

BİLİMSEL
MADENCİLİK
SCIENTIFIC MINING JOURNAL
DERGİSİ

ISSN 2564-7024

Cilt / Vol: 59

Sayı / No: 1

Mart / March

2020

TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını / The Publication of the Chamber of Mining Engineers of Turkey

Soner Top
Hüseyin Vapur

Orijinal Araştırma / Original Research

Zeolite Synthesis by Alkali Fusion Method Using Two Different Fly Ashes Derived From Turkish Thermal Power Plants
Türk Termik Santrallerinden İki Farklı Uçucu Kül Kullanarak Alkali Yakma Metoduyla Zeolit Sentezi

Kadir Karaman

Orijinal Araştırma / Original Research

Kaya Yüzey Pürüzlülüğünün Schmidt Sertliği Ölçümlerine Etkisi
Effect of Rock Surface Roughness on Schmidt Hardness Measurements

Birgül Benli
Atacan Adem

Orijinal Araştırma / Original Research

Box-Behnken Deney Tasarımı ile Mikroalga Enerjili Isıtmanın Yüksek Sülfürlü Altın Flotasyon Konsantresine Etkileri: Optimizasyon ve Modelleme
Box-Behnken Experimental Design For the Effect of Microwave Heating on High Sulphidic Gold Flotation Concentrate: Optimization and Modelling

Banu Yaylalı
Ersin Y. Yazıcı
Oktay Celep
Hacı Deveci

Derleme / Review

Kritik Metal Konumundaki Kobaltın Birincil ve İkincil Kaynaklardan Üretimi
Production of Cobalt as A Critical Metal From Primary and Secondary Resources

Serkan Çayırılı

Derleme / Review

Kalsitin Yüzey Modifikasyonu: Bölüm I. Üretim Teknolojisi ve Kullanılan Donanımlar
Surface Modification of Calcite: Part I. Production Technology and Used Equipments

Serkan Çayırılı

Derleme / Review

Kalsitin Yüzey Modifikasyonu: Bölüm II. Karakterizasyon Yöntemleri ve Kalite Kontrol Süreçleri
Surface Modification of Calcite: Part II. Characterization Methods and Quality Control Processes



TMMOB
MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ
Scientific Mining Journal

Cilt / Vol: 59, Sayı / No: 1, Mart / March, 2020

TMMOB Maden Mühendisleri Odası'nın hakemli dergisidir.
A peer-reviewed quarterly journal of the Chamber of Mining Engineers of Turkey

Baş Editor / Editor-in-Chief

Dr. Nejat Tamzok, Türkiye Kömür İşletmeleri / *Turkish Coal Enterprises*

Editörler / Editors

Dr. Bülent Toka, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü / *General Directorate of Mineral Research and Exploration*

Dr. İlkay Bengü Can, Hacettepe Üniversitesi / *Hacettepe University*

Dr. Ümit Özer, İstanbul Üniversitesi / *İstanbul University - Cerrahpaşa*

Dr. Mehtap Gülsün Kılıç, Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü / *Rare Earth Elements Research Institute*

Editör Yardımcıları / Editor Assistants

Dr. Emre Yılmazkaya, Hacettepe Üniversitesi / *Hacettepe University*

Dr. Ece Kundak, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / *Eskişehir Osmangazi University*

Ercan Polat, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi / *Muğla Sıtkı Koçman University*

AMAÇ VE KAPSAM

Bilimsel Madencilik Dergisi TMMOB Maden Mühendisleri Odası'nın açık erişimli elektronik ortamda ve basılı olarak yayımlanan süreli bilimsel yayınıdır. Dergi 1960 yılından itibaren yayımlanmaktadır. Derginin ismi 2016 yılı Haziran sayısına kadar "Madencilik" şeklindeyken, benzer isimli popüler dergilerle karıştırılabileceği nedeniyle 2016 yılı Eylül sayısından itibaren "Bilimsel Madencilik Dergisi" olarak değiştirilmiş ve o tarihe kadar 0024-9416 olan ISSN numarası da 2564-7024 olarak güncellenmiştir.

Yılda 4 kez (Mart-Haziran-Eylül-Aralık) yayımlanan Bilimsel Madencilik Dergisi (ISSN: 2564-7024), maden mühendisliği ve mineral endüstrisi alanında ulusal ve uluslararası düzeyde yapılan, bilimsel normlara ve yayın etiğine uygun, özgün bilimsel çalışmaları bilim insanlarına, maden mühendislerine ve kamuoyuna duyurmayı ve bu yolla bilimsel bilgiyi toplumla paylaşmayı amaçlamaktadır. Derginin yayın dili Türkçe ve İngilizce'dir.

Dergi, maden mühendisliği alanında özgün bir araştırmayı bulgu ve sonuçları ile yansıtan kuramsal, deneysel ve uygulamalı araştırma makalelerine; yeterli sayıda bilimsel makaleyi tarayıp konuyu bugünkü bilgi ve teknoloji düzeyinde özetleyen, değerlendirme yapan ve bu bulguları karşılaştırarak yorumlayan tarama makalelerine; özgün bir yöntem veya tekniği tarif eden kısa makale olarak tanımlanabilecek teknik notlara; ve gerçek ya da kuramsal bir mesleki uygulamayı temel alan, sistematik veri toplama ve veri analizi içeren vaka çalışmalarına yer vermektedir.

Dergide, yenilenemeyen maden kaynakların sürdürülebilir madencilik ilkeleri doğrultusunda insanlığın hizmetine sunulması için gereken mevcut bilginin geliştirilmesini sağlayacak konularda eserlere öncelik verilmektedir. Bu kapsamda; maden arama, maden yatağı modelleme, topoğrafya, maden ekonomisi, jeostatistik, kaya mekaniği ve jeoteknik, kazılabilirlik etüdü, yer altı ve açık maden işletme, maden tasarımı, madenlerde ve tünellerde tahkimat sistemleri, delme-patlatma tasarımı, madenlerde üretim planlaması ve optimizasyon, madenlerde iş sağlığı ve güvenliği yönetimi, maden havalandırma, yeraltı kömür madenlerinde metan gazı emisyonu ve metan drenajı, cevher hazırlama ve zenginleştirme, proses mineralojisi, analitik teknikler, öğütme, sınıflandırma ve ayırma, flotasyon/flokülasyon, katı/sıvı ayırımı, fiziksel zenginleştirme yöntemleri, hidro ve biyometalurji, üretim metalurjisi, modelleme ve simülasyon, enstrümantasyon ve proses kontrol, geri dönüşüm ve atıkların işlenmesi, maden hukuku, madenlerde çevre sağlığı ve yönetimi, madenlerde nakliyat, makina ve ekipman seçimi ve planlaması, kömür gazlaştırma, mermer teknolojisi, endüstriyel hammaddeler, uzay madenciliği, denizaltı madenciliği ve mekanizasyon ile ilgili konular dergi içeriğinde yer almaktadır.

Gönderilen yazılar editörler kurulu ve konusunda uzman hakemler tarafından bağımsız ve akademik yayıncılıkta en iyi uygulamalarla uyumlu şekilde değerlendirilmekte olup, değerlendirme süreci sonunda yayınlanması uygun görülen yazıların yayın hakları yazarlar tarafından telif sözleşmesi ile TMMOB Maden Mühendisleri Odası'na devredilir.

AIMS AND SCOPE

Scientific Mining Journal, which is published in open access electronic environment and in printed, is a periodical scientific journal of Union of Chambers of Turkish Engineers and Architects Chamber of Mining Engineers. The name of the journal was "Mining" until June 2016 and it has been changed to "Scientific Mining Journal" since September 2016 because it can be confused with popular journals with similar names and the ISSN number has been updated from 0024-9416 to 2564-7024.

