

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Bahar BAYRAK^{1*}, Oral LAÇIN¹, Hanifi SARAÇ²

HAM MANYEZİT CEVHERİNİN GLUKONİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİNİN OPTİMİZASYONU

ÖZ

Bu çalışmada, ham manyezitin glukonik asit çözeltilerinde çözündürülmesinin Taguchi metoduna göre optimizasyonu incelenmiştir. Asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi, katı/sıvı oranı, partikül boyutu ve reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Taguchi'nin "En yüksek-en iyi" performans istatistiği uygulanarak maksimum manyezit dönüşümünün gerçekleştiği optimum şartlar belirlenmiştir. %98.79'luk maksimum manyezit dönüşümün elde edildiği optimum şartlar: asit konsantrasyonu 1,25 M, reaksiyon süresi 90 dakika, reaksiyon sıcaklığı 80°C, katı-sıvı oranı 1/35 g/mL ve tane boyutu -80 +120 mesh olarak tespit edilmiştir. %95 güven seviyesinde yapılan optimizasyonun doğru olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Manyezit cevheri, Glukonik asit, Optimizasyon, Taguchi metot

THE OPTIMIZATION OF DISSOLUTION OF RAW MAGNESITE ORE IN GLUCONIC ACID SOLUTIONS

ABSTRACT

In this study, the optimization of dissolution in the gluconic acid solutions of magnesite ore was performed according to Taguchi method. In the process of dissolution, particle size, acid concentration, solid to liquid ratio, stirring speed and reaction temperature as parameter were chosen. Optimum conditions for the maximum dissolution of magnesite ore are determined by using performance statistics of "the bigger – the better" by Taguchi Method. The optimum conditions that a conversion of 99.9 % was achieved were determined as particle size -80+120 mesh, solid-liquid ratio 1/35 g.mL⁻¹, reaction temperature 80°C, reaction period 90 minute and acid concentration 1.25 M. Hence, it can be said that the optimization results are within 95% confidence level.

Keywords: Magnesite ore, Gluconic acid, Optimization, Taguchi method

¹ Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 25240

E-posta: batabek@atauni.edu.tr

² Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 34220

E-posta: hsarac@yildiz.edu.tr

Geliş: 24 Eylül 2014 **Düzeltilme:** 27 Kasım 2014 **Kabul:** 23 Ocak 2015

1. GİRİŞ

Manyezit cevheri, magnezyum ve bileşiklerinin üretimi için en önemli kaynaktır. Trigonal-hegzagonal kristal yapılarına sahip olan manyezitin formülü $MgCO_3$ olup, teorik olarak bileşiminde % 52.3 CO_2 , % 47.7 MgO ve çok az miktarda Fe_2O_3 bulunur. Manyezite tabiatta, kullanım alanlarının gereklerine uygun özelliklerde rastlamak oldukça zordur. Çünkü herhangi bir yabancı elementin manyezit içerisinde % 0.1'den az veya çok bulunması, manyezitin bugünkü teknoloji ile ekonomikliği belirleyebilmektedir. Üretilen manyezit cevherinin % 90'dan fazlası kullanım alanlarına göre 600-2000°C'de ısıtılarak tabi tutularak kostik kalsine manyezit, sinter manyezit ve fused manyezit'e dönüştürülür ve çoğunlukla bazik refrakter tuğla yapımında kullanılmaktadır. %10 oranındaki ham manyezit ise, magnezyum tuzları ve bazı ilaç yapımı ile çimento, kağıt ve şeker sanayiinde kullanılır (Bayrak, 2005).

