





Mekanik Aktivasyon Yapılmış Çinko Konsantrelerinde Kavurma Sıcaklığının Redüksiyonuna Etkisinin Termal Analiz Yöntemleri ile İncelenmesi

¹Faysal Demir, *¹Hasan Algül, ²Harun Gül, ²Mustafa Akçil, ¹Ahmet Alp

¹Sakarya Üniversitesi, Müh. Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya, faysaldemir1@gmail.com 

¹Sakarya Üniversitesi, Müh. Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya, halgul@sakarya.edu.tr 

²Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Tek. Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya, harungul@subu.edu.tr 

²Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Tek. Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya, makcil@subu.edu.tr 

¹Sakarya Üniversitesi, Müh. Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya, alp@sakarya.edu.tr 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 21.12.2020

Kabul Tarihi: 31.03.2021

Öz

Sfaleritler çinko üretimi için dünyada en çok kullanılan cevherlerdir. Dünyada çinko üretimi hurda malzemelerinden sonra en çok sfalerit cevherlerinden üretilmektedir. Sfalerit cevherlerinde çinko eldesi için hem hidrometalurjik hem de pirometalurjik prosesler kullanılmaktadır. Türkiye’de sülfürlü çinko cevheri üretimi yapılmasına rağmen cevherden çinko üretimi yapan tesis bulunmamaktadır. Mevcutta flotasyonla zenginleştirilip yurt dışına satılmakta olan Çanakkale Yenice bölgesi konsantreleri mekanik aktive edilmiştir. Sonrasında farklı sıcaklıklarda oksitlenen konsantreler grafit ile karıştırılarak bir termal analiz cihazında redüklenmiştir. Redüksiyon işlemi azot atmosferinde gerçekleştirilerek cevherin yüksek sıcaklık davranışı ve kimyasal davranışlar incelenmiştir. Çalışmada analiz ve karakterizasyon için X ışını floresansı (XRF), X-ray difraktometresi (XRD), taramalı elektro mikroskopu-Enerji dağılımlı X-ışın spektrometresi (SEM-EDS-Mapping) ve termal analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çinko konsantresi, mekanik aktivasyon, XRF, SEM-EDS, termal analiz

The Effect of Mechanical Activation and Roasting Temperature on the Reduction of Zinc Concentrates

Faysal Demir¹, Hasan Algül*¹, Harun Gül², Mustafa Akçil², Ahmet Alp¹

¹Sakarya Üniversitesi, Müh. Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya, faysaldemir1@gmail.com

¹Sakarya Üniversitesi, Müh. Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya, halgul@sakarya.edu.tr

²Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Tek. Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya, harungul@subu.edu.tr,

²Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Tek. Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya, makcil@subu.edu.tr,

¹Sakarya Üniversitesi, Müh. Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya, alp@sakarya.edu.tr

Abstract

Sphalerites are the most widely used ores in the world for zinc production. Global zinc production is produced mostly from sphalerite ores as well as from scrap materials. To obtain zinc in sphalerite ores, hydrometallurgical and pyrometallurgical processes are used. Although zinc sulphide ore produced in Turkey, there are no plants for production of zinc from ore. Çanakkale Yenice region concentrates which are still enriched with flotation and sold abroad have been mechanically activated. Subsequently, concentrates oxidized at different temperatures were mixed with graphite and reduced in a thermal analyzer. Reduction was performed in a nitrogen atmosphere to investigate high temperature behavior and chemical behavior of ores. X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy- energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS-Mapping) and thermal analysis studies were carried out for analysis and characterization.

Keywords: Zinc concentrate, mechanic activation, XRF, SEM-EDS, thermal analysis

1. GİRİŞ

Çinko üretimi hurda malzemelerin yanında en çok sfalerit (ZnS) cevherinden üretilmektedir. Dünyada çinko üretimi için pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler

kullanılmaktadır [1]. Bu yöntemlerin her ikisinde de ilk aşamada kavurma yapılmaktadır [2]. Türkiye’de sülfürlü çinko cevheri üretimi yapılmasına rağmen cevherden çinko üretimi yapan tesis bulunmamaktadır. Üretilen çinko-kurşun cevherleri ihraç edilmekte, çinko metal ihtiyacı ise ithalat

*Sorumlu yazar: Sakarya Üniversitesi, Müh. Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Sakarya, halgul@sakarya.edu.tr

yoluyla karşılanmaktadır [3]. Endüstriyel uygulamalarda sülfürlü çinko konsantreleri öncelikle yüksek sıcaklıkta hava atmosferinde kavrulmakta olup, bu esnada konsantredeki çinkonun yaklaşık %90'ı çinko okside dönüşürken, %10'luk kısmı ise çinko ferriti ($ZnFe_2O_4$) oluşturmaktadır [4]. Üretilen çinko oksit esaslı ürün (kalsine) daha sonra karbonla redüklenmektedir [5].

Çinko oksidin CO tarafından indirgenmesi $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'den sonra başlıyor olsa da reaksiyonun istenen hızda devamı için sıcaklığın $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerine çıkması gerekmektedir [6].

Literatürde birçok cevherin redüksiyonuna ait çalışmalar söz konusu olup, bu çalışmalardan birinde kromit cevherinin karbotermik indirgenmesi termal analiz çalışması ile incelenmiştir. Çalışmada kok, cevher ve bilya ağırlık oranlarının değişimi, değirmen koşullarında çalışılmış, numuneler oda sıcaklığından $1823\text{ }^\circ\text{K}$ e kadar termal analiz cihazında kontrollü ortamda ısıtılmış ve alaşım oluşumu araştırılmıştır. Kromitin redüksiyonunun $1573\text{ }^\circ\text{K}$ de başladığı, $1623\text{ }^\circ\text{K}$ de iki çeşit krom karbür, $1673\text{ }^\circ\text{K}$ de ise Cr-Fe-karbürlerin oluştuğu gözlenmiştir [7].

Manganez oksit cevheriyle ilgili bir başka çalışmada, manganez oksit cevherinin indirgenmesi ile ilişkili reaksiyonların, küçük bir ekzotermik reaksiyonla $330\text{ }^\circ\text{C}$ civarında başlamış olduğu, $400\text{ }^\circ\text{C}$ ve $480\text{ }^\circ\text{C}$ 'de iki endotermik reaksiyonla devam ettiği ifade edilmiştir. Bu reaksiyonların kaynağı olan CO in üretilmesi ise yaklaşık $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki biyokütle gazlaştırma reaksiyonu yoluyla gerçekleşmiş olup, üretilen indirgeyici CO gazı ile manganez oksit cevherinin aşamalı olarak redüksiyonunun vuku bulduğu açıklanmıştır [8].