Scientific Mining Journal, published four times a year (March-June-September-December), aims to disseminate original scientific studies which are conducted according to the scientific norms and publication ethics at national and international scale, to scientists, mining engineers, the public; and thus to share scientific knowledge with society. The journal is in both Turkish and English.

The journal covers theoretical, experimental, and applied research articles, which reflects the findings and results of an original research in the field of mining engineering; review articles, which assess, evaluates, and interprets the findings of a comprehensive review of sufficient number of scientific articles and summarize them at present information and technology level; technical notes, which may be defined as a short article that describes a novel methodology or technique; a case studies, which are based on the theoretical or real professional practice and involves systematic data collection and analysis.

The journal gives priority to works that will enable the advancement of current available information necessary to serve humanity with nonrenewable mineral resources with the perspective of sustainable mining principles. In this context, mine exploration, mineral resource modeling, surveying, mine economics and feasibility, geostatistics, rock mechanics and geotechnics, diggability studies, underground and surface mining, mine design, support design in underground mines and tunnels, rock penetration and rock fragmentation, mine production planning and pit optimization, mine health and safety management, mine ventilation, methane emission and drainage in underground coal mines, mineral processing and beneficiation, process mineralogy, analytical techniques, mineral comminution, mineral classification and separation, flotation/flocculation, solid/liquid separation, physical enrichment methods, hydro and biometallurgy, production metallurgy, modeling and simulation, instrumentation and process control, recycling and waste processing, mining law, environmental health and management, transportation, machinery and equipment selection and planning, coal gasification, marble technology, industrial minerals, space mining, submarine mining and mechanization are included in the journal content.

Submitted manuscripts are evaluated by the editorial board and expert referees independently in accordance with the best practices in academic publishing. The publishing rights of the manuscripts, approved for publication at the end of the evaluation process, are transferred to the Chamber of Mining Engineers by the authors.

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ

Scientific Mining Journal

Bilimsel MADENCİLİK Dergisi makale dizin ve özlerinin yer aldığı veri tabanları:

Scientific MINING Journal is indexed or abstracted in:

SCOPUS

Google Scholar

ULAKBİM TR Dizin

GeoRef

OpenAIRE

Makale Yazım Kuralları, Yayın Danışma Kurulu, Hakem Değerlendirme Süreci ve Hakem Listelerine <http://www.madencilik.org.tr> adresinden erişilebilir.

Author Instructions, Editorial Advisory Board, the Peer Review Process and Reviewer Lists can be accessed from <http://www.mining.org.tr>

Etik Kurallar / Publication Ethics

Dergiye gönderilecek çalışmalarda, araştırma ve yayın etiğine uyulması tartışmasız bir ön koşul olarak kabul edilmektedir. Yayın Etik Kurallarına <http://www.madencilik.org.tr> adresinden erişilebilir.

Complying with the research and publication ethics is considered an indisputable precondition to be published. Publication Ethics can be accessed from <http://www.mining.org.tr>

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ
Scientific Mining Journal

TMMOB Maden Mühendisleri Odası adına sahibi /
Owner on behalf of the Chamber of Mining Engineers of Turkey: Ayhan Yüksel

Sorumlu yazı işleri müdürü / *Responsible editing manager: Mehmet Erşat Akyazılı*

Yönetim yeri ve yazışma adresi / *Correspondence address:*
Selanik Cad. No: 19/4 06650 Kızılay-Çankaya / ANKARA TURKEY

Tel: +90 312 425 10 80 / +90 312 418 36 57 • Fax: +90 312 417 52 90

e-mail: bilgi@madencilik.org.tr / info@mining.org.tr
web: <http://www.madencilik.org.tr> / <http://www.mining.org.tr>

Yayın türü / *Publication type: Yerel süreli yayın, 3 ayda bir yayımlanır / Local periodical, quarterly*

Tasarım / *Design: Gülendem Gültekin*

Baskı yeri / *Printed at: Ziraat Gurup Matbaacılık Ambalaj San. ve Tic. A.Ş.*

Baskı tarihi ve saati / *Printing date: 27.02.2020 at 09:00*

Basım adedi / *Number of printed copy: 1500*

BİLİMSEL
MADENCİLİK
SCIENTIFIC MINING JOURNAL DERGİSİ

TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını / The Publication of the Chamber of Mining Engineers of Turkey

MART
MARCH
2020

CİLT
VOLUME
59

SAYI
NUMBER
1

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

- Soner Top
Hüseyin Vapur 7 Orijinal Araştırma / Original Research
Zeolite Synthesis by Alkali Fusion Method Using Two Different Fly Ashes Derived From Turkish Thermal Power Plants
Türk Termik Santrallerinden İki Farklı Uçucu Kül Kullanarak Alkali Yakma Metoduyla Zeolit Sentezi
- Kadir Karaman 15 Orijinal Araştırma / Original Research
Kaya Yüzey Pürüzlülüğünün Schmidt Sertliği Ölçümlerine Etkisi
Effect of Rock Surface Roughness on Schmidt Hardness Measurements
- Birgül Benli
Atacan Adem 25 Orijinal Araştırma / Original Research
Box-Behnken Deney Tasarımı ile Mikrodalga Enerjili Isıtmanın Yüksek Sülfürlü Altın Flotasyon Konsantresine Etkileri: Optimizasyon ve Modelleme
Box-Behnken Experimental Design For the Effect of Microwave Heating on High Sulphidic Gold Flotation Concentrate: Optimization and Modelling
- Banu Yaylalı
Ersin Y. Yazıcı
Oktay Celep
Hacı Deveci 35 Derleme / Review
Kritik Metal Konumundaki Kobaltın Birincil ve İkincil Kaynaklardan Üretimi
Production of Cobalt as A Critical Metal From Primary and Secondary Resources
- Serkan Çayırılı 51 Derleme / Review
Kalsitin Yüzey Modifikasyonu: Bölüm I. Üretim Teknolojisi ve Kullanılan Donanımlar
Surface Modification of Calcite: Part I. Production Technology and Used Equipments
- Serkan Çayırılı 65 Derleme / Review
Kalsitin Yüzey Modifikasyonu: Bölüm II. Karakterizasyon Yöntemleri ve Kalite Kontrol Süreçleri
Surface Modification of Calcite: Part II. Characterization Methods and Quality Control Processes





Orijinal Araştırma / Original Research

ZEOLITE SYNTHESIS BY ALKALI FUSION METHOD USING TWO DIFFERENT FLY ASHES DERIVED FROM TURKISH THERMAL POWER PLANTS

TÜRK TERMİK SANTRALLERİNDEN İKİ FARKLI UÇUCU KÜL KULLANARAK ALKALİ YAKMA METODUYLA ZEOLİT SENTEZİ

Soner Top^{a,*}, Hüseyin Vapur^{b,**}

^a Abdullah Gül University, Engineering Faculty, Materials Science and Nanotechnology Engineering Department, Kayseri, TURKEY

^b Çukurova University, Engineering Faculty, Mining Engineering Department, Adana, TURKEY

Geliş Tarihi / Received : 22 Nisan / April 2019

Kabul Tarihi / Accepted : 9 Eylül / September 2019

ABSTRACT

Keywords:

Zeolite,
Faujasite,
Na-LSX,
Phillipsite,
Synthesis.

In this study, Faujasite (Na-LSX) $(3.5(\text{Ca}_{0.3})3.5(\text{Na}_{0.6})3.5(\text{Mg}_{0.1})\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48} \cdot 32(\text{H}_2\text{O}))$ type zeolites and Ca-Filipsite $(\text{CaK}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{Si}_{5.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{16} \cdot 6(\text{H}_2\text{O}))$ type zeolites were produced from Sugözü Thermal Power Plant and Çatalağzı Thermal Power Plant fly ashes by alkali fusion method followed by water leaching, respectively. In these methods, fly ashes and sodium hydroxide (NaOH) were mixed in certain proportions and sintered at 600 °C in ash furnace. Then, zeolites were obtained from the ground materials after water leaching and solid/liquid separation, respectively. Cation Exchange Capacity (CEC), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Fluorescence (XRF) and Atomic Absorption Spectrometer (AAS) analyses were used to characterize the synthesized zeolites. The zeolites synthesized with Sugözü fly ashes in a ratio of 1:2 had 136.93 meq/100 g CEC, whereas the CEC of synthesized zeolite from Çatalağzı fly ashes was found to be 247.88 meq/100 g. As a result, zeolites, which can be used as wastewater treatment agent, energy storage material, catalyst and separator, were synthesized by using 2 different Class F fly ash.

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Zeolit,
Fojasit,
Na-LSX,
Filipsit,
Sentez.

Bu çalışmada, Sugözü termik santrali uçucu küllerinden sonrasında su liçi ile desteklenen bazik füzyon tekniği kullanılarak fojasit (Na-LSX) $(3.5(\text{Ca}_{0.3})3.5(\text{Na}_{0.6})3.5(\text{Mg}_{0.1})\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48} \cdot 32(\text{H}_2\text{O}))$ türü, Çatalağzı uçucu küllerinden ise aynı tekniği kullanarak Ca-Filipsit $(\text{CaK}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{Si}_{5.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{16} \cdot 6(\text{H}_2\text{O}))$ türü zeolitler sentezlenmiştir. Bu yöntemlerde öncelikle yüksek sıcaklıkta kül fırınında uçucu küller ve sodyum hidroksit (NaOH) belirli oranlarda karıştırılarak 600 °C'de sinterlenmiş sonrasında öğütülen malzemelerden saf suda liç işlemi ile zeolitler elde edilmiştir. Katyon Değiştirme Kapasitesi (KDK), X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-Işını Floresans (XRF) ve Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi (AAS) analizleri ile sentezlenen zeolitler karakterize edilmiştir. Sugözü uçucu külleri ile (1:2 oranda) sentezlenen zeolitler 136,93 meq/100 g KDK'ne sahipken aynı oranda Çatalağzı uçucu külleri ile sentezlenen zeolitlerin 247,88 meq/100 g KDK'ne sahip oldukları belirlenmiştir. Sonuç olarak F sınıfı 2 ayrı uçucu kül kullanarak atıksu arıtıcı, enerji depolayıcı, katalist ve separator olarak kullanılabilir zeolitler sentezlenmiştir.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: sonficyus@gmail.com • <http://orcid.org/0000-0003-3486-4184>

** hvapur@cu.edu.tr • <http://orcid.org/0000-0003-4438-3982>

INTRODUCTION

Zeolites are crystalline, microporous and aqueous alumina silicate minerals formed on the three dimensional TO_4 tetrahedral complex containing oxygen atoms in their corners. The term zeolite was first mentioned by the mineralogist Cronstedt, who observed this process when the stone was heated and then moved in the 18th century. Cronstedt has defined this mineral with the word “zeolite” which means “boiling stone” in Greek. During the 19th century, microporous structures of natural zeolites and their functions in ion exchange and adsorption processes were examined in detail. When natural zeolites could not meet the demands of industry, the necessity of synthetic zeolites emerged. In the 1940s, zeolites were produced by imitating the production conditions of natural zeolites. Compared to natural zeolites, synthetic zeolites have superior advantages such as uniform pore sizes, high ion exchange capacity and high purity (Xu et al., 2007; Cardoso et al., 2015; Lee et al., 2017).

Zeolite minerals have an aluminasilicate building consisting of an infinite extensible three-dimensional network of tetrahedral AlO_4 and SiO_4 structures connected to each other by sharing oxygen atoms (Wdowin et al., 2014; Vandermeersch et al., 2016; Zhang and Ostraat, 2016). The smallest unit of structure of a zeolite crystal is SiO_4 or AlO_4 tetrahedrals. These structures combine to form the zeolite crystal (Figure 1).

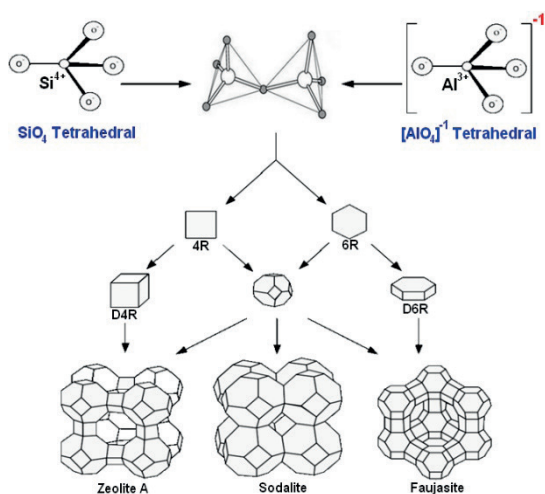
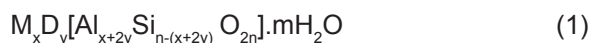


Figure 1. Zeolite formation from the tetrahedrals

The silicon ion is of +4 valence. The aluminum ion has +3 and the oxygen ion has -2 valence. A silicon ion meets only -4 values of the four oxygen ions surrounding it. Thus, each oxygen ion has a value of -1 and can be combined with another silicon ion. In case the Si atom is replaced by the Al atom in the structure, the skeleton structure has -1 valence ($[AlO_4]^{-}$). Additional cations are needed to make the electrical charge of the current structure neutral. These are alkali and alkaline earth metal ions present in the medium during formation or synthesis. This unified convergence of different geometries form a crystalline structure that contains channels and pores similar to honeycomb in zeolite structure. In other words, the negative nature of zeolites is provided by Al atoms. The negative and porous nature of zeolites allows zeolites to be named as artificial sieves. Simple formula of zeolites can be given as following equation:



Where M is Na, K or other monovalent cations, D is Mg, Ca, Sr, Ba or other divalent cations (Gottardi, 1978; Xu et al., 2007).

There are basically two zeolite synthesis methods including hydrothermal and alkali fusion techniques. In the hydrothermal synthesis method, alumina silicates are leached in alkali solutions at high temperatures. In alkali fusion technique, alkali chemicals and alumina silicates are sintered at high temperatures after mixing. Furthermore, in most processes, alkali fusion technique is followed by hydrothermal method. Both of the methods require high temperatures, time and pressures. The main sources for zeolite synthesis are commercial chemicals, which are very rich in aluminasilicate, mineral resources in the earth’s crust and industrial by-products. Fly ash is a by-product produced during the generation of electricity in thermal power plants using pulverized coals. Zeolites are used in energy storage, pollution control and purification, catalyst, animal feed, filling material, construction and many other industrial sectors (Bukhari et al., 2015; Jha and Singh, 2016; Grela et al., 2016).

Approximately 15 million tonnes of fly ash are produced per year in thermal power plants located in Turkey. Evaluation of industrial plant tailings, reduction of residual quantities and transformation of these materials into useful products are the most important problems of industrialization. The processing of these resources has gained importance since the end of 20th century and developed in parallel with technology. Compared to the rest of the world, there are few studies to obtain nano-sized end-products from fly ashes in Turkey (Top et al., 2018).

In this study, zeolite synthesis from fly ashes by alkali fusion method followed by leaching was investigated. Two different power plant fly ashes in Turkey were used for zeolite synthesis. Synthesized zeolites were characterized by XRD, XRF, CEC, SEM, AAS, and FTIR analyses.

1. EXPERIMENTAL

1.1. Materials

The fly ashes of Çatalağzı (in Zonguldak province) and Sugözü (in Adana province) Thermal Power Plants were used as raw materials. The mineralogical properties of these materials were determined using a Rigaku Miniflex XRD device equipped with PDXL software with current database. The samples basically consist of quartz (SiO_2), mullite ($\text{Al}_{4.8}\text{Si}_{1.2}\text{O}_{9.6}$), hematite (Fe_2O_3) and CaO phases (Figure 2).

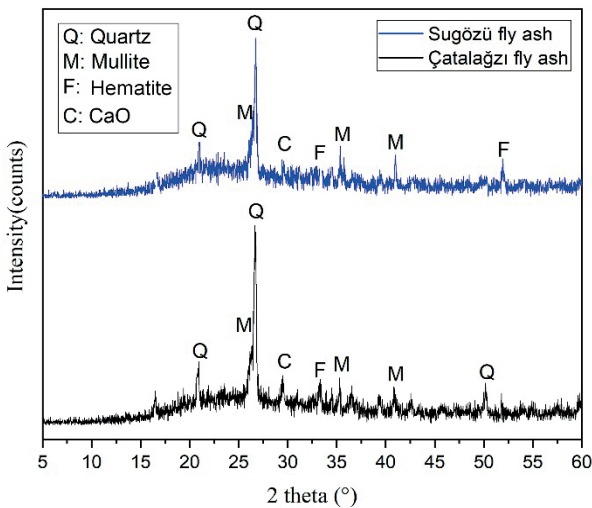


Figure 2. XRD patterns of the fly ashes

The chemical composition of fly ashes were determined using a Minipal 4 Panalytical XRF device (Table 1). Minor contents (< 10%) in the XRF analyses were confirmed by AAS analyses after the materials were dissolved in aqua regia. Total sulfur content was determined by Eltra Cs 580 Carbon Sulphur Determinator device. $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ contents of the ashes were above 70%. In addition, CaO contents were below 10% for both of ashes. The major mineral phase distributions confirmed that they were F-class fly ashes according to ASTM C 618.

Table 1. XRF analysis results for fly ashes

Contents (%)	Sugözü fly ash	Çatalağzı fly ash
SiO_2	55.20	45.90
Al_2O_3	24.10	24.20
CaO	5.50	9.87
Fe_2O_3	8.11	10.66
K_2O	1.62	4.21
SrO	0.27	0.13
BaO	0.26	ND*
MnO	ND*	0.12
ZrO_2	0.19	ND*
TiO_2	1.44	1.36
SO_3	0.72	1.07
LOI*	2.34	2.48

*LOI: Loss on ignition, ND: Not determined

Particle size analysis were determined by Malvern Mastersizer. d_{100} and d_{50} values were 80 μm and 16 μm for Sugözü fly ashes, 500 μm and 40 μm for Çatalağzı fly ashes, respectively. Quanta 650 Field Emission SEM was used for the morphological structure analysis. Spherical structures confirmed characteristic feature of the fly ashes were observed (Figure 3). The densities of Sugözü fly ashes and Çatalağzı fly ashes were found to be 2.33 and 1.86 g/cm^3 , respectively.

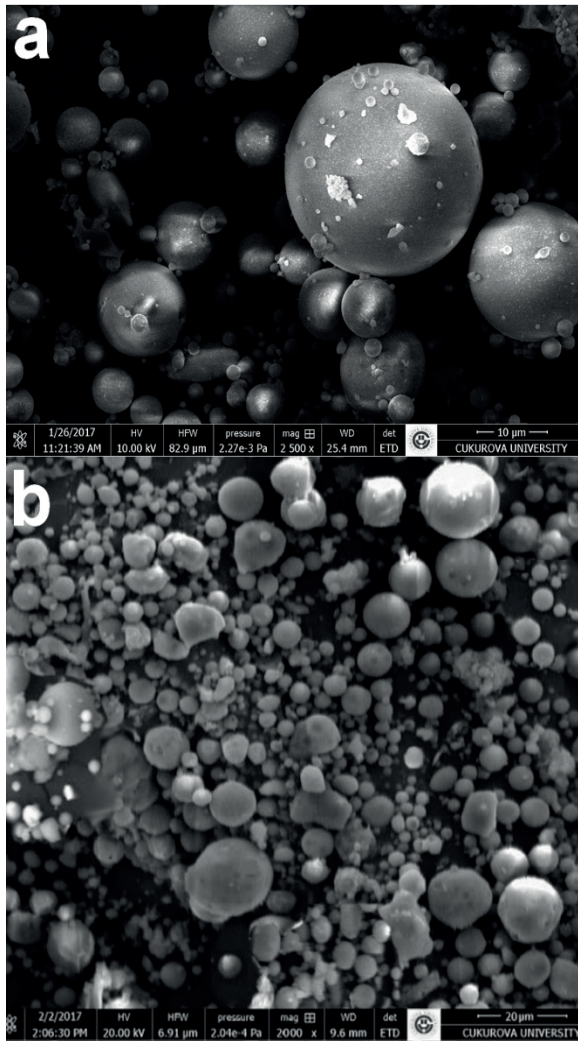


Figure 3. SEM micrographs of the fly ashes (a: Sugözü fly ash, b: Çatalağzı fly ash)

The materials were kept in the oven until a constant weighing and then used in the experiments.

Reagent grade (98%) NaOH pellets (-3 mm sized) purchased from TEKKIM Chemical Company was used for the fusing stages. The other reagent grade chemicals used for the analyses were obtained from Merck and Sigma Aldrich.

1.2. Methods

In the tests for the production of zeolites, fly ashes were separately mixed with NaOH pellets (< 3 mm) in a certain ratio and this solid mixture was burned in Protherm (PLF model) ash oven for 3 hours. Then the mixture was milled with

Retsch RM 100 grinder and leached in pure water at a certain temperature with 20% solid rate. The characterization tests for zeolites were conducted after the solid/liquid separation (Figure 4).

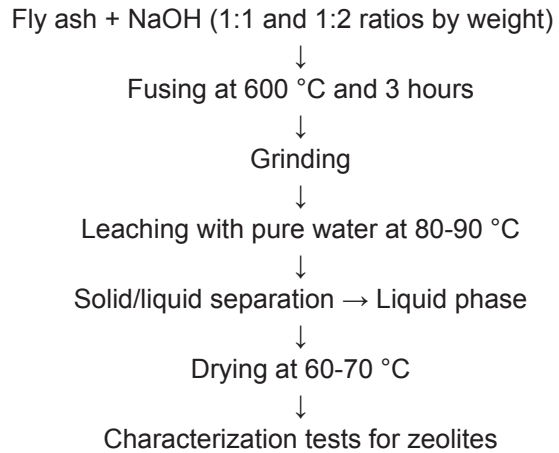


Figure 4. Flowsheet of the present study

The CEC values of fly ash and synthesized zeolites were calculated by K^+ adsorption method (Top et al., 2018). Firstly, a certain amount of samples were added in 10% potassium chloride (KCl) solution for 15 minutes at a stirring rate of 300 rpm. After K^+ loading, solid/liquid separation was performed. The solid filtrate was finally washed with ethyl alcohol. Then, the solid residue was added into 1 M ammonium acetate (CH_3COONH_4) solution and K^+ ions were replaced by NH_4^+ ions. The solution was stirred at 300 rpm. The amount of K^+ in the filtered liquid after solid/liquid separation was measured by an AAS (Perkin Elmer PineAacle 900H). The measured K^+ values were calculated for the 100 g material according to the following Equation 2. The CEC unit is meq/100 g.

$$CEC = \left[\frac{\text{Measured content (mg)}}{\text{Sample weight (g)}} \right] * 100 \quad (2)$$

Nicolet 6700 FTIR with ATR (Attenuated Total Reflection) apparatus was used for characterization of some zeolite species. All the tests were duplicated.

2. RESULTS AND DISCUSSIONS

2.1. Experiments with Sugözü Fly Ashes

The chemical composition of the synthesized zeolites obtained from Sugözü fly ashes were given in Table 2. Na doping was obvious and the water contents derived from chemical formula of zeolites caused high LOI values.

Table 2. XRF analysis of synthesized zeolites using Sugözü fly ashes

Contents (%)	1:1 Fly ash/ NaOH	1:2 Fly ash/ NaOH
SiO ₂	33.63	26.83
Al ₂ O ₃	17.40	15.80
Na ₂ O	14.34	19.10
CaO	5.72	4.90
Fe ₂ O ₃	6.02	5.16
K ₂ O	0.90	0.43
SrO	0.23	0.29
CuO	0.03	0.05
MnO	0.06	0.05
TiO ₂	1.25	1.24
LOI*	19.90	25.97

*LOI: Loss on ignition

After the experimental procedure, mullite peak disappeared and faujasitic peaks was found to be dominant (Figure 5). The quartz peak intensity was significantly reduced by 1:2 ratio. This shows the success of faujasite transformation.

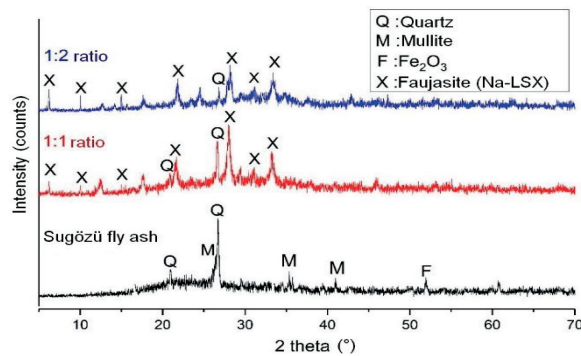


Figure 5. XRD diagrams of the fly ash and products

The CEC values of the synthesized zeolites had an increasing trend (Table 3).

Table 3. CEC values of the fly ash and products

Samples	Sugözü Fly ash	1:1 Fly ash/NaOH	1:2 Fly ash/NaOH
CEC (meq/100 g)	22.33	121.53	136.93

The SEM images of the materials are shown in Figure 6 and 7. For zeolites obtained by using 1:1 fly ash/NaOH mixing, crystallization was not materialized as desired (Figure 6). However, the structure of the crystals in zeolites synthesized with 1:2 ratio defined the faujasitic structure. Small and polyhedral crystals assembled around a point was clearly visible (Figure 7). XRD peaks and SEM images of zeolites obtained by using 1:2 material were found to be compatible with faujasite (Na-LSX) materials in the literature (Chumee, 2013; Ikeda et al., 2014; Ma et al., 2016).

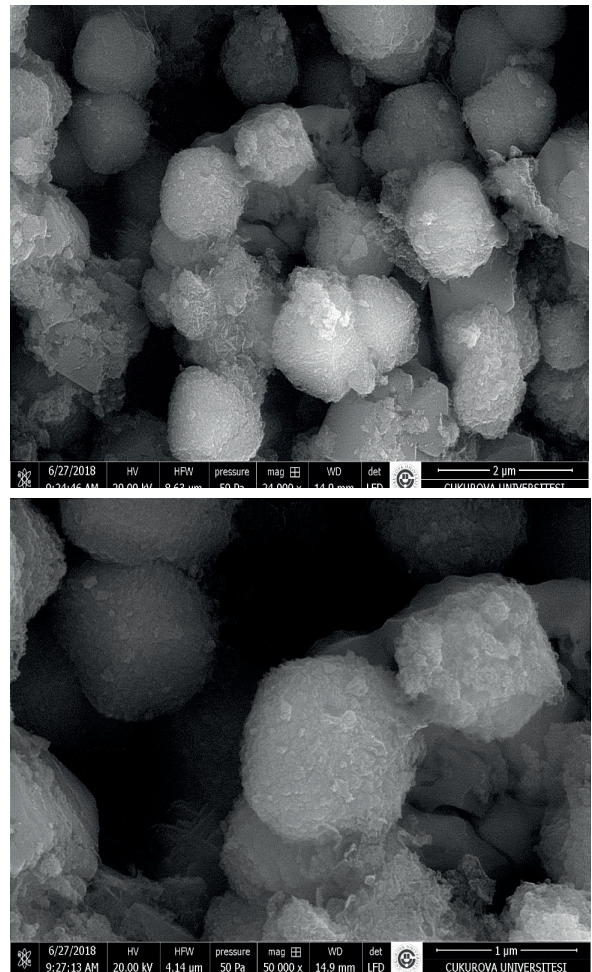


Figure 6. SEM micrographs of the zeolites synthesized at 1:1 Sugözü fly ash/NaOH ratio

Figure 8 shows the FTIR analysis of Sugözü fly ash and the products synthesized. The band at 3487 cm^{-1} shows the -OH bonds in the materials and the peak at 1630 cm^{-1} shows the adsorbed water molecules. In addition, the strong peak at 950 cm^{-1} shows the Al-O and Si-O bonds in the tetrahedral structures which are characteristic of zeolites. The peaks in the area less than 700 cm^{-1} indicate the footprints of the materials. The peaks in this region were similar to faujasite type zeolites. The FTIR analyses of synthesized NaLSXs were similar to the studies by Khemthong et al. (2007) and Chumee (2013).

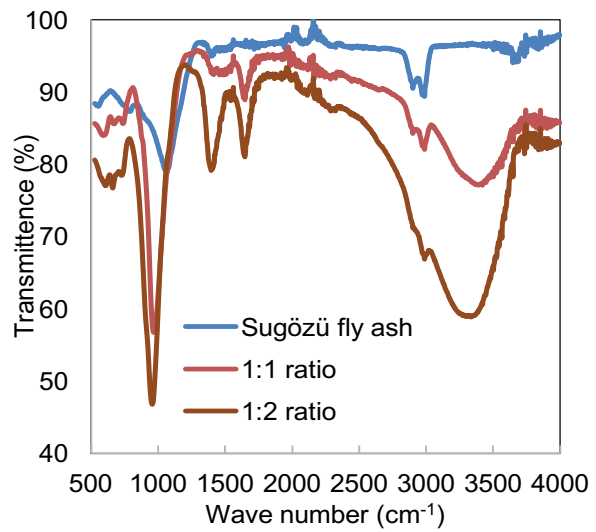


Figure 8. FTIR analysis results of Sugözü fly ash and the products

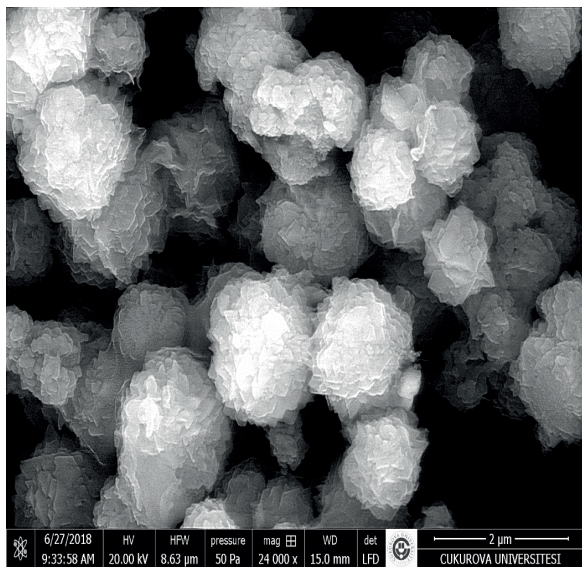
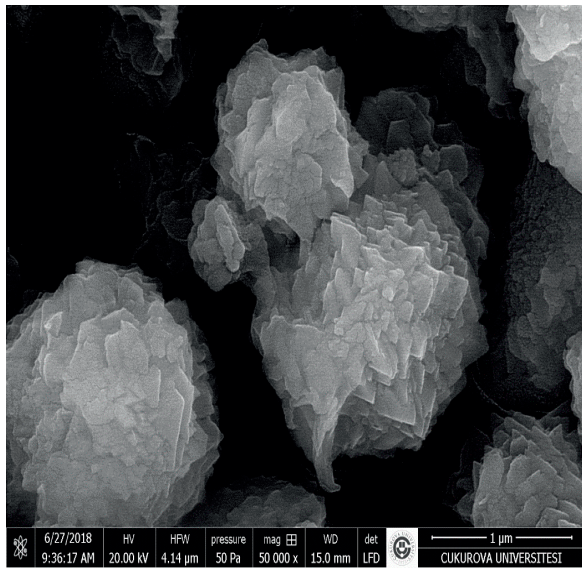


Figure 7. SEM micrographs of the zeolites synthesized at 1:2 Sugözü fly ash/NaOH ratio

2.2. Experiments with Çatalağzı Fly Ashes

The same fusion technique procedure followed by water leaching was applied to the Çatalağzı fly ashes to produce zeolites. The chemical analysis results showing the composition of the materials obtained from experiments performed with the addition of fly ash/NaOH at a ratio of 1:1 and 1:2 were listed in Table 4. When the contents of the obtained materials were examined, it was seen that Na loadings were low.

Table 4. XRF analysis of synthesized zeolites from Çatalağzı fly ashes

Contents (%)	1:1 Fly ash/NaOH	1:2 Fly ash/NaOH
SiO ₂	37.40	37.71
Al ₂ O ₃	20.24	18.93
Na ₂ O	0.22	0.27
CaO	11.88	11.82
Fe ₂ O ₃	13.38	13.16
K ₂ O	2.55	0.98
SrO	0.12	0.10
MnO	0.11	0.10
TiO ₂	1.98	1.78
LOI*	11.99	15.04

*LOI: Loss on ignition

It was determined that Ca-Phillipsite type zeolites were synthesized when 1:2 ratio of Çatalağzı fly ash/NaOH mixture was fused and leached (Figure 9).

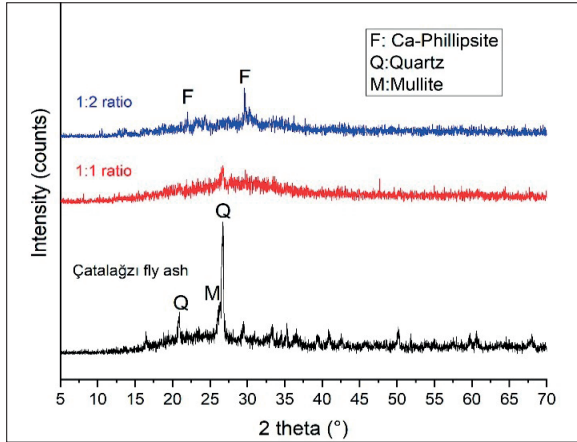


Figure 9. XRD diagrams of Çatalağzı fly ash and the synthesized products

However, the materials synthesized at 1:1 ratio had amorphous structure, mostly. A camber between 10° and 45° at the XRD peaks confirmed amorphous silica characteristic. Besides, the high rate of noise in the peaks was a sign of impurities.

The CEC values of the zeolites obtained from Çatalağzı fly ash were higher than those synthesized from Sugözü fly ashes (Table 5). Figure 9 and 10 show SEM images of the material synthesized with 1:1 and 1:2 mixing ratio, respectively. 1:1 mixing ratio resulted in the formation of zeolite crystals which did not develop well on fly ash surfaces (Figure 10). However, tetragonal structures, which are characteristic of Ca-Phillipsite type zeolites, were seen at 1:2 mixing ratio. In addition, crystal twinnings, which was formed by using the common surface of the crystals, was also another characteristics of phillipsite type zeolites, were observed (Figure 11).

Table 5. CEC values of the fly ash and products

Samples	Çatalağzı Fly ash	1:1 Fly ash/NaOH	1:2 Fly ash/NaOH
CEC (meq/100 g)	12.23	156.42	247.88

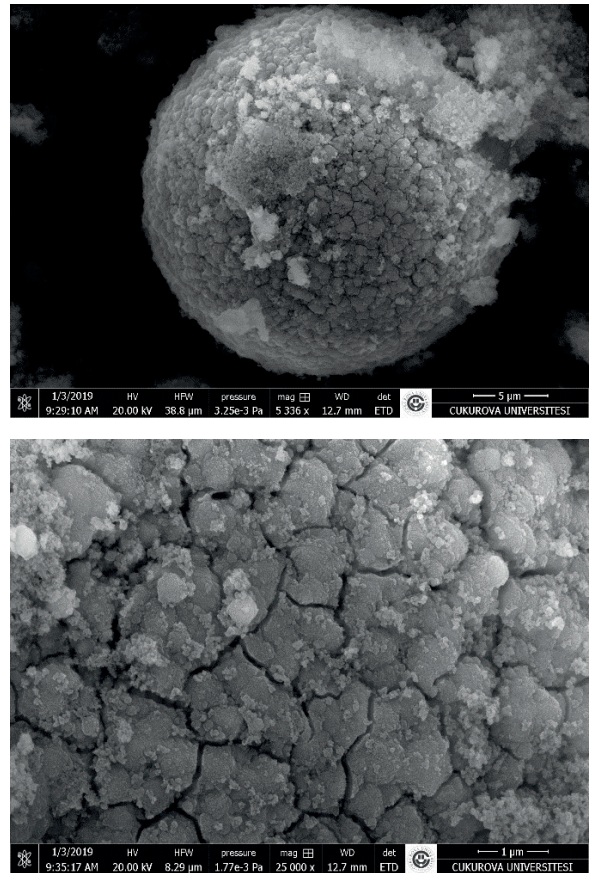


Figure 10. SEM micrographs of the zeolites synthesized at 1:1 Çatalağzı fly ash/NaOH ratio

CONCLUSIONS

Sugözü and Çatalağzı fly ashes were converted into faujasite (Na-LSX) and Ca-phillipsite type zeolites by alkali fusion method followed by water leaching, respectively.

Ca-Phillipsite type zeolites have abundant usage areas from wastewater treatment to energy storage. In addition, faujasite type zeolites can be used as catalyst and can also be used in the separation of gases such as oxygen and nitrogen from air. Characterizations of these useful synthesized materials were revealed by using XRD, XRF, CEC, SEM, AAS, and FTIR analysis techniques.

The zeolites synthesized with Sugözü fly ashes in a ratio of 1: 2 had 136.93 meq/100 g CEC, whereas the zeolites synthesized with Çatalağzı fly ashes had 247.88 meq/100 g CEC.

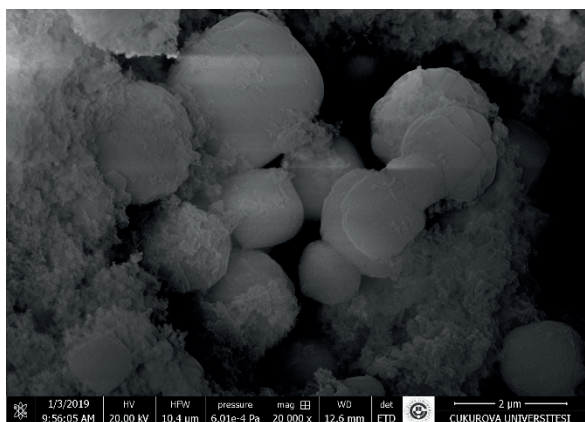
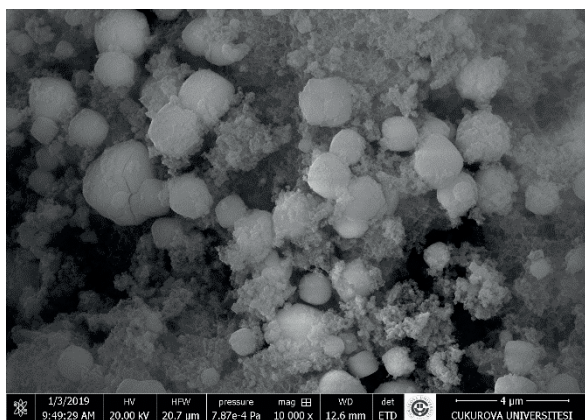


Figure 11. SEM micrographs of the zeolites synthesized at 1:2 Çatalağzı fly ash/NaOH ratio

REFERENCES

ASTM C618-17a, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org.

Bukhari, S. S., Behin, J., Kazemian, H., Rohani, S., 2015. Conversion of Coal Fly Ash to Zeolite Utilizing Microwave and Ultrasound Energies: A Review. *Fuel*, 140, 250-266.

Cardoso, A. M., Paprocki, A., Perret, L. S., Azevedo, C. M. N., Pires, M., 2015. Synthesis of Zeolite Na-P1 Under Mild Conditions Using Brazilian Coal Fly Ash and its Application in Wastewater Treatment. *Fuel*, 139, 59-67.

Chumee, J., 2013. Enhanced Quality of Zeolite LSX: Studying Effect of Crystallized Containers. *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 7(1), 6-8.

Gottardi, G., 1978. *Mineralogy and Crystal Chemistry of Zeolites. Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. Ed. Sand, L.B., Mumpton, F.A., Pergamon Press, 31-44.

Grela, A., Hebda, M., Lach, M., Mikula, J., 2016. Thermal Behavior and Physical Characteristics of Synthetic Zeolite from CFB-Coal Fly Ash. *Microporous and Mesoporous Materials*, 220, 155-162.

Ikeda, T., Nakano, T., Nozue, Y., 2014. Crystal Structures of Heavily Na-Loaded Low-Silica X (LSX) Zeolites in Insulating and Metallic States. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 23202-23211.

Jha, B., Singh, D. N., 2016. Basics of Zeolites. *Advanced Structured Materials*, 78, 5-31.

Khemthong, P., Prayoonpokarach, S. Wittayakun, J., 2007. Synthesis and Characterization of Zeolite Lsx from Rice Husk Silica. *Suranaree Journal of Science and Technology*, 14 (4), 367-379.

Lee, Y., Soe, J. T., Zhang, S., Ahn, J. W., Park, M. B., Ahn, W., 2017. Synthesis of Nanoporous Materials Via Recycling Coal Fly Ash and Other Solid Wastes: A Mini Review. *Chemical Engineering Journal*, 317, 821-843.

Ma, R., Zhu, J., Wu, B., Li, X., 2016. Adsorptive Removal of Organic Chloride from Model Jet Fuel by Na-LSX Zeolite: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *Chemical Engineering Research and Design*, 114, 321-330.

Top, S., Vapur, H., Ekicibil, A., 2018. Characterization of Zeolites Synthesized from Porous Wastes Using Hydrothermal Agitational Leaching Assisted by Magnetic Separation. *Journal of Molecular Structure*, 1163, 4-9.

Vandermeersch, T., Assche, T. R. V. C., Denayer, J. F. M., Malsche, W. D., 2016. A Continuous Flow Reactor Setup as a Tool for Rapid Synthesis of Micron Sized NaA Zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 133-139.

Wdowin, M., Franus, M., Panek, R., Badura, L., Franus, W., 2014. The Conversion Technology of Fly Ash into Zeolites. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16 (6), 1217-1223.

Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., Chen J. 2007. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials - Synthesis and Structure*. New York, NY: Wiley, pp. 10-40.

Zhang, K., Ostraat, M. L., 2016. Innovations in Hierarchical Zeolite Synthesis. *Catalysis Today*, 264, 3-15.



Orijinal Araştırma / Original Research

KAYA YÜZEY PÜRÜZLÜLÜĞÜNÜN SCHMIDT SERTLİĞİ ÖLÇÜMLERİNE ETKİSİ

EFFECT OF ROCK SURFACE ROUGHNESS ON SCHMIDT HARDNESS MEASUREMENTS

Kadir Karaman^{a,*}

^a Karadeniz Teknik Üniversitesi, Müh. Fak., Maden Müh. Böl., TRABZON

Geliş Tarihi / Received : 28 Ocak / January 2019
Kabul Tarihi / Accepted : 4 Kasım / November 2019

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Schmidt çekici,
Sertlik,
Yüzey pürüzlülüğü,
Taşlanmış yüzey,
Kesilmiş yüzey.

Schmidt çekici ile sertlik tayini maden, jeoloji ve inşaat mühendislerince uygulanan disiplinler arası bir deney yöntemidir. Yüzey pürüzlülüğü Schmidt sertliğini etkileyen önemli bir parametredir. Bu çalışmada doğal, taşlama yapılmış ve kesilmiş yüzeylerin olduğu blok numunelerde ve karot örneklerde ölçümler yapılmış ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Ayrıca her yüzeyin pürüzlülük özellikleri belirlenmiş ve sertlik değerleri ile ilişkisi araştırılmıştır. En yüksek sertlik değeri ve en düşük standart sapma kesilmiş yüzeylerde, en düşük sertlik değeri ve en yüksek standart sapma ise doğal yüzeylerden elde edilmiştir. Bu çalışmada, yüzey pürüzlülüğü azaldıkça sertlik değerlerinin arttığı ve standart sapma değerlerinin azaldığı görülmüştür. Sonuç olarak, Schmidt çekicinin uygulanacağı yüzeyin pürüzlülüğü giderilmeli ve standart sapmanın yüksek olması durumunda test yüzeyi gözden geçirilmelidir.

ABSTRACT

Keywords:

Schmidt hammer,
Hardness,
Surface roughness,
Grinded surface,
Cut surface.

Determination of hardness with Schmidt Hammer is an interdisciplinary experimental method used by mining, geology and civil engineers. Surface roughness is an important parameter affecting the Schmidt hardness. In this study, hardness measurements were made on natural, grinded out and cut surfaces and on core samples and their results were compared. Furthermore, roughness properties of each surface were determined and their relations with hardness values were investigated. The highest hardness values and the lowest standard deviations were obtained from cut surfaces, while the lowest hardness values and the highest standard deviations were taken from natural surfaces. In this study, as the surface roughness decreases, hardness values were seen to increase and standard deviation values were found to decrease. As a result, the roughness of the surface where the Schmidt Hammer is applied should be eliminated and the test surface should be reevaluated if the standard deviation is high.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: kadirkaraman@ktu.edu.tr • <http://orcid.org/0000-0002-3831-4465>

1. GİRİŞ

Başlangıçta beton yüzeylerinin sertliğini karşılaştırmak amacıyla geliştirilen Schmidt çekici (Schmidt, 1951), sonraları kaya yüzeylerinin sertliğinin belirlenmesi, kayaçların dayanım parametrelerinin tahmini (Kahraman, 2001; Yağız, 2009; Karaman ve Kesimal, 2015a), kaya kütlelerinin kazılabilirliği (Karpuz 1990), kayaçların ayrışma derecesinin belirlenmesi (Karpuz ve Paşamehmetoğlu, 1977; Gökçeoğlu ve Aksoy, 2000) ve tünel açma makinasının performansı (Poole ve Farmer, 1978; Bilgin vd, 1990) gibi oldukça çeşitli konularda kullanılmaktadır. Ucuz, kolay, taşınabilir ve pratik bir deney yöntemi (Goudie, 2006) olması nedeniyle dünya çapında kullanımını artırmıştır. Kullanılan çekiç tipi (L ve N), çekicinin kalibrasyonu, test edilen kayacın ayrışma durumu, test yüzeyinin nem içeriği, örnek/blok boyutu, uygulanan ölçme ve ölçüleri değerlendirme yöntemi ve kayaç yüzeyindeki pürüzlülükler gibi faktörler Schmidt çekici ile okunan geri tepme sayısını etkilemektedir (Aydın, 2009; Karaman ve Kesimal, 2015b).

Büyüksağış ve Gökten (2007) çekiç tipini ve farklı değerlendirme yöntemlerinin etkisini 27 kayacın dayanım tahmini için araştırmışlardır. Yazarlar, sertlik ölçümlerini elmas segmentli testere bıçağı ile kestirdikleri düzgün kaya blokları üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Kahraman vd. (2002) Schmidt çekici kullanarak laboratuvarında karot örnekleri ve arazide büyük kaya blokları üzerinde ölçtükleri değerlerin istatistiksel ilişkilerini incelemişler ve anlamlı korelasyonlar bulmuşlardır. Birçok araştırmacı Schmidt sertliği ile kayaçların ayrışma özelliğini değerlendirmişlerdir (Karpuz ve Paşamehmetoğlu, 1977; McCarroll, 1989; Gökçeoğlu ve Aksoy 2000; Aydın ve Basu, 2005; Dabski, 2014). Demirdağ vd. (2009) deneye tabi tutulacak örnek boyutunun Schmidt sertlik değerleri üzerine olan etkisini araştırmışlar ve uygun örnek boyutunu önermişlerdir. Sumner ve Nel (2002) örneklerdeki nemlilik oranı arttıkça Schmidt sertliğinde bir düşüş olduğunu gözlemlemişlerdir. Literatürde önerilmiş birbirinden oldukça farklı ölçme ve değerlendirme yöntemleri mevcuttur (Hucka, 1965; Deere ve Miller, 1966; Poole ve Farmer, 1980; ISRM, 1981, 2007; Haramy ve De Marco, 1985; Gökten ve Ayday, 1993; USBR, 1998; ASTM, 2001; Karaman ve Kesimal, 2015a).

Test yüzeyindeki pürüzlülüğün Schmidt sertliğine etkisi olduğuna birçok araştırmacı tarafından değinilmiştir. Kayaç türüne göre pürüzlülük özellikleri değişkenlik arz etmektedir. Cerna ve Engel (2011) granitik kaya yüzleklerinde dayanımın değişimini incelemek amaçlı yaptığı çalışmada sertlik ölçümleri öncesinde yüzey pürüzlülüğünü 3-4 mm azaltmak için elektrikli taşlama/zımpara aletini kullanmışlardır. Çalışmada derinlik, ayrışma, doğal ve hazırlanmış yüzeyin sertlik okumaları üzerine etkileri de değerlendirilmiştir. Williams ve Robinson (1983) taze kumtaşı bloklarının pürüzlü yüzeylerinin pürüzsüz olanlara kıyasla daha düşük sertlik değerleri verdiğini belirtmişlerdir. Mccarroll (1989) buzullar üzerinde yaptığı çalışmada göreceli yaş tayini için Schmidt çekicini kullanmış ve Schmidt sertlik okumalarını etkileyen dört faktör bulunduğunu (alet hataları, litoloji, ayrışma ve yüzey pürüzlülüğü) ifade etmiştir. Her bir faktöre değinmekle birlikte minerallerin farklı ayrışma özelliğini ve taşınma tarihini yansıttığını ifade ettiği pürüzlülük faktörü üzerinde daha detaylı araştırma yapmıştır. Yazar, ortalama mikro pürüzlülük değeri arttıkça ortalama sertlik değerlerinde taze ve ayrışmış kayaçlara göre düşüş olduğunu belirtmiştir. Pürüzlülük üzerinde yapılan değerlendirmelerin granitik kayaçlar (Cerna ve Engel, 2011), kumtaşı (Williams ve Robinson, 1983) ve piroksence zengin metamorfik buzul kayaçları (Mccarroll, 1989) olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, Katz vd. (2000) Schmidt çekici kullanarak kayaçların (kumtaşı, kireçtaşı, mermer, siyeni ve granit) mekanik özelliklerini değerlendirme amaçlı yaptıkları çalışmada; arazi deneylerini üç farklı yüzey (doğal olarak ayrışmış kaya yüzeyi, manuel olarak taşlama taşı ile parlatılan yüzey ve elektrikli taşlama aleti ile parlatılan yüzey) üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Yazarlar, sadece sertlik değerlerinin teste tabi tutulan yüzeylerdeki pürüzsüzlük arttıkça arttığını belirtmişlerdir. Ancak değerlerin ne ölçüde değiştiğini gösteren verileri paylaşmamışlardır.

Literatür taraması göz önüne alındığında Schmidt sertlik okumalarını etkileyen faktörler çok sayıda çalışmada değerlendirilmiştir. Ayrıca sertlik değerlerini önemli ölçüde etkileyen pürüzlülük faktörünün de belli ölçüde araştırıldığı görülmüştür. Ancak çalışmaların birçoğunda pürüzlülüğün sa-

yısal ifadesine yer verilmemiş, bazı çalışmalarda ise sadece ortalama Schmidt sertlikleri verilmiştir. Bu nedenle pürüzlülük faktörünün sertlik değerlerini ne ölçüde etkilediği tam olarak anlaşılamamıştır. Dolayısıyla bu çalışmanın amacı, farklı pürüzlülük özelliğine sahip kayaçlarda oluşturulan doğal, taşlama yapılmış yüzey, taş kesme makinasıyla kesilmiş yüzeylerde ve karot örneklerde Schmidt sertlik ölçümleri yapmak ve söz konusu yüzeylerin pürüzlülük profillerini sertlik ölçümleri ile karşılaştırmaktır. Ayrıca kesilmiş yüzeyler ile diğer yüzeylerde yapılan sertlik ölçümlerinin karşılaştırılmasına literatürde rastlanmamıştır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

Çalışma kapsamında masif, tabaka düzlemi ve foliasyon içermeyen ve olabildiğince homojen 5 adet kaya bloğu (granodiyorit, diyabaz, andezit, kireçtaşı ve kuvarsit) değerlendirmeye alınmıştır. Bozunma/ayırışma sertlik sonuçlarını etkileyen önemli parametrelerdendir. Bu çalışmada kullanılan kaya blokları ISRM (1981) tarafından önerilen kayaların bozunma derecesiyle ilgili sınıflamasına göre değerlendirilmiştir. Buna göre andezit kayacının doğal yüzeyinde hafif renk değişimi gözlