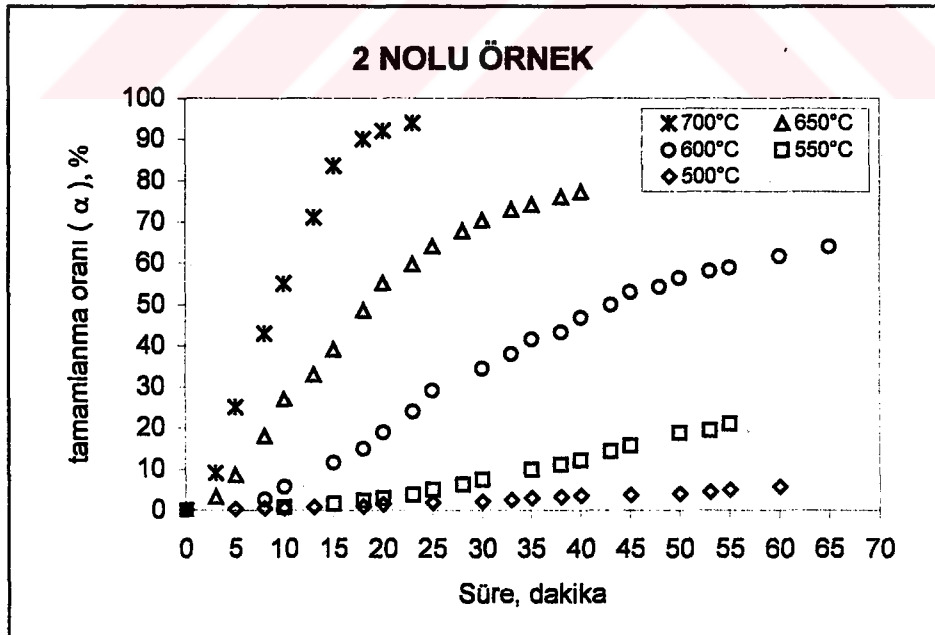
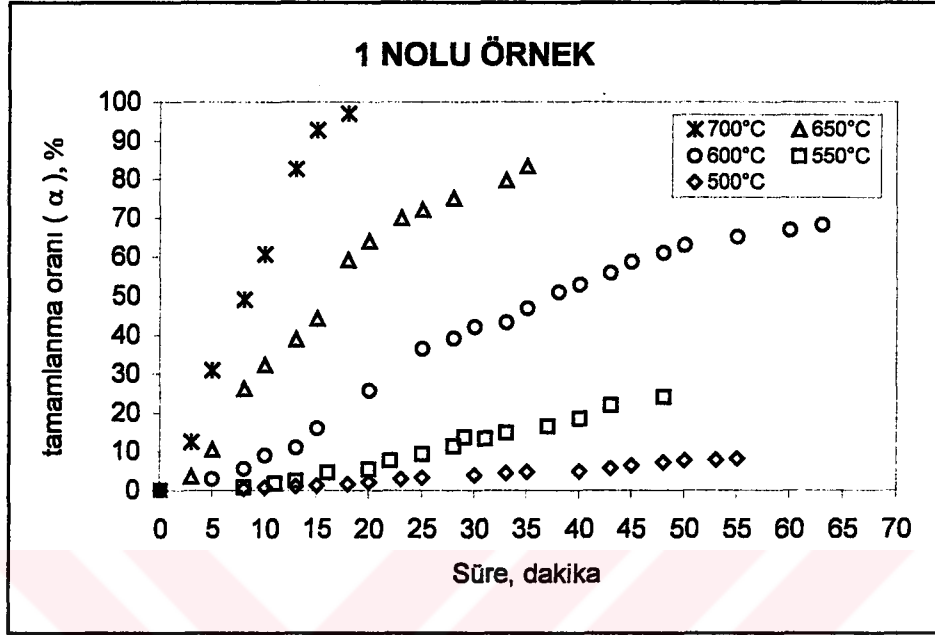
Bu sonuçlar; magnezit cevherinin kalsinasyonunun aktivasyon enerjisinde, cevherin yoğunluğunun, cevherin kristal tane boyutunun ve cevherin SiO_2 içeriğinin etkili olabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

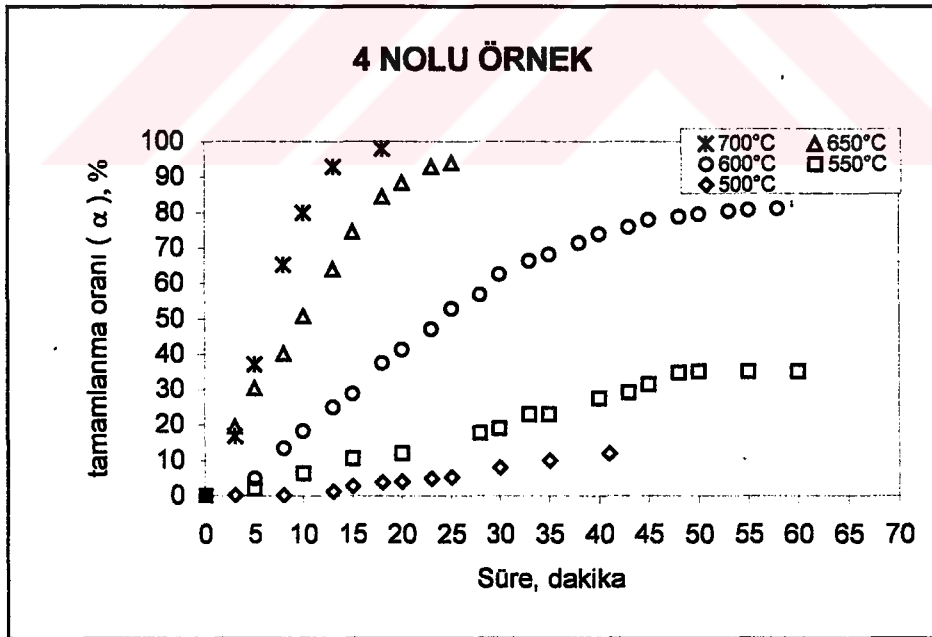
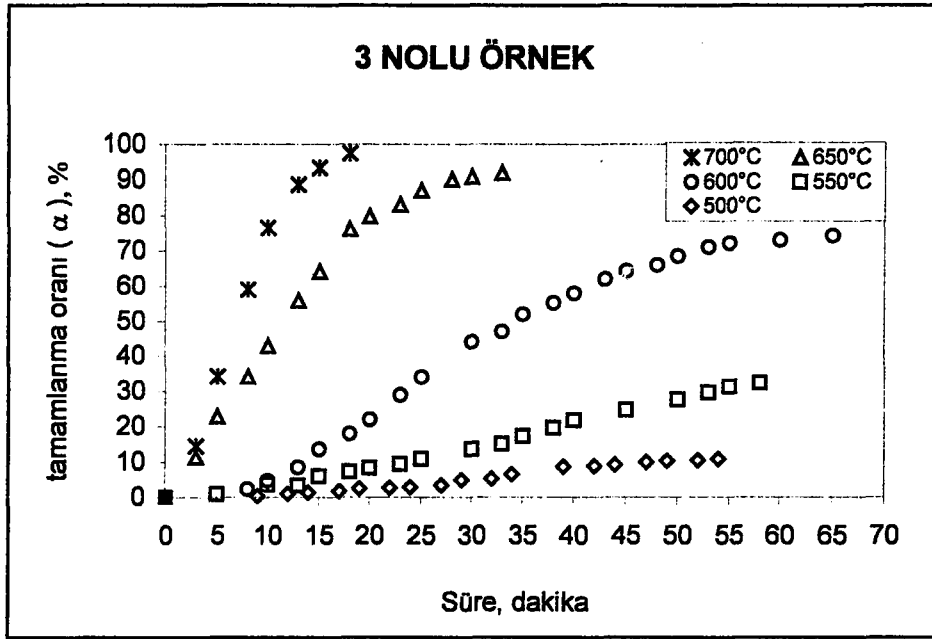
- [1] **Uzkut, İ.**, 1975. Maden Mühendisleri Odası.
- [2] **Peyk Ülgüray, C.**, 1994. Sodor / Konya Doğal Magnezit Atık Tozlarının Sinterlenme ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [3] **Erdoğan, N. ve Yıldız, R.**, 1995 Magnezit ve Bazik Refrakter Malzeme Teknolojisi, Kütahya.
- [4] **Mikami, H.M.**,1993. Refractory MgO, Ceramic Engineering and Science Proceedings, **4**, 97-118.
- [5] **Minerals Review**, 1993. American Ceramic Society Bullet in, **72**, **6**, 107-109
- [6] **Sümer, G.**, 1992. Türkiye Toprak Hammaddeleri ve Zenginleştirilmesi
- [7] **Hammadde Semineri Bildiriler Kitapçığı**, 1992. Seramik Derneği Yayınları, **3**.
- [8] **Hubble, D.H. and Dodge, N.B.**, 1960. A study of Commercial Periclases, **43**, **7**, 343-347.
- [9] **Schurecht, G. and Frechette, V.D.**, 1940. Study of the Recrystallisation of Magnesia, Journal of the American Ceramic Society, **23**, **5**, 134-136.
- [10] **Pande, A. and Singh, R.**, 1958. Electron Microscope and Electron Diffraction Studies of Sintering of Magnesite, Journal of the American Ceramic Society, **41**, **10**, 394-397.
- [11] **Didier**, Refractory Materials and Their Properties, Didier-Werk A.G., Germany.
- [12] **Kim, M.G. and Dahmen, U. and Searcy, A.W.**, 1987. Structural Transformation in the Decomposition of $Mg(OH)_2$ and $MgCO_3$, Journal of the American Ceramic Society, **70**, **3**, 146-154.
- [13] **Özer, O.**, 1996. Türkiye' de Üretilen Kostik Kalsine Magnezitlerin İncelenmesi ve Sorel Çimentosu Parametrelerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] **Dokko, P.C. and Pask, J.A.**, 1979. High Temperature Stress-Strain Behaviour of MgO in Compression, Journal of the American Ceramic Society, **62**, **9-10**, 433-439.

- [15] **Green, J.**, 1983. Calcination of Precipitated $Mg(OH)_2$ to Active MgO in the Production of Refractory and Chemical Grade MgO , *Journal of Material Science*, **18**, 637-651.
- [16] **Nelson, J.W. and Cutler, I.B.**, 1958. Effect of Oxide Additions on Sintering of Magnesia *Journal of the American Ceramic Society*, **41**, 10, 406-409.
- [17] **Wong, B. and Pask, J.A.**, 1979. Experimental Analysis of Sintering of MgO Compacts, *Journal of the American Ceramic Society*, **62**, 3-4,
- [18] **Özen, İ.**, 1992. Magnezit Karbon Refrakterlerde Granülasyon İncelemesi ve Antioksidan Katkısı, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19] **Shelia, D.**, 1993. Thermal Analysis Studies on the Decomposition of Magnesite, *International Journal of Mineral Processing*, **37**, 73-78.
- [20] **Nan, L.**, 1989. Formation, Compressibility and Sintering of Aggregated MgO Powder, *Journal of Material Science*, **24**, 485-492.
- [21] **Allison, A.G and Sesler, E.C and Haldy, N.L.**, 1956. Sintering of High Purity Magnesia, *Journal of the American Ceramic Society*, **39**, 4, 855-864.
- [22] **Boyton, R.S**, 1979. Chemistry and Technology of Lime and Limestone
- [23] **Erdinç, Ş.**, 1959. Magnezit Tuğla İmalinde Kullanılacak Magnezitin Kalitesi, Empüritelerin Tesir ve Temizleme İmkanları, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, s. 117.
- [24] **Şeşen, K.**, 1998. Metalurjik Süreçlerin Kinetiği, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Ofset Atölyesi, İstanbul.
- [25] **Meriçboyu, A.**, 1988. Kireçtaşı ve Dolomitlerin Akışkan Yatakta Ufalanma Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

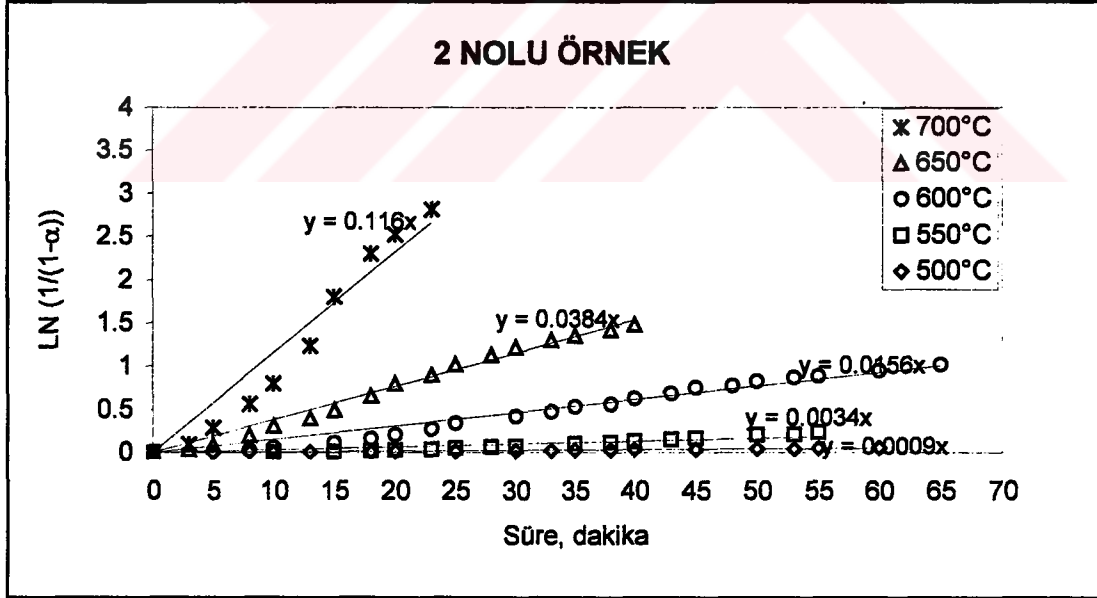
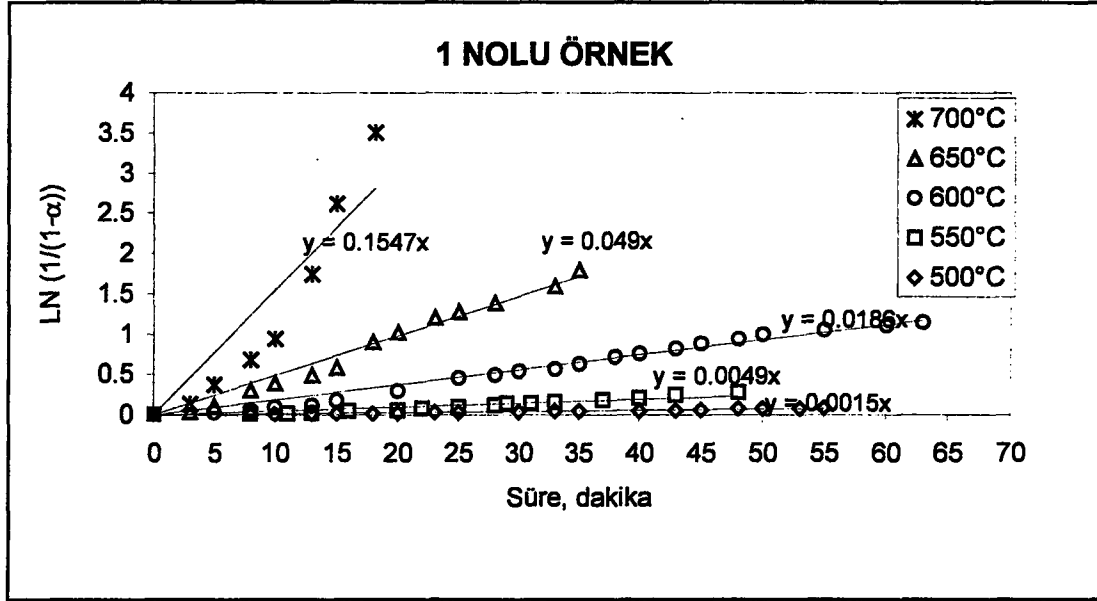
EK A



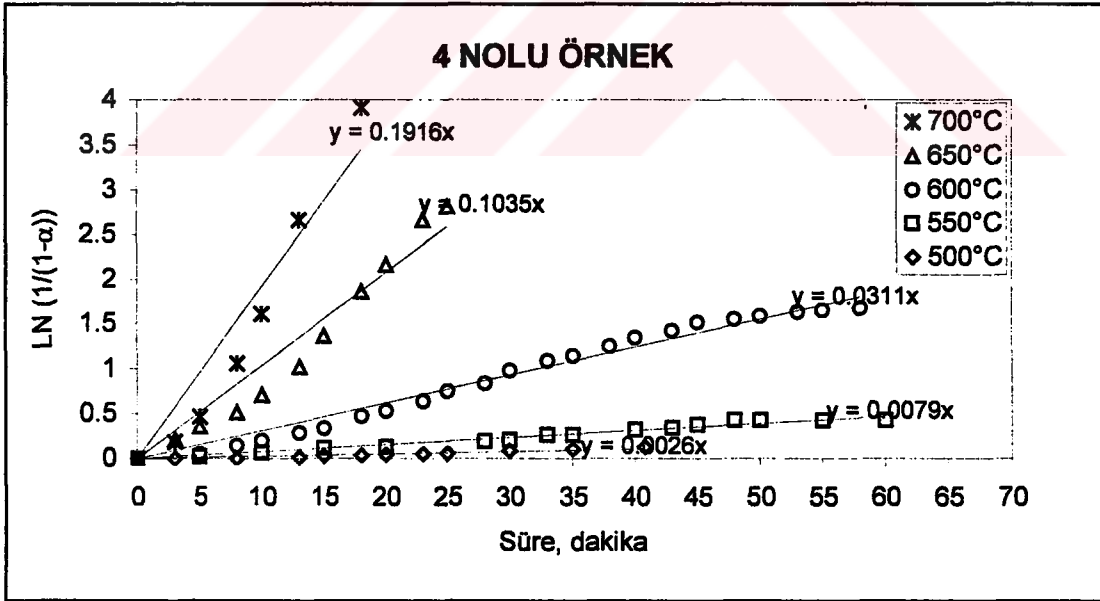
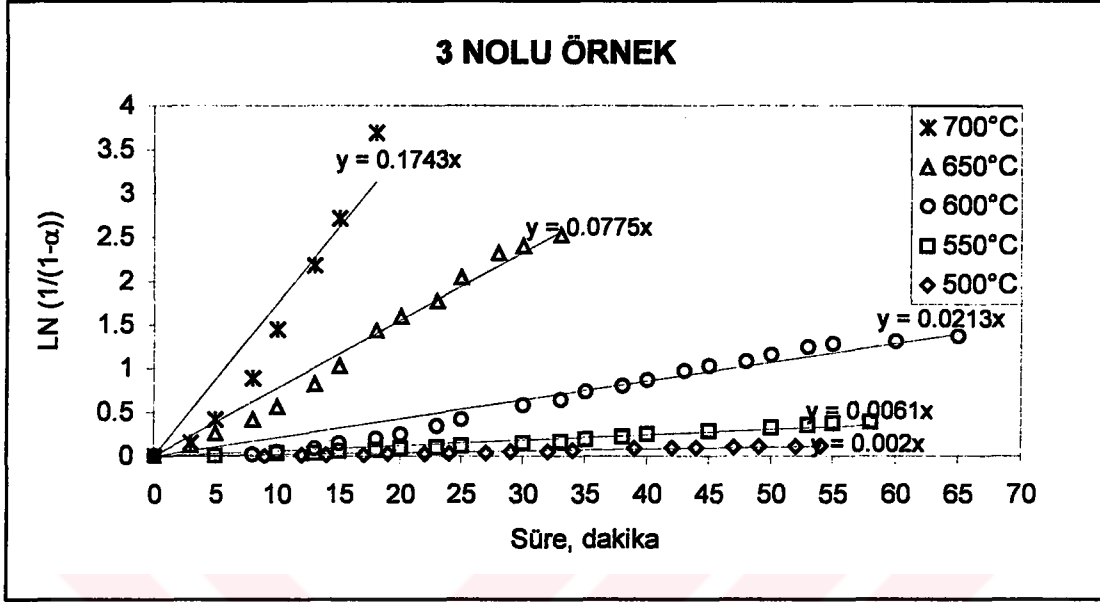
Şekil A.1. Magnezit cevher örneklerinin farklı sıcaklıklardaki kalsinasyonunun tamamlanma oranlarının süre ile değişimi



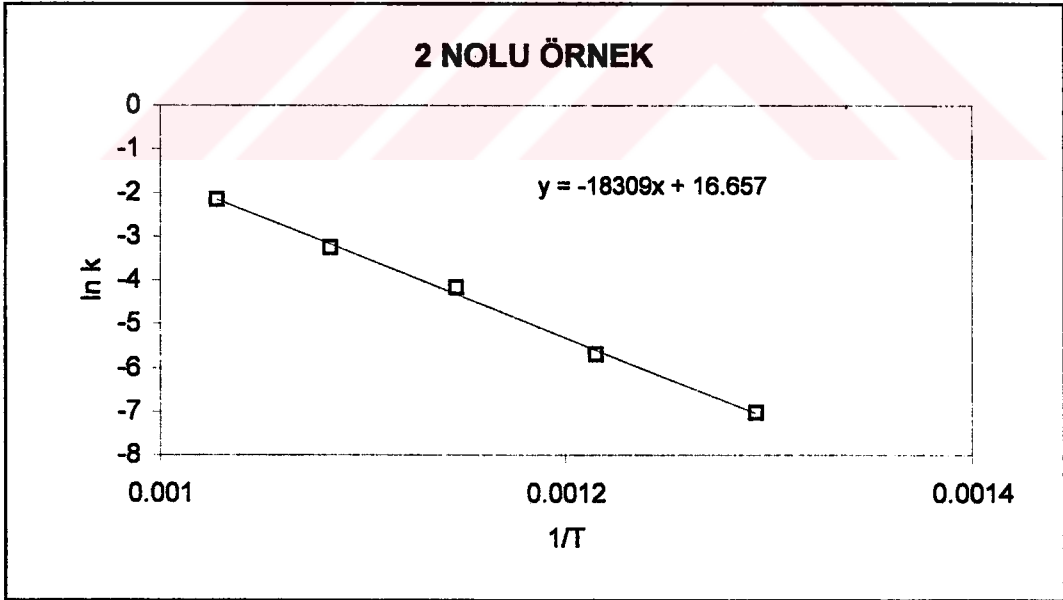
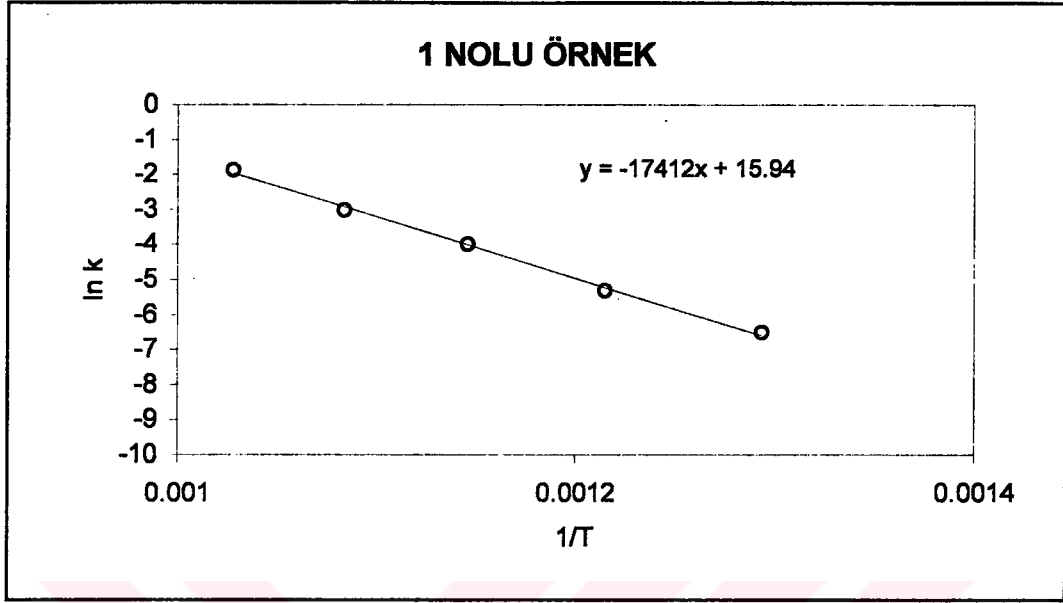
Şekil A.1. (devam) Magnezit cevher örneklerinin farklı sıcaklıklardaki kalsinasyonunun tamamlanma oranlarının süre ile değişimi



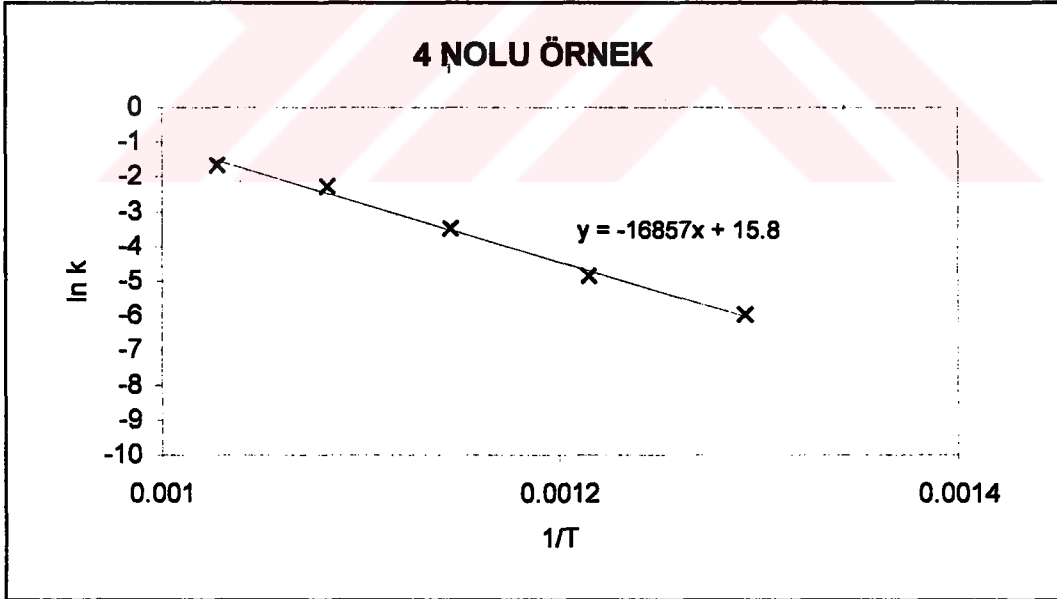
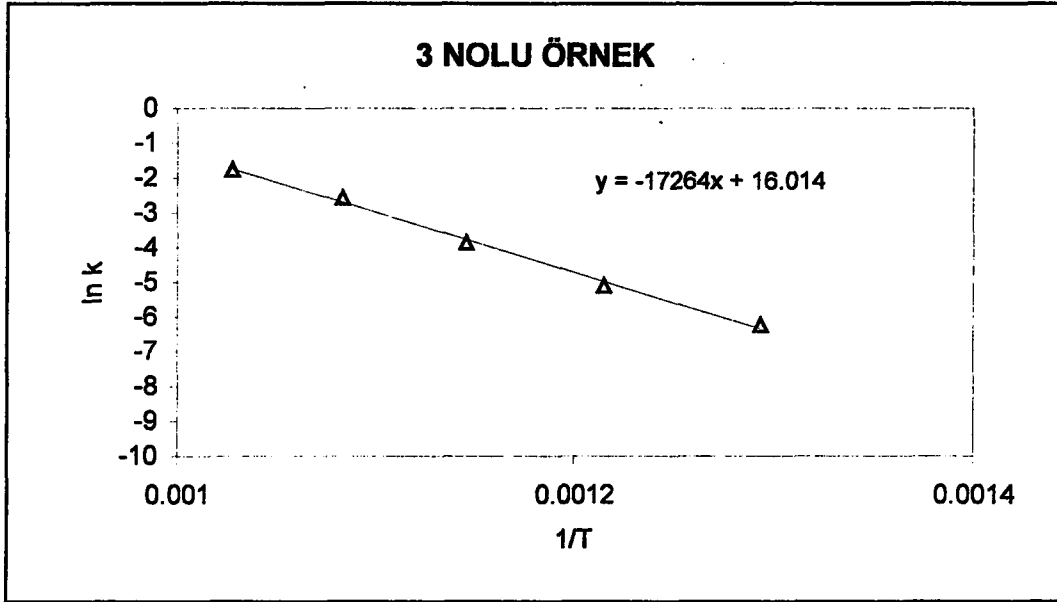
Şekil A.2. $LN \frac{1}{1-\alpha}$, 'nın süre ile değişimleri



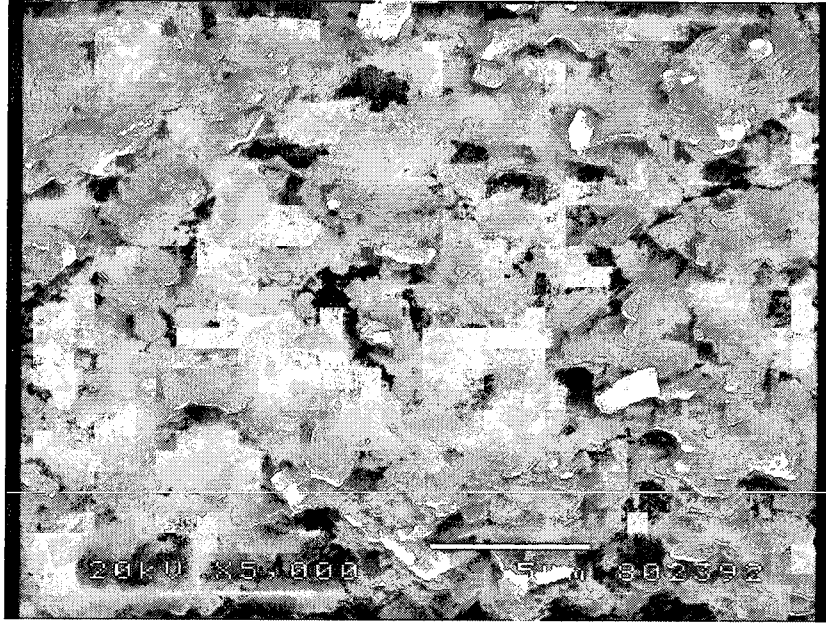
Şekil A.2. (devam) $\text{Ln} \frac{1}{1-\alpha}$ 'nın süre ile değişimleri



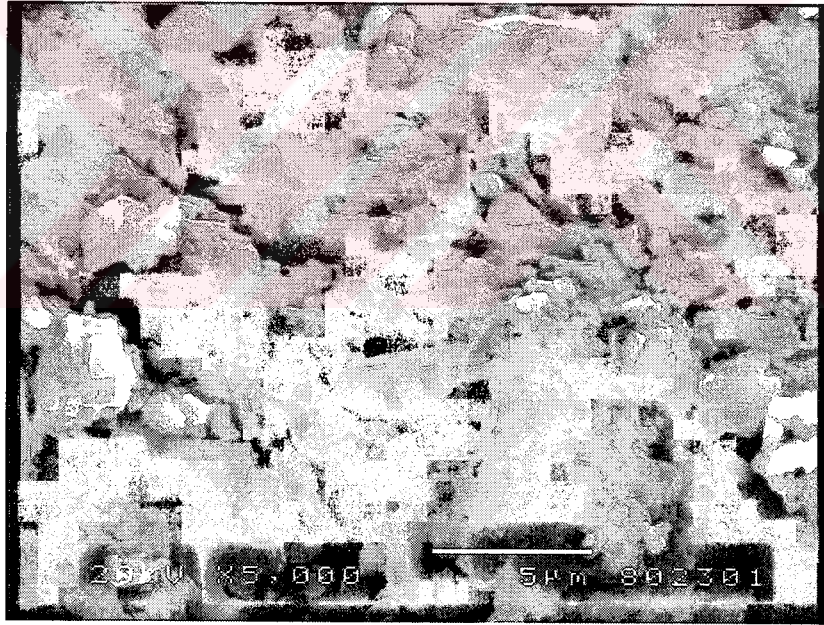
Şekil A.3. Arrhenius Diyagramları



Şekil A.3. (devam) Arrhenius Diyagramları



(a)

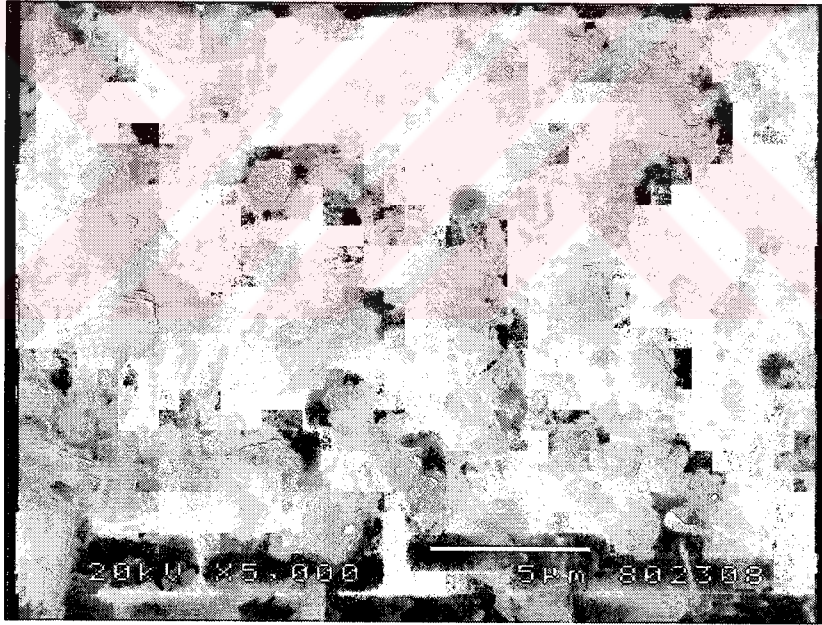


(b)

Şekil A4. Farklı dört magnezit cevherinin kalsinasyon yapılmadan önceki örneklerinin ve 700°C sıcaklıkta %90'nın üzerinde kalsinasyon tamamlandıktan sonraki örneklerinin kırık yüzeylerinin fotoğrafları, I nolu numune: a) Kalsine Öncesi, b) Kalsine Sonrası

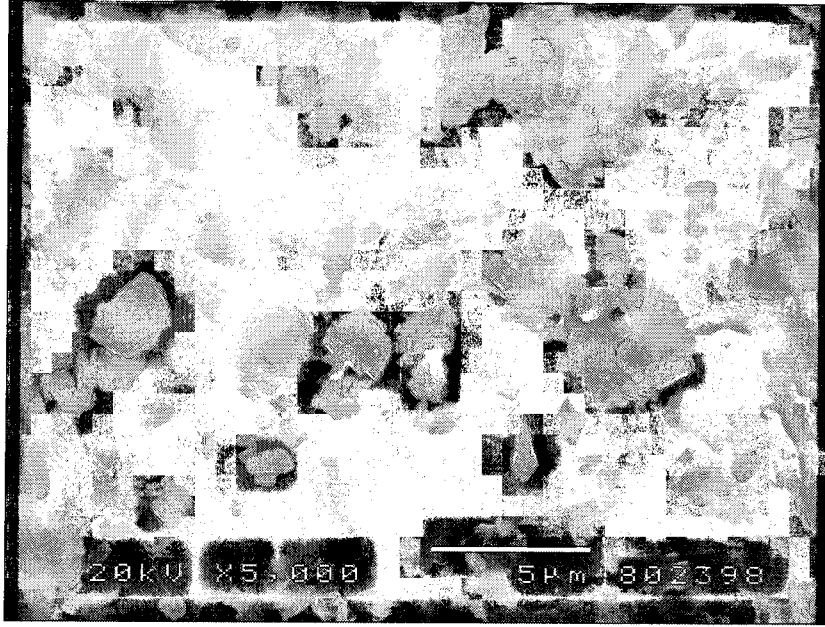


(a)



(b)

Şekil A4. (devam) Farklı dört magnezit cevherinin kalsinasyon yapılmadan önceki örneklerinin ve 700°C sıcaklıkta %90'nın üzerinde kalsinasyon tamamlandıktan sonraki örneklerinin kırık yüzeylerinin fotoğrafları, II nolu numune: a) Kalsine Öncesi, b) Kalsine Sonrası

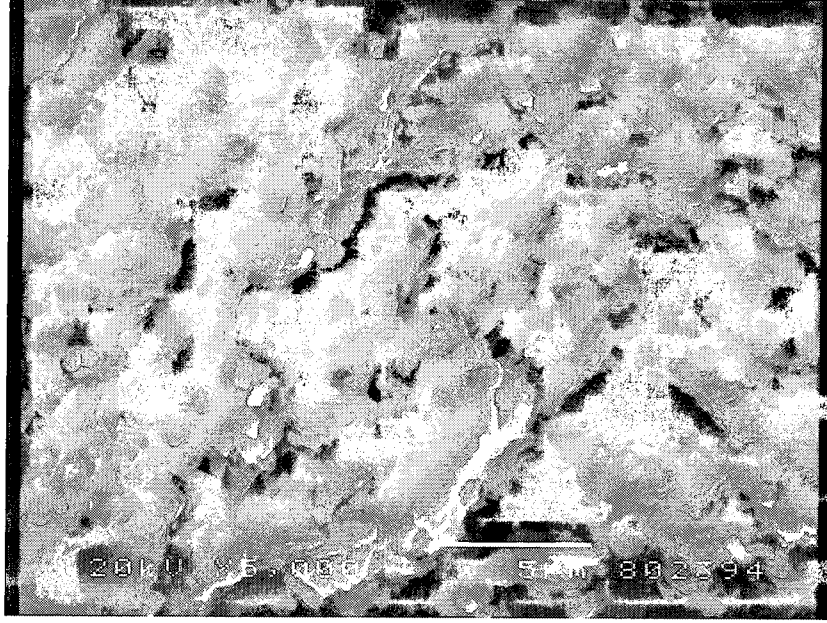


(a)

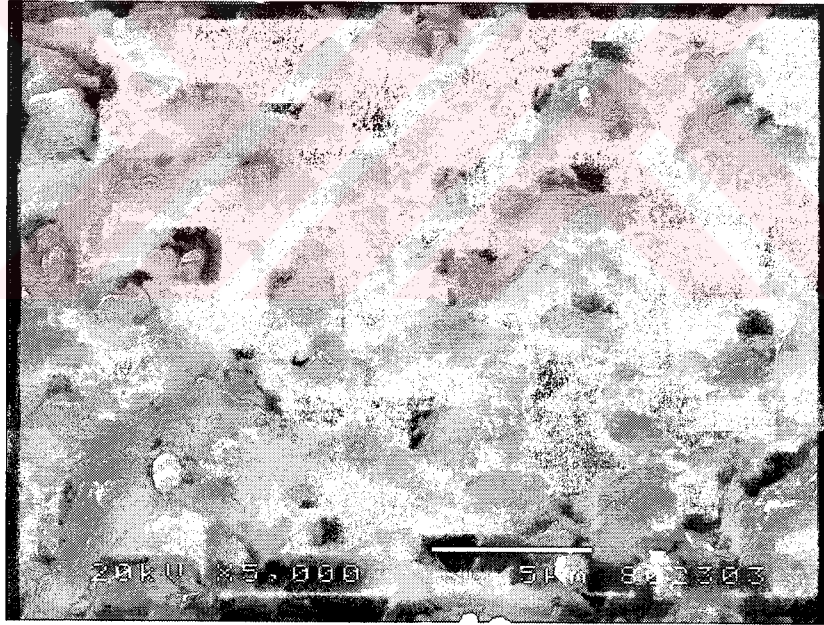


(b)

Şekil A4. (devam) Farklı dört magnezit cevherinin kalsinasyon yapılmadan önceki örneklerinin ve 700°C sıcaklıkta %90'nın üzerinde kalsinasyon tamamlandıktan sonraki örneklerinin kırık yüzeylerinin fotoğrafları, III nolu numune: a) Kalsine Öncesi, b) Kalsine Sonrası



(a)



(b)

Şekil A4. (devam) Farklı dört magnezit cevherinin kalsinasyon yapılmadan önceki örneklerinin ve 700°C sıcaklıkta %90'nın üzerinde kalsinasyon tamamlandıktan sonraki örneklerinin kırık yüzeylerinin fotoğrafları, IV nolu numune: a) Kalsine Öncesi, b) Kalsine Sonrası

ÖZGEÇMİŞ

Gökhan TURANLI Kdz / Ereğli' de doğmuş ilk öğrenimini Cumhuriyet İlkokulunda, orta ve lise öğrenimini Ereğli Anadolu Lisesinde tamamlamıştır. 1992 yılında girdiği İ.T.Ü Sakarya Mühendislik Fakültesi Metalurji Bölümünden 1996 yılında mezun olmuştur. 1996 yılında İ.T.Ü Metalurji Fakültesinde lisansüstü programına başlamıştır. 1999-2000 yılında yedek subay olarak askerlik hizmetini yapmıştır.