Bilim, ekonomi, teknoloji ve kültürel alanda meydana gelen gelişmeler, tüketicinin istek ve beklentilerini de artırmaktadır. Bunları karşılayabilmek amacıyla, üreticilerin kaliteden ödün vermeden, minimum maliyetle hizmet vermesi zorunlu hale gelmiştir. Dolayısıyla, daha kaliteliyi daha ucuza elde etmenin yolları optimizasyon ile aranmaktadır (Bayrak, 2005). Bir sistemi optimize etmek için klasik istatistiksel deney tasarımı, tam faktöriyel deney tasarımı gibi birçok optimizasyon yöntemi vardır. Deneysel tasarım yöntemleri, incelenen bir sistemde meydana gelen bu değişimlerin nedenini araştırmak ve değişimleri ortadan kaldırmaya veya değişimlere karşı sistemi güçlendirmeye yönelik olarak yapılmaktadır. Aynı zamanda deneysel tasarım yöntemlerinin amaçlarından biri de, en az sayıda deneyle çok fazla sayıda doğru bilgi elde etmektir (Küçük, 2003). Bu tasarım teknikleri içerisinde Taguchi metodu, ürünleri ve sistemleri etkileyen parametrelerin optimizasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bununla birlikte Taguchi metodunun geleneksel yöntemlere göre bir diğer avantajı da hedef etrafındaki değişkenliği minimum düzeyde tutarak, performans değerini hedef değerine yaklaştırmasıdır. Temel olarak Taguchi metodu kalite sistemlerinin tasarımında kullanılan güçlü bir araçtır. Optimum şart, her bir faktörün ana etkileri çalışılarak belirlenir ve bu ana etkiler, faktörlerin etkilerinin genel eğilimlerini gösterir. Yani istenen sonuca göre değerin yüksek veya düşük çıkması durumuna göre, en iyi sonuçlara yol açan faktörlerin seviyeleri tahmin edilebilir (Bayrak, 2010). Birçok araştırmacı Taguchi Metodunu kullanarak çözünürlüme ile ilgili optimizasyon çalışmaları yapmıştır (Beşe, 2003; Çopur, 2004; Yesilyurt, 2004; Demir ve Donmez, 2008; Havuz, 2010). Demir ve Donmez, yaptıkları çalışmada ham manyezitin sitrik asit çözeltilerinde çözündürülmesinin optimizasyonu incelemiş ve 2M asit konsantrasyonu, 0,125g/ml katı sıvı oranı, 75 °C reaksiyon sıcaklığı, 120 dk reaksiyon süresi, -319 µm partikül boyutunda %99'lük dönüşüm elde etmiştir (Demir ve Donmez, 2008).

Bu çalışmanın amacı; maliyetleri en düşük seviyede tutmak için, en az deney yapma prensibine dayanan yöntemlerden birisi olan Taguchi yöntemi ile Manyezit cevherinin glukonik asitte çözündürülmesinin optimum şartlarını tespit etmektir.

2. MATERYAL – YÖNTEM

2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

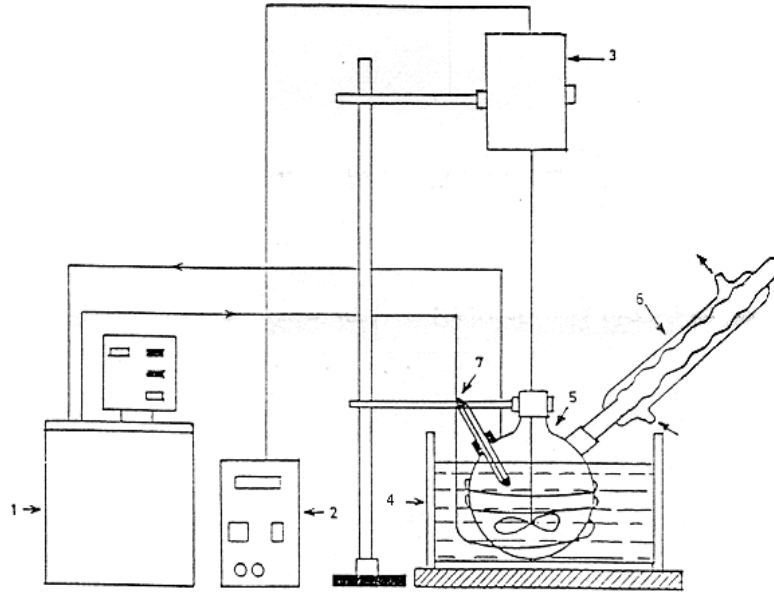
Çalışmada, Erzincan-Refahiye yöresinden elde edilen manyezit cevheri kullanılmıştır. Cevher, çeneli bir kırıcıda kırıldıktan sonra öğütücüde öğütülerek ASTM standart eleklerinde -10 +20 mesh (-2000+850µm), -20 + 30 mesh (-850+600 µm), -30 + 40 mesh (-600+425 µm), -40 + 60 mesh (-425+250 µm), -60+80 mesh (-250+180 µm) , -80+120 mesh (-180+125µm) tane boyutlarında fraksiyonlarına ayrılmıştır. Cevherden alınan numunenin bileşimi gravimetrik ve volumetrik yöntemlerle tayin edilmiştir (Furmann, 1963). Kullanılan manyezit cevherinin analiz sonuçları çizelge 1'de verilmektedir.

Çizelge 1. Manyezit cevherinin kimyasal bileşimi

Bileşen	Bileşim, % (g/g)
MgO	47,3
CaO	0,43
Fe ₂ O ₃	0,25
SiO ₂	0,4
Kızdırma kaybı	51,62

2.2. Çözündürme İşlemlerinin Yapılışı

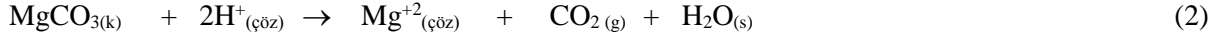
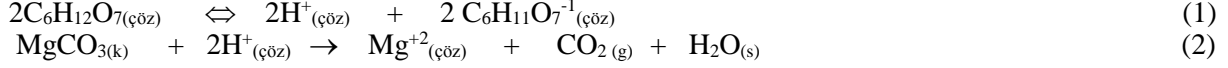
Çözündürme işlemleri, atmosfer basıncında SELECTA Digiterm 200 marka bir sabit sıcaklık sirkülatörü ve Heidolph RZR 2051 marka bir mekanik karıştırıcıyla donatılmış üç boyunlu 500 ml'lik bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon esnasında meydana gelebilecek buharlaşmaları önlemek için bir geri soğutucu kullanılmıştır. İçerisinde glukonik asit çözeltisi bulunan reaksiyon ortamının sıcaklığı termal dengeye geldikten sonra önceden belirlenmiş miktardaki manyezit cevheri, reaktöre beslenerek reaksiyon başlatılmıştır. Belirli zaman aralıklarında karışımdan yaklaşık 2 mL numune çekilerek hızlı bir şekilde süzölmüş ve süzöntüde volumetrik olarak Mg⁺² tayini yapılmıştır (Furmann, 1963). Çözme işlemlerinin yapıldığı düzenek Şekil 1'de verilmiştir (Bayrak, 2005).



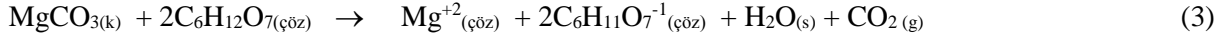
Şekil 1. Çözündürme işlemlerinde kullanılan deney sistemi

- 1-Sabit sıcaklık su sirkülatörü
- 2-Kontrol cihazı
- 3-Mekanik karıştırıcı
- 4-Su banyosu
- 5-Cam reaktör
- 6-Geri soğutucu
- 7-Termometre

Çözündürme reaksiyonları; Glukozun aldehit gruplarının oksidasyonu sonunda oluşan glukonik asit endüstride sıkça kullanılmaktadır. Ham manyezitin sulu ortamda glukonik asit ile çözündürülmesi sonucu aşağıdaki reaksiyonların meydana geldiği tahmin edilmektedir.



ve toplam reaksiyon;



olarak yazılabilir.

2.3. Ham Manyezitin Glukonik Asit Çözeltilerinde Çözündürülmesinin Optimizasyonu

Taguchi metoduyla bir veya birden çok performans karakteristiği içeren prosesleri optimize etmek için aşağıdaki adımlar uygulanır (Bayrak, 2010);

1. Performans karakteristiği belirlenir ve değerlendirmeye alınacak faktörler seçilir
2. Prosesi etkileyen faktörlerin seviyeleri belirlenir
3. Belirlenen faktör ve seviyelere göre ilgili ortogonal dizi seçilir
4. Seçilen ortogonal diziyeye göre deneyler yapılır
5. Performans istatistiği hesaplanır
6. Varyans analizi kullanılarak deney sonuçları analiz edilir.
7. Faktörlerin optimum seviyeleri seçilir.
8. Doğrulama deneyleri yapılarak seçilen optimum seviyelerin kontrolleri yapılır.

Optimizasyon karakteristiği olarak performans istatistiği seçilir. "En büyük en iyi", "En küçük en iyi" ve "Nominal en iyi" olmak üzere 3 performans istatistiği vardır. Yapılan deney sonuçları kullanılarak performans karakteristiği (S/N) değerleri, en büyük en iyi (the bigger the beter) optimizasyon karakteristiği baz alınarak (4) eşitliğine göre hesaplanmıştır.

$$SN = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right] \quad (4)$$

Burada; SN : Performans istatistiği, n : Bir deney kombinasyonunda yapılan tekrar sayısı, Y_i : i. deneyin performans istatistiğidir.

Deneysel planı olarak $L_{16}(4^5)$ ortogonal dizisi seçilmiştir. Deneysel parametreler çizelge 2'de verilmiştir. Doğal manyezit cevherinin çözündürülmesi için belirlenen dört seviyeli beş parametrelilik prosesin deneysel planı Çizelge 3'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Ham manyezitin çözündürülmesine yönelik parametre ve seviye değerleri

Simge	Parametre	Seviye			
		1	2	3	4
A	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	60	70	75	80
B	Katı-sıvı oranı (g.mL ⁻¹)	1/20	1/25	1/30	1/35
C	Tane boyutu (mesh)	-20+30	-30+40	-60+80	-80+120
D	Asit konsantrasyonu (M)	1,25	1,5	1,75	2
E	Reaksiyon süresi (dakika)	60	70	80	90

Çizelge 3. Manyezitin çözündürülmesinin optimizasyonunda parametreler ve deney planı

Deney No	A	B	C	D	E
1	60	1/20	-20+30	1,25	60
2	60	1/25	-30+40	1,5	70
3	60	1/30	-60+80	1,75	80
4	60	1/35	-80+120	2	90
5	70	1/20	-30+40	1,75	90
6	70	1/25	-20+30	2	80
7	70	1/30	-80+120	1,25	70
8	70	1/35	-60+80	1,5	60
9	75	1/20	-60+80	2	70
10	75	1/25	-80+120	1,75	60
11	75	1/30	-20+30	1,5	90
12	75	1/35	-30+40	1,25	80
13	80	1/20	-80+120	1,5	80
14	80	1/25	-60+80	1,25	90
15	80	1/30	-30+40	2	60
16	80	1/35	-20+30	1,75	70

SN'i maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Ancak Taguchi Metoduna göre optimum parametre seviyelerini veren deney yapılmamış olabilir. Dolayısıyla optimum şartlara karşılık gelen performans değeri aşağıdaki modelden yararlanılarak tahmin edilebilir.

$$Y_t = \mu + X_i + e_i \quad (5)$$

Burada; μ : Performans değerinin genel ortalaması, X_i :Deneydeki parametre-seviye kombinasyonun sabit etkisidir, e_i : i. deneydeki rassal hata.

DeneySEL sonuçlara bağlı olarak hesaplanan bu Y_t değeri bir nokta tahminidir. Dolayısıyla yapılan doğrulama deneylerinin sonuçlarının anlamlı olup olmadıklarını belirleyebilmek için belirli bir hata seviyesinde güven aralığı oluşturulmalıdır. Seçilen hata seviyesindeki güven aralığı ise,

$$\mu \pm \sqrt{F_{\alpha;1,SD_{MSe}} MSe \left[\frac{1+m}{N} + \frac{1}{n_t} \right]} \quad (6)$$

bağıntısıyla hesaplanır. Burada; F : Tablo değeri, α : Hata seviyesini, SD_{MSe} : Hata kareler ortalamasının serbestlik derecesi toplamını, N : Toplam deney sayısı n_t : Doğrulama deneylerindeki tekrar sayısını göstermektedir.

Ancak, eğer deney sonuçları yüzde (%) cinsinden olursa, (4) denklemi hesaplanmadan önce yüzde değerlerine (7) denklemiyle verilen Ω dönüşümü yapılmalıdır. Daha sonra ilgili değerler, aynı denklem kullanılarak, ters dönüşüm yapılır ve yüzde değerler elde edilir.

$$\Omega = -10 \log \left(\frac{1}{P} - 1 \right) \quad (7)$$

Burada, Ω . Omega dönüşümü yapılan yüzde değerlerin desibel değerleri, P : Deney sonuçlarının yüzde değerleri

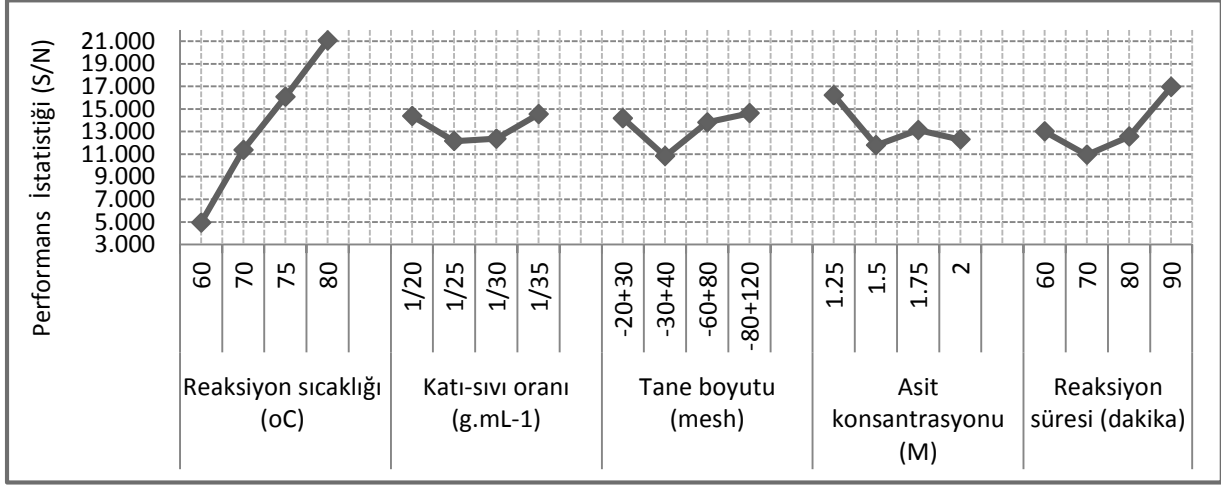
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneylelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4’de verilmiştir. Bu sonuçlardan, parametrelerin performans istatistiği üzerine olan etkilerini hesaplayabilmek için önce (7) numaralı formül kullanılarak omega (Ω) dönüşümleri yapılmış, daha sonra da (4) numaralı formül yardımıyla da performans istatistiği hesaplanmıştır

Çizelge 4. Manyezitin çözündürülmesinin optimizasyonundaki % dönüşüm değerleri

Deney No	Reak. Sıcaklığı (°C)	Katı-sıvı oranı (g.mL) ⁻¹	Tane Boyutu (mesh)	Asit Konsan. (M)	Reak. Süresi (dakika)	% Mg		
						Ort.	Ω Dönüş.	S/N Değerleri
1	60	1/20	-20+30	1,25	60	33.85	-2.910	9.277
2	60	1/25	-30+40	1,5	70	45.86	-0.722	-2.833
3	60	1/30	-60+80	1,75	80	58.39	1.471	3.355
4	60	1/35	-80+120	2	90	67.22	3.118	9.877
5	70	1/20	-30+40	1,75	90	74.19	4.584	13.226
6	70	1/25	-20+30	2	80	65.90	2.861	9.131
7	70	1/30	-80+120	1,25	70	71.63	4.022	12.090
8	70	1/35	-60+80	1,5	60	69.51	3.579	11.075
9	75	1/20	-60+80	2	70	76.20	5.054	14.072
10	75	1/25	-80+120	1,75	60	79.89	5.991	15.550
11	75	1/30	-20+30	1,5	90	85.95	7.866	17.915
12	75	1/35	-30+40	1,25	80	83.06	6.905	16.783
13	80	1/20	-80+120	1,5	80	92.90	11.168	20.959
14	80	1/25	-60+80	1,25	90	99.34	21.776	26.759
15	80	1/30	-30+40	2	60	81.30	6.382	16.100
16	80	1/35	-20+30	1,75	70	91.79	10.485	20.411

Şekil 2.Reaksiyon parametreleri üzerine performans istatistiğinin etkisi



Asit konsantrasyonu arttıkça çözmede etkin olan H^+ iyonu konsantrasyonu arttığı çözünmede artmaktadır. Belirli bir konsantrasyon değerinden sonra konsantrasyonun artması ile çözeltideki H^+ iyonları, tanecik çevresinde çok hızlı reaksiyon vererek bir doyumluk değerine ulaşmaktadır. Bu da katı çevresinde zor çözünen bir film tabakası meydana getirmektedir ve dolayısıyla çözünme hızı azalmaktadır (Imamutdinova, 1967; Demir 2003). Katı-sıvı oranının artması, birim çözücü başına düşen katı miktarının artmasına ve dolayısıyla çözünme miktarının azalmasına neden olmaktadır. Tane boyutunun azalması ile dönüşüm yüzdesi artmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin artmasıyla çözünürlük artmaktadır (Bayrak, 2005).

Heterojen reaksiyon sistemleri için, reaksiyon hızını kontrol eden mekanizma, optimizasyonu etkileyen parametreler göz önüne alınarak belirlenebilir. ANOVA tablosuna göre en etkili parametre sıcaklık olduğundan, reaksiyon hızının, kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu söylenebilir (Çopur, 2004). Deney sonuçlarından elde edilen aktivasyon enerjisinin (61,73 kJ/mol) olması yine sistemin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, hem optimizasyondan elde edilen sonuçlar hem de kinetik olarak elde edilen sonuçlar birbirlerini desteklemektedir (Bayrak, 2005).

Çalışmaya ait varyans analizi Bayrak 2005'te verilmiştir. Varyans analizi sonucunda, sıcaklığın, reaksiyon üzerinde %75.83 gibi oldukça yüksek oranda etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Reaksiyon üzerinde etkisi en düşük parametre olan katı/sıvı oranı çıkarılarak etkisi hataya ilave edilmiştir. Bu da istatistiksel olarak, katı/sıvı oranının her seviyesinin etkisinin yaklaşık eşit olduğu anlamına gelmektedir. Büyük ölçekteki işletmeler düşünüldüğünde, yapılan deneylerden en etkisiz parametre olan katı/sıvı oranının 4. seviyesi olan 1/35 yerine 1. seviyesi olan 1/20 alınmasıyla çözünürlüğün çok fazla etkilenmediği görülmüştür (Bayrak, 2005).

Belirlenen optimum çalışma şartlarında yapılan doğrulama deneyinden, %98.79'luk dönüşüm elde edilmiştir (Çizelge 5). Deney sonuçları, hesaplanan güven aralığı içinde olduğundan deneysel sonuçların %5 hata düzeyinde kabul edilebileceği söylenebilir.

Çizelge 5. Optimum çalışma şartları ve tahmin edilen çözünme miktarları

Parametre	Optimum seviye	Optimum değer
A Reaksiyon sıcaklığı (°C)	4	80
B Katı-sıvı oranı (g.mL ⁻¹)	4	1/35
C Tane boyutu (µm)	4	-80 +120
D Asit konsantrasyonu (M)	1	1.25
E Süre (dakika)	4	90
Tahmin edilen çözünme miktarı (%)	99.90	
Tahmini güven aralığı (%)	96.59 – 100.00	
Deneysel olarak elde edilen miktar (%)	98.79	

KAYNAKLAR

- Bayrak, B. A. (2005). Ham ve Kalsine Manyezit Cevherinin Glukonik Asit Çözeltilerinde Çözündürülme Kinetiği ve Optimizasyonu, Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Bayrak, O.Ü., Hattatoglu, F. and Hınıslioglu, S. (2010). Determination of Modulus of Rupture of Pavement Concrete with Silica Fume and Fly Ash using Taguchi Technique, *International Journal of Civil and Structural Engineering*, 1(3), 518-533.
- Beşe, V., Ata, O.N., Çelik, C. and Çolak, S., (2003). Determination of the Optimum Conditions of Dissolution of Copper in Converter Slag with Chlorine Gas in Aqueous Media, *Chemical Engineering and Processing*, 42, 291-298.
- Çopur, M., Özmetin, C., Özmetin, E. and Kocakerim, M.M., (2004). Optimization Study of the Leaching of Roasted Zinc Sulphide Concentrate with Sulphuric Acid Solutions, *Chemical Engineering and Processing*, 43,1007-1014.
- Demir, F., (2003). Manyezitin Kalsinasyon Kinetiği ve Sitrik Asit Çözeltilerindeki Çözünürlüğü, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Demir, F., Donmez, B., (2008). Optimization of the Dissolution of Magnesite in Citric Acid Solutions, *International Journal of Miner. Processing*, 87, 60-64.
- Furmann, N.H., (1963). *Standart Methods of Chemical Analysis*. D.Van. Nastrand Company, 6th ad., New Jersey.
- Havuz, T. Donmez, B. and Celik, C., (2010). Optimization of Removal of Lead from Bearing-lead Anode Slime, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 355–358.
- Imamutdinova, V.M. and Bikchurova, A.K., (1967). Kinetics of Dissolving Borates in HNO₃ Solutions, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 40(7), 1616-1618.
- Küçük, Ö. (2003). Uleksitten Monosodyum Pentaborat Üretimi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Yesilyurt, M., (2004). Determination of the Optimum Conditions for the Boric Acid Extraction from Colemanite Ore in HNO₃ Solutions, *Chemical Engineering and Processing*, 43(10), 1189-1194.