Bu çalışmada yurt dışına satılan Çanakkale bölgesi sülfürlü konsantre çinko cevherlerinin kavurma ve grafitle redüksiyon koşulları Termal analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiş olup, literatüre de önemli özgün bilgiler sunmaktadır.

2. YÖNTEM

2.1. Numunenin Temini ve Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan çinko sülfür konsantresi, Çanakkale-Yenice yöresinden OREKS MADENCİLİK LTD.ŞTİ'den temin edilmiştir. Konsantrenin homojen hale gelmesi için bilyalı ve halkalı değirmende öğütüldükten sonra neminden arındırılmak üzere etüvde bekletilmiş ve akabinde 200 mesh elek altına elenmiştir. Sonraki çalışmalar bu numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin aktivasyon işlemi için Fritch marka gezegensel bilyalı değirmen kullanılmıştır. Aktivasyon için WC hazne kullanılmış olup, aktivasyonda 10 mm çaplı WC bilyalar kullanılmıştır. Bilya/numune ağırlık oranı 30 olarak seçilmiştir. Aktivasyon hızı 600 devir/dakikadır (devir/dk.). Öğütme işlemleri kuru ortamda gerçekleştirilmiştir.

2.2. Kimyasal Analiz

Konsantrenin analizi XRF analizi BRUKER AXS'in S8 Tiger Dalgaboyu Dağılımlı XRF analiz cihazı ile yapılmış olup, analiz sonucu aşağıdaki Tablo 1 de verilmiştir.

Tablo 1. Numunenin kimyasal bileşimi.

Elementler (%)						
ZnO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO	PbO	CuO
%41,75	30,48	3,50	1,59	1,56 ₂	1,27	0,53
CaO	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	Diğerleri	K.K.	Nem
0,37	0,26	0,20	0,16	0,09	18,03	1,16

2.3. SEM-EDS Analiz Çalışmaları

Konsantre cevherin $600, 700, 800$ ve $900\text{ }^\circ\text{C}$ kavurma yapılmış numunelere tane boyut analizleri, elementel analizler ve mapping çalışmaları yapabilen "Jeol JSM 6060 LV" marka cihaz ile taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) kullanılarak yapılmıştır.

2.4. X-Işınları Difraktometresi Çalışmaları

Rigaku marka D/MAX/2200/PC model X-ışını cihazı ile $600, 700, 800$ ve $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kavrulma yapılmış çinko sülfür cevherlerine mineralojik analizler yapılarak kalsinasyon sıcaklığının etki incelenmiştir.

2.5. Termal Analiz Çalışmaları

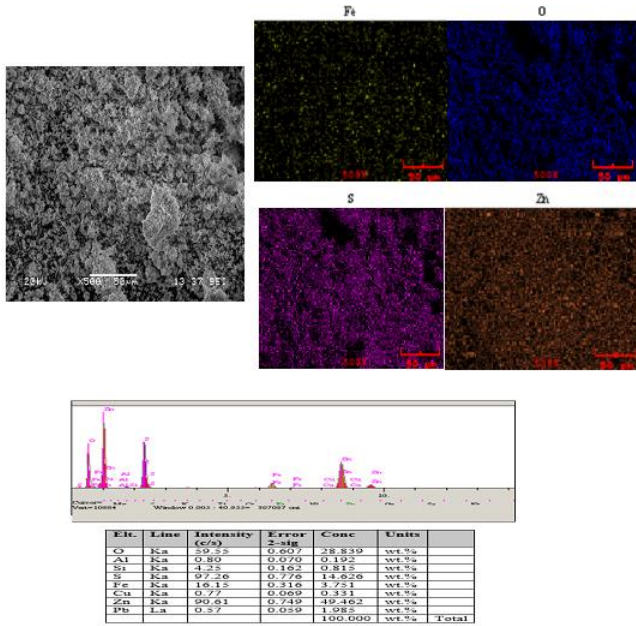
Termal analiz çalışmaları TA marka Q600 model simültane termal analiz cihazı kullanılarak $10^\circ\text{C}/\text{dk}$. ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Aktive edilmiş ve $600, 700, 800$ ve $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kavrulmuş numunelerin grafitle karıştırılarak, redüksiyon koşullarının incelenmesi için yapılan çalışmalar havasız ortamda ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Numunelere oda sıcaklığından $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar dinamik bir termal işlem uygulanmıştır.

3. DENEYSEL BULGULAR

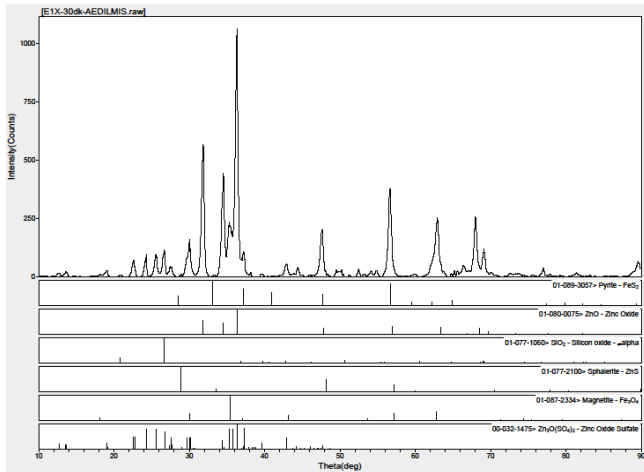
Kısım 2.1 de ifade edildiği şekliyle 30 dk aktive edilmiş konsantrenin $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 240 dk kavrulmuş ürününün SEM-EDS ve Mapping analizi Şekil 1 de görüldüğü gibidir.

Şekil 1 de görüldüğü gibi üründe çinkodan sonra en çok bulunan elementin oksijen olduğu EDS değerlerinden anlaşılmaktadır. Kavurma sonucu yapıdaki kükürdün büyük oranda oksijen ile yer değiştirdiği gözükmektedir. Üçüncü en yüksek bileşenin kükürt olması ise oksidasyonun total oksitleyici kavurma şeklinde gerçekleşmediğini de ortaya koymaktadır.

30 dk aktive edilmiş ve $600\text{ }^\circ\text{C}$ de kavrulmuş ürünün X-ray analizi ise Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 1. 600 devir/dk.'da, bilya/numune:30/1 şartlarında gezegensel değirmende 30 dk. aktive edilmiş, 600 °C'de 240 dk. kavrulmuş cevherin SEM-EDS ve mapping analizi.

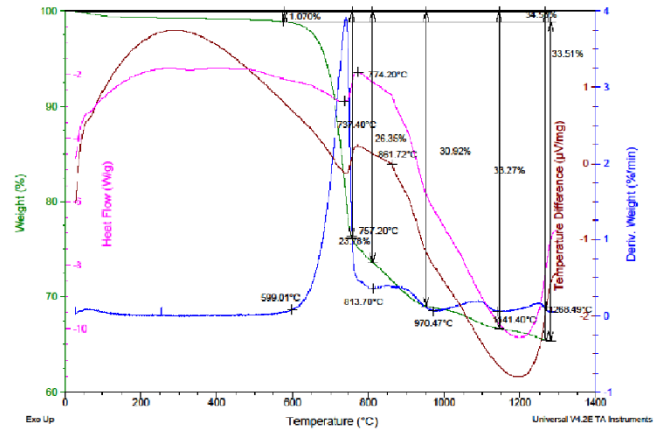


Şekil 2. Aktive edilmiş (30 dk.) ve 600 °C'de kavrulmuş ürünün X-ray analizi.

Şekil 2'den görüldüğü gibi kavrulmuş üründe ZnO yanında çok az miktarda da olsa ZnS ün varlığına da rastlanmış, yapıda sülfatların ($Zn_3O(SO_4)_2$) da oluştuğu, piritin bir kısmının varlığını sürdürürken, diğer bir kısmının ise manyetite dönüştüğü de gözükmemektedir.

30 dk. aktive edilmiş cevherin 600°C'de kavrulmuş ürüne grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 3'te verilmiştir.

Şekil 3'ten görüldüğü gibi toplam ağırlık kaybı %33,51 olarak gerçekleşmiştir. Yaklaşık 599 °C ye kadar %1,07'lik, bu sıcaklıktan sonra ise %32,44 lük ağırlık kaybı meydana gelmiştir. DTG de pikler şeklinde gözükken önemli ağırlık kayıplarının 599 °C -813,7 °C, 813,7 °C -970 °C, 970 °C -1141 °C ve 1141 °C -1268 °C sıcaklıklar arasında 4 adımda meydana geldiği gözükmemektedir.



Şekil 3. Aktive edilmiş (600 devir/dk. da 30 dk.) mineralin 600°C'de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri.

Şekil 3'te DTG deki en fazla ağırlık kaybı 599 °C-813,7 °C'ler arasında olup, numunede %26,35'lik ağırlık azalmasına sebep olmakta, bu da toplam ağırlık kaybının %78,63'lük kısmına tekabül etmektedir. Bu kayıp DTA ve DSC de ardarda meydana gelen endotermik-ekzotermik davranışla kendini göstermiştir. Ağırlık kaybından kaynaklı hadise, 600 °C'de yapılan kavurma işlemi sırasında yapıda oluşan sülfatların, termal analiz sırasında parçalanmasından oluşmuş olup, DCS ve DTA da 737,4°C'de endo pik vermiştir.

Kalsinedeki muhtemel olan ve kavurma sırasında oksitlenen bakırın (CuO veya Cu_2O), soy davranması nedeni ile metale redüksiyonunun serbest enerji değerleri açısından en kolay olduğu ve ilk redüklenecekler arasında olduğu ifade edilmektedir. Hatta oluşacak bakırın, çinko ile alaşım yapabileceği de literatürde yer almaktadır [9]. Katı fazda var olması muhtemel bakır oksitlerin, sülfatların parçalanma hadiseleri nedeni ile gecikmeli olarak 737,4 °C'den sonra redüklenmeye başladıkları da muhtemeldir.

Kurşunun oksijene olan ilgisi de düşük düzeyde olduğundan bakırda olduğu gibi PbO in metale redüksiyonunun serbest enerji değerleri açısından kolay olduğu ve ilk redüklenecekler arasında olduğu ifade edilmektedir. Yapıdaki azlığı nedeni ile X-ray de varlığı ispatlanamasa da EDS de varlığı gözlemlendiğinden bu hadisenin olma olasılığı da mevcuttur. $PbO + C = Pb + CO$ (veya $PbO + CO = Pb + CO_2$, $CO_2 + C = 2CO$) redüksiyon reaksiyonunun serbest enerjisinin negatif olduğu ve 600°C'lerde oluşabileceği, ancak bunun X-raylerden anlaşıldığı kadarıyla ortamda oksijen varsa sınırlı olarak gerçekleştiği, oksijen yoksa 500 °C'lerde bile metalik kurşuna redüklenebildiği ifade edilmiştir [10]. Bu nedenle bu reaksiyonun da bu aralıkta meydana gelmesi söz konusudur. Ayrıca yapıda varlığı X-ray ile (Şekil 2) ispatlanan bir miktar pirit (FeS_2) de bu aralıkta parçalanırken kükürt gazı çıkararak oksitlenmektedir. Bakır ve kurşun oksitlerin redüksiyonu DTA ve DSC de 774,2 °C'de gözükken ekzotermik pik ile kanıtlanmıştır.

DTG deki büyük ikinci pik ile (813,7 °C-970,47 °C) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir:

600 °C'de kavrulmuş üründe var olan Fe_3O_4 'ün FeO ya indirgenmesinin ($Fe_3O_4 + CO = FeO + CO_2$) 650 °C'nin üzerinde gerçekleştiği de ifade edilmektedir. Ancak önceki adımda ifade edilen parçalanma ve bakır, kurşun redüksiyonları dolayısı ile bu hadise biraz gecikmeli olarak bu aralıkta gerçekleşmektedir. FeO in Fe'e indirgenmesinin ise 705 °C'nin üzerinde mümkün olduğu, bu hadisenin de doğal olarak gecikmeli de olsa bu aralıkta meydana geleceği anlaşılmaktadır [11]. Burada 861 °C'de çok küçük bir ekzotermik pik gözükmiştir.

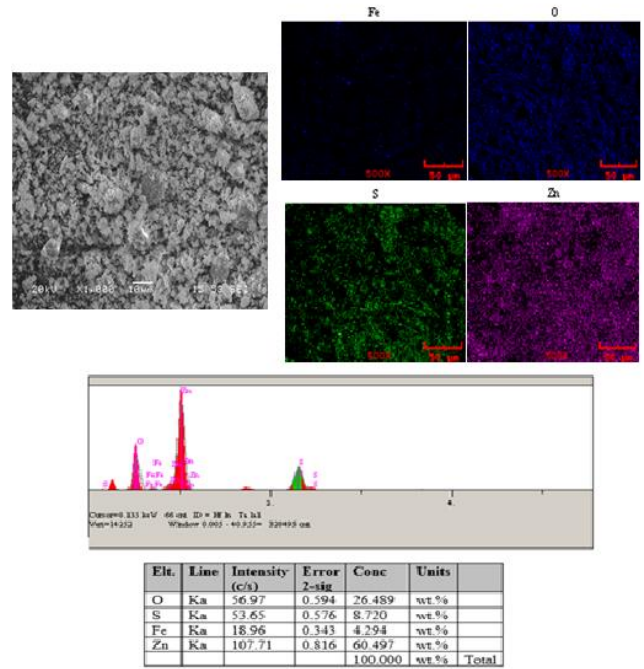
DTG deki büyük üçüncü pikle (970,47 °C-1141,4 °C) şu hadiseler gerçekleşmektedir:

ZnO in ise 920-950 °C'lerde indirgenmesinin başlayacağı ifade edilmiştir. Redüksiyon ürünü çinkonun daha önce redüklenmiş bakır, kurşun ve çinko metalleri ile alaşım yapabileceği de ifade edilmiş, diğer metal oksitlerinin redüksiyonuna nazaran çinkonun redüksiyon reaksiyonunun endotermik olduğu belirtilmiştir. DTA ve DSC eğrilerinin yönünün yaklaşık bu sıcaklıklardan itibaren aşağı (endo) yönde hareketi de bunu doğrulamaktadır. Çinkonun redüksiyonunun ($ZnO + C = Zn + CO$) birkaç adımda cereyan ettiği de gözükmektedir.

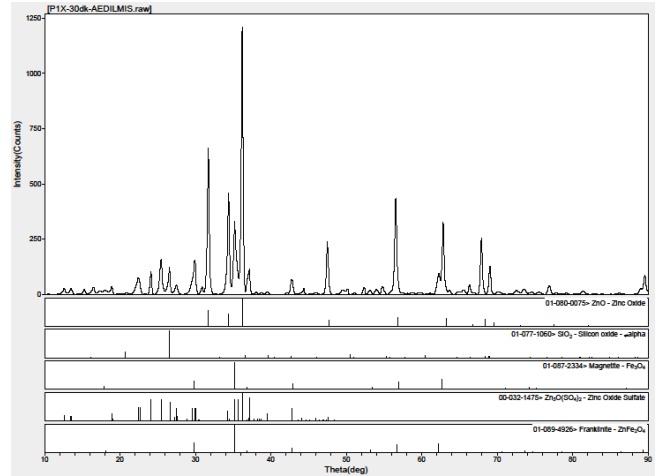
DTG'deki büyük dördüncü pik ile çinko oksitinin redüksiyonunun (1141,4 °C-1268,49 °C) devam etmekte olduğunu, DTA ve DSC eğrilerinin yönünün 970°C'den sonra aşağı yönde oluşması (endotermik reaksiyon) doğrulamaktadır.

Kısım 2.1 de ifade edildiği şekliyle 30 dk aktive edilmiş konsantrenin 700 °C'de 240 dk kavrulmuş ürünün SEM-EDS ve Mapping görüntüleri Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4'te görüldüğü gibi EDS analizinden numunenin % ağırlıkça en çok çinko içerdiği gözükmektedir. Kavrulmuş numunede kükürdün halen oldukça yüksek oranda var olmasına rağmen orijinal numuneye göre daha az olduğu da gözükmektedir. Öbür yandan numunedeki oksijen içeriğinin de ikinci en yüksek element olduğu, üçüncü bileşen olarak da kükürdün olduğu görülmektedir. Bu durum sülfatlayıcı kavurma işleminin gerçekleştiğini de göstermektedir.

Aktive edilip 700 °C'de 240 dk. kavrulmuş cevherin X-ray analizi Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5'ten görüldüğü gibi 600 °C'de çok az miktarda da olsa ZnS ün varlığına da rastlanmış iken, 700 °C'de ZnS ün tamamının ZnO'e dönüştüğü, sülfatların ($Zn_3O(SO_4)_2$) da oluştuğu, piritin ise tamamının oksitlendiği, 600 °C'de numunede manyetit (Fe₃O₄) oluştuğu, çinko ferritin (ZnFe₂O₄) oluşmadığı, 700 °C'de ise çinko ferritin de oluştuğu gözükmektedir.



Şekil 4. 600 devir/dk.'da, bilya/numune:30/1 şartlarında gezegensel değirmende 30 dk. aktive edilmiş, 700°C'de 240 dk. kavrulmuş cevherin SEM-EDS ve Mapping analizi.

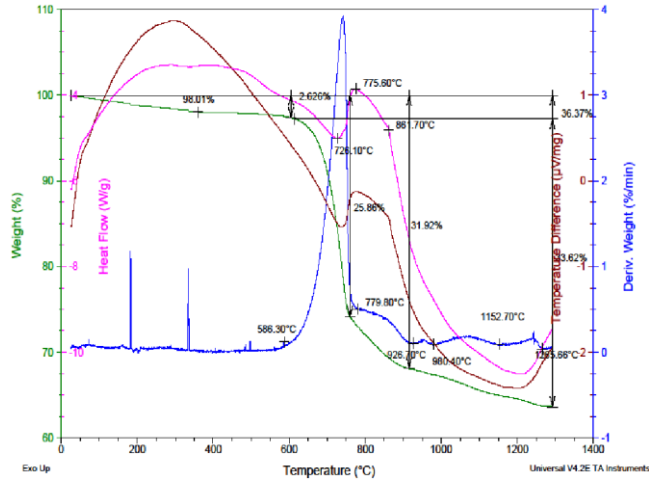


Şekil 5. 600 devir/dk.'da, bilya/numune:30/1 şartlarında gezegensel değirmende 30 dk. aktive edilmiş, 700°C'de 240 dk. kavrulmuş cevherin X-ray analizi.

600 devir/dk.'da 30 dk. aktive edilmiş cevherin 700 °C'de kavrulmuş ürüne grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 6'da verilmiştir.

Şekil 6'dan görüldüğü gibi toplam ağırlık kaybı %36,37 olarak gerçekleşmiştir. 600 °C'de kavrulmuş numuneye göre 700 °C'de kavrulmuş ürünün TG sinde daha fazla ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Bu durum da 700 °C'de katı fazda daha fazla sülfatların teşekkül ettiğini göstermektedir.

En büyük pikin oluşmaya başladığı 586 °C'den sonra %33,74'lük bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu kayıp 600 °C'de kavrulmuş ürünün termal eğrisine göre kimyasal reaksiyonun hem daha düşük sıcaklıkta başladığını hem de daha fazla % ağırlık kaybının oluştuğunu göstermektedir. 600 °C'lik çalışma 4 adımlı gözükmüş iken, bu çalışmada ise DTG de pikler 5 adımda ve sırasıyla 586 °C-779 °C, 779 °C -926 °C, 926 °C -980 °C, 980 °C -1152 °C ve 1152 °C -1300°C sıcaklıklar arasında meydana gelmektedir.



Şekil 6. 600 devir/dk.'da 30 dk. aktive edilmiş cevherin 700°C'de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri.

DTG'deki büyük ilk pik 600 °C'lik çalışmada 599 °C-813,7 °C'ler arasında meydana gelirken, 700 °C'lik çalışmada 586 °C-779 °C'ler arasında gerçekleşmektedir. Bu kayıpların sebebi aynı olup, bunu simgeleyen endo pik 600 °C'lik çalışmada 737,4 °C'de meydana gelirken 700 °C'lik çalışmada 726,1 °C'de endo pik vermiştir. Bu ilk pikin reaksiyon adımının ilk ve son sıcaklıkları ile maksimum pik sıcaklığının 600 °C'lik çalışmaya göre düşmesi, muhtemelen daha yüksek sıcaklıkta yapıda oluşmuş sülfatların daha fazla olmasından kaynaklı SO₃ kısmi basıncının daha fazla artmasıdır. Bakır ve kurşun oksitlerin redüksiyonu DTA ve DSC'de 600 °C'lik çalışmada 774,2 °C'de, 700 °C'lik çalışmada ise 775,6 °C'de ekzotermik pik şeklinde gözükmiştir.

600 °C'lik çalışmada DTG de büyük ikinci pik 813,7°C-970,47 °C'ler arasında meydana gelirken, 700 °C'lik çalışmada ise 779 °C-926 °C ve 926 °C-980 °C'ler arasında iki pik şeklinde gerçekleşmektedir. Daha önce 600 °C'lik ürün için ifade edilen gerekçeler ve çok küçük ekzotermik pikin sıcaklığı 700 °C'lik ürün için de aynıdır.

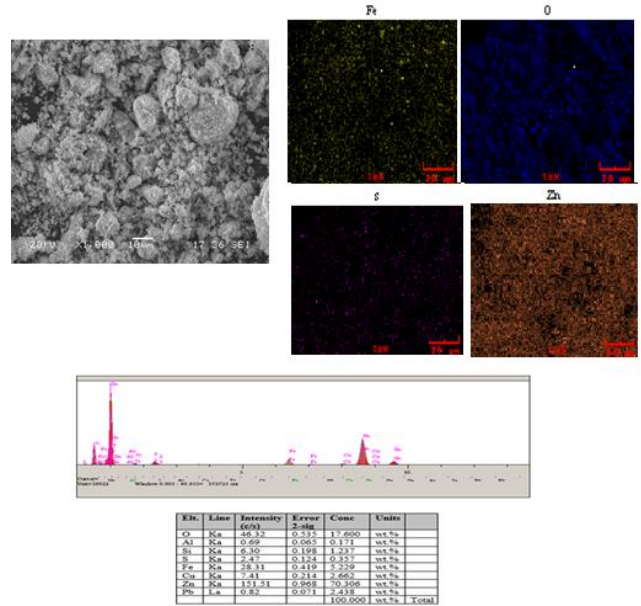
DTG'deki büyük üçüncü pikte (926°C-980°C'leri arasında) çinkoferritin redüklendiği, ilaveten DTA ve DSC eğrilerinde çinkonun oksitten de redüksiyonunun (ZnO+C=Zn+CO) endotermik olup, bu aralıkta cereyan ettiği de gözükmektedir.

DTG'deki büyük dördüncü ve beşinci pik ile (980 °C-1152 °C ve 1152 °C-1300 °C'ler arasında) DTA ve DSC eğrilerinde derin büyük bir vadi şeklinde bir endotermik reaksiyonların oluşması, çinkonun redüksiyonunun bu aralıkta da çok adımlı olarak devam ettiğini doğrulamaktadır.

Kısım 2.1'de ifade edildiği şekliyle 30 dk. aktive edilmiş konsantrenin 800 °C'de 240 dk. kavrulmuş ürünün SEM-EDS ve Mapping analizi Şekil 7'de görülmektedir.

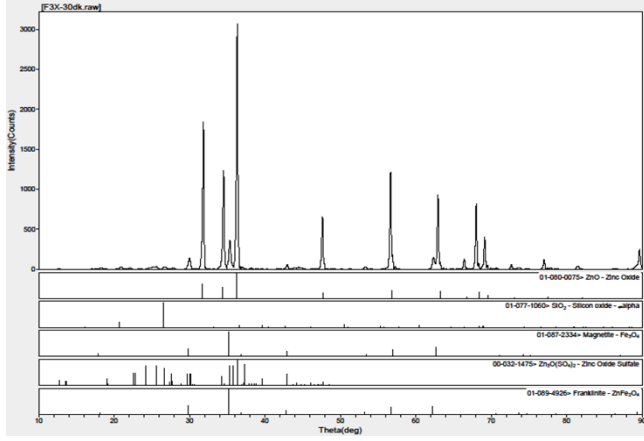
Şekil 7 kavrulmuş numunenin en çok çinko içerdiği, kükürdün hemen hemen yok denecek kadar az olduğu, oksijen içeriğinin ise son derece yüksek olduğu, kavurma işlemi sonucu oksit içeriğinin çok yükseldiğini de ispatlamaktadır. 700 °C'de üçüncü en yüksek element kükürt iken 800 °C'de çok az olması, sülfatların parçalandığını göstermektedir.

Kısım 2.1'de ifade edildiği şekliyle 30 dk. aktive edilmiş 800 °C'de 240 dk. kavrulmuş konsantrenin X-ray analizi Şekil 8'de verilmiştir.

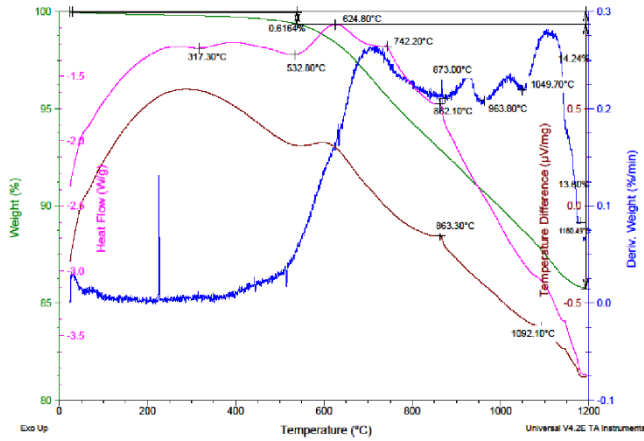


Şekil 7. 600 devir/dk.'da, bilya/numune:30/1 şartlarında gezegensel değirmende 30 dk. aktive edilmiş, 800 °C de 240 dk. kavrulmuş konsantrenin SEM-EDS ve Mapping analizi.

Şekil 8'den görüldüğü gibi 800 °C'de kavrulmuş numunede ZnO, Fe₃O₄, Zn₃O(SO₄)₂, ZnFe₂O₄ ve SiO₂ gözükmektedir. 600°C'de kavrulmuş numunede çok az miktarda da olsa ZnS ün varlığına da rastlanmış iken, 700 °C'de ve 800 °C'de ZnS'ün tamamının ZnO'e dönüştüğü görülmüştür. 600 °C ve 700°C'de fazla miktarda var olan sülfatların (Zn₃O(SO₄)₂) 800°C'de çok azaldığı gözükmektedir. 600 °C'de kavrulmuş üründe piritin bir kısmı varlığını sürdürürken, diğer bir kısmının ise manyetite dönüştüğü, 700 °C ve 800 °C'de ise piritin tamamının oksitlendiği görülmüştür. 600 °C'de çinko ferritin oluşmadığı, 700 °C ve 800 °C'de ise ilaveten çinko ferritin (ZnFe₂O₄) de oluşmaya başladığı gözükmektedir.



Şekil 8. 30 dk aktive edilmiş 800 °C'de 240 dk. kavrulmuş konsantrenin X-ray analizi.



Şekil 9. 600 devir/dk.'da 30 dk. aktive edilmiş cevherin 800°C'de kavrulmuş ürüne grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri.

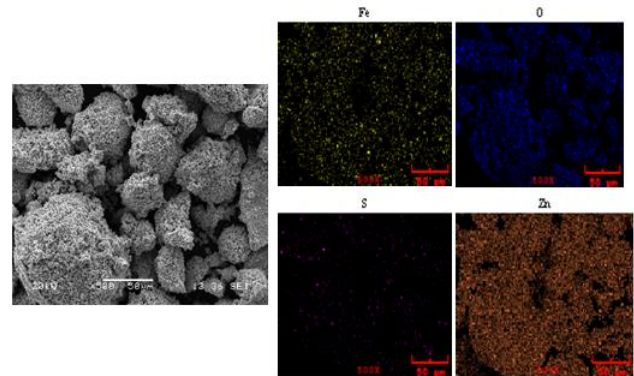
DTG'deki büyük ilk pikde (532 °C -873 °C'ler arasında) şu hadiseler gerçekleşmektedir:

Önceki çalışmalarda (600 °C ve 700 °C'lerde) ilk büyük pik endotermik hadise ile meydana gelirken, 800 °C'de ön kavurma sırasında parçalanmasından dolayı sülfatları çok çok az içeren bu ürünün termal analizi sırasında belirgin büyük bir endotermik pik aynı bölgede oluşmamıştır.

Konsantrede kavurma sırasında oksitlenen bakırın (CuO veya Cu₂O), soy davranması nedeni ile metale redüksiyonunun en kolay olduğu oluşacak bakırın çinko ile alışım yapabileceği de literatürde yer almaktadır [11]. Kurşunun oksijene olan ilgisi de düşük düzeyde olduğundan PbO'in metale redüksiyonunun kolay olduğu, yapıdaki azlığı nedeni ile X-ray'de varlığı ispatlanamasa da EDS'de varlığı gözlemlendiğinden bu hadisenin olma olasılığı da mevcuttur. PbO'in Pb'a redüksiyon reaksiyonunun serbest enerjisinin negatif olduğu ve 600 °C'lerde oluşabileceği, ancak bunun X-raylerden anlaşıldığı kadarıyla ortamda oksijen varsa sınırlı olarak gerçekleştiği, oksijen yoksa 500 °C'lerde bile metalik kurşuna redüklenebildiği ifade edilmiştir [10].

800 °C'de kavrulmuş üründe varlığı ispatlanan Fe₃O₄'ün FeO'ya indirgenmesi 650 °C'nin üzerinde gerçekleşmektedir. Oluşan FeO'in Fe'e indirgenmesinin 705 °C'nin üzerinde mümkün olduğu, bu hadisenin de doğal olarak bu aralıkta meydana geleceği anlaşılmaktadır [11]. Katı fazda var olması muhtemel bakır oksitlerin ve kurşun oksitlerin redüksiyonu ile manyetit DSC'de 624 °C ve 722 °C'lerde toplam ısı yekünü olarak ekzotermik pikler şeklinde ortaya çıkması bu reaksiyonların komplike olarak bu aralıkta meydana geldiğini göstermektedir. DTG'deki ikinci büyük pik ile (873 °C-963 °C'de) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir: X-ray'de kavrulmuş üründe varlığı gözlenen çinkoferritin ZnFe₂O₄+3CO=ZnO+2Fe+3CO₂ şeklinde oluşan reaksiyonunun 900 °C'nin altında gerçekleşmeye başlayabileceği literatürde ifade edilmiştir. Daha önceki çalışmalarda parçalanma hadiselerinin sebep olduğu endo hadiselerden kaynaklı bu reaksiyon orada yüksek sıcaklıklarda meydana gelirken, çinko ferritin redüksiyonunun daha düşük olan bu sıcaklık aralığında meydana geldiği görülmektedir. ZnO'nin ise 920 °C-950 °C'lerde indirgenmesinin başlayacağı bilinmektedir. DTA ve DSC eğrilerinde çinko oksitten çinkonun redüksiyonu bu bölgede devam etmektedir. DTG'deki büyük üçüncü pikle (963 °C-1049 °C) ZnO'nin redüksiyonu devam etmektedir. DTG'deki büyük dördüncü pik ile (1049 °C-1180 °C) DTA ve DSC eğrilerinin yönünün bu sıcaklık aralığında aşağı yönde olması, derin büyük bir vadi şeklindeki bu eğilim, çinkonun redüksiyonunun bu aralıkta da devam ettiğine işaret sayılabilir.

Kısım 2.1'de ifade edildiği şekliyle 30 dk. aktive edilmiş 900 °C'de 240 dk. kavrulmuş ürünün SEM-EDS ve Mapping analizi Şekil 10'da görülmektedir.

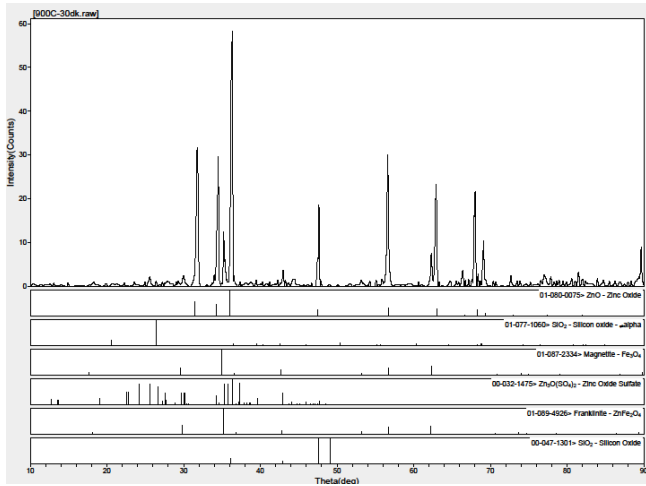


Elc.	Line	Intensity	Error	Conc	Units
C	Kα	31.44	0.431	15.758	wt. %
Al	Kα	0.74	0.008	0.249	wt. %
Si	Kα	4.01	0.128	1.952	wt. %
S	Kα	0.44	0.002	0.084	wt. %
Fe	Kα	25.72	0.383	5.408	wt. %
Cu	Kα	1.13	0.033	0.527	wt. %
Zn	Kα	123.40	0.874	75.480	wt. %
Pb	Lα	0.31	0.044	1.202	wt. %
					Total

Şekil 10. 600 devir/dk.'da, bilya/numune:30/1 şartlarında gezegensel değirmende 30 dk. aktive edilmiş, 900 °C'de 240 dk. kavrulmuş cevherin SEM-EDS ve Mapping analizi.

Şekil 10'da kavrulmuş numunenin elementel olarak ağırlıkça % olarak en çok çinko içerdiği gözükmektedir. Bu numunede kükürt yok denecek kadar azdır. Ayrıca numunedeki oksijen içeriğinin son derece yüksek olduğu da görülmektedir. EDS analizinden ikinci en yüksek element oranının ağırlıkça % olarak oksijen olduğu da gözükmektedir. 700 °C'de kavrulmuş numunelerde üçüncü en yüksek element olarak kükürt gözükürken 800 °C ve 900 °C'de çok az olması, sülfatların oluşmadığını, parçalandığını göstermektedir. Mapping analizinde de kükürdü temsil eden renk dağılımının çok az olduğu da gözükmektedir.

Kısım 2.1'de ifade edildiği şekliyle 30 dk. aktive edilmiş 900 °C'de 240 dk. kavrulmuş cevherin X-ray analizi Şekil 11'de verilmiştir. Şekil 11'den görüldüğü gibi numunede ZnO, Fe₃O₄, Zn₃O(SO₄)₂, ZnFe₂O₄ ve SiO₂ gözükmektedir. 600°C'de kavrulmuş numunede çok az miktarda da olsa ZnS ün varlığına rastlanmış iken, 700 °C, 800 °C ve 900 °C'de kavrulmuş ürünlerde ZnS'ün tamamının ZnO'ye dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca yapıda 600 °C, 700 °C ve 800 °C'de var olan sülfatların (Zn₃O(SO₄)₂) 900 °C'de çok çok azaldığı gözükmektedir. 600 °C'de kavrulmuş üründe piritin bir kısmı varlığını sürdürürken, diğer bir kısmının ise manyetite dönüştüğü gözükmekte, 700 °C, 800 °C ve 900 °C'de kavrulmuş ürünlerde ise piritin tamamının oksitlendiği görülmüştür. 600 °C'de çinko ferritin (ZnFe₂O₄) oluşmadığı, 700 °C, 800 °C ve 900 °C'de kavrulmuş numunelerde çinko ferritin artan oranda oluştuğu gözükmektedir.



Şekil 11. 600 devir/dk.'da, bilya/numune:30/1 şartlarında gezegensel değirmende 30 dk. aktive edilmiş, 900 °C'de 240 dk. kavrulmuş cevherin X-ray analizi.

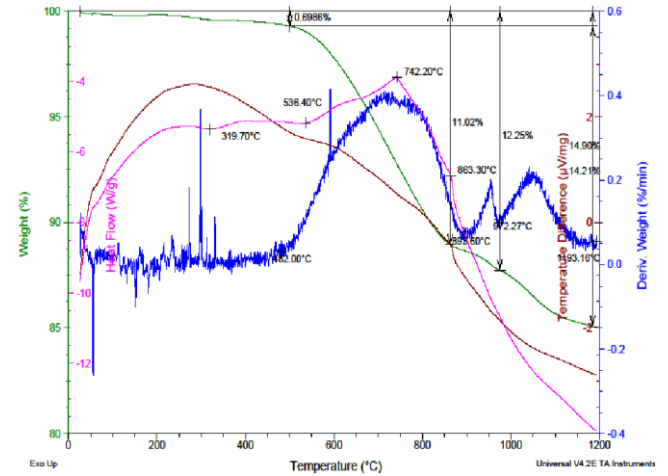
600 devir/dk.'da 30 dk. aktive edilmiş konsantrenin 900 °C'de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 12'de verilmiştir. Şekil 12'den görüldüğü gibi toplam ağırlık kaybı %14,9 olarak gerçekleşmiştir. Yaklaşık 482 °C ye kadar %0,7'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiş iken, bu sıcaklıktan sonra ise %14,2'lik ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu ağırlık kaybının 3 adımda meydana geldiği DTG'den gözükmektedir. Bu ağırlık kayıpları sırasıyla 482 °C-893 °C, 893 °C-972 °C ve 972 °C-1193 °C'ler arasında

meydana gelmektedir. Diğer sıcaklıklarda ağırlık kayıpları 4 ya da 5 adımlı olarak meydana gelirken, 900 °C'de 3 adımlı olarak meydana gelmiştir.

DTG'de görülen büyük ilk pikte (482 °C-893 °C'de) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir:

Kurşunun oksijene olan ilgisi bakır oksitte olduğu gibi PbO in metale redüksiyonunun (PbO+C=Pb+CO veya PbO+CO=Pb+CO₂, CO₂+C=2CO) serbest enerji değerinin negatif olduğu ve 600 °C'lerde bile oluşabileceği, oksijen yokluğunda 500 °C'lerde bile metalik kurşuna redüklenebildiği ifade edildiğinden bu reaksiyonun da bakır oksitin redüksiyonu gibi bu aralıkta meydana gelme ihtimali söz konusudur [7, 8]. 900 °C'deki üründe var olan Fe₃O₄'ün FeO'ya indirgenmesinin (Fe₃O₄+CO=FeO+CO₂) 650 °C'nin üzerinde gerçekleştiği de bilinmektedir.

Oluşan FeO'ın Fe'e indirgenmesinin 705 °C'nin üzerinde mümkün olduğu, bu hadisenin de doğal olarak bu aralıkta meydana geleceği anlaşılmaktadır [11].



Şekil 12. 600 devir/dk.'da 30 dk. aktive edilmiş cevherin 900 °C'de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri

DTG'de görülen büyük ikinci pikte (893 °C-972 °C'leri arasında) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir:

ZnFe₂O₄'in ZnO'ye dönüşümü, akabinde ZnO'nin ise 920 °C-950 °C'lerde indirgenmesine eşlik edeceği, redüksiyon ürünü çinkonun daha önce redüklenmiş bakır ve kurşun metalleri ile alایش yapabileceği de ifade edilmiştir. Diğer metal oksitlerinin redüksiyonuna nazarın çinkonun redüksiyon reaksiyonunun endotermik olduğu gözükmekte, DTA ve DSC eğrilerinin yönünün yaklaşık bu sıcaklıklardan itibaren aşağı (endo) yönde hareketi de bunu doğrulamaktadır. Çinkonun redüksiyonu sonraki üçüncü adımda (972 °C-1193 °C'ler arası) da devam etmektedir.

4. SONUÇLAR

Çanakkale Yenice yöresi çinko konsantrelerinin sfalerit türü olduğu tespit edilmiştir. Cevherde en çok elementel olarak

çinko yer almaktadır. Ayrıca az miktarda bakır ve kurşunun da varlığına rastlanmıştır. Düşük sıcaklıklarda (600 °C ve 700 °C'de) kavurma işleminin sülfatlayıcı olarak gerçekleştiği, daha yüksek sıcaklıklarda oksitlerin oluştuğu, kavurma sırasında çinko ferritlerin de teşekkül ettiği anlaşılmıştır. Çinko oksitinin redüksiyonunun grafitle 900°C'lerde başladığı görülmüştür.

Yazar Katkıları: Kavramsal tasarım – Ahmet ALP, Faysal Demir.; Literatür Araştırması – Harun Gül, Mustafa Akçıl.; Yazım – Faysal Demir, Hasan Algül.; Deneysel çalışmalar – Faysal Demir

Conflict of Interest: Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir. Bu çalışma, 2018 yılında kabul edilen Faysal DEMİR tarafından " Çinko sülfür cevherlerinin oksidasyon ve redüksiyon koşullarına mekanik aktivasyonun etkisi" başlıklı YL tezinden üretilmiştir.

Financial Disclosure: Yazarlar bu çalışmanın finansal destek almadıklarını beyan etmişlerdir

KAYNAKÇA

[1] Aras Ali, "Koyulhisar sfalerit konsantrasyonunun asidik ferrit klorürlü ortamda liçing şartlarının belirlenmesi.", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Bölümü, 2003.

[2] Dedemli İsmail, "Sfaleritin asidik potasyum dikromatlı (K₂Cr₂O₇) ortamda çözündürülmesi.", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Bölümü, 2008.

[3] https://sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2018/11/09_Madencilik_Madencilik.pdf
Dokuzuncu kalkınma planı 2007-2013 madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, Ankara 2007. (Erişim zamanı;

Aralık, 21, 2020).

[4] J. Han, W. Liu, W. Qin, Y. Zheng and H. Luo, "Optimization Study on the Leaching of High Iron Bearing Zinc Calcine After Reduction Roasting", Metallurgical And Materials Transactions B, vol. 47B, pp. 686-693, February 2016.

[5] A. D. BAŞ Et Al. , "Hydrometallurgy Over The Years - Geçmişten Günümüze Hidrometalurji," Madencilik Bilimsel , vol.5, pp.39-50, 2014.

[6] D. Chen, B. Peng, L. Y. Chai, N. Peng, M. Hu, and Y. C. Li, "Selective reduction reaction process of zinc ferrite and its application in treatment of zinc calcine," Zhongguo Youse Jinshu Xuebao/Chinese J. Nonferrous Met., vol. 25, no. 8, 2015.

[7] X. Hu, Q. Yang, L. Sundqvist Ökvist, and B. Björkman, "Thermal Analysis Study on the Carbothermic Reduction of Chromite Ore with the Addition of Mill Scale," Steel Res. Int., vol. 87, no. 5, pp. 562-570, 2016.

[8] Y. Zhao, G. Zhu, and Z. Cheng, "Thermal analysis and kinetic modeling of manganese oxide ore reduction using biomass straw as reductant," Hydrometallurgy, vol. 105, no. 1-2, pp. 96-102, 2010.

[9] Kahvecioğlu, Özgenur, "Pirinç küllerinin pirometalurjik değerlendirilmesi". Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2002.

[10] M. Xing, Y. Wang, Y. Yang, X. Huang, C. Li, and H. Hong, "Lead recovery from CRT funnel glass through carbon thermal reduction enhanced acid leaching process," Chinese J. Environ. Eng., vol. 10, no. 12, pp. 7271-7276, 2016.

[11] Fuat Yavuz Bor, Ekstraktif Metalurji Prensipleri cilt-II, İTÜ Matbaası, 1990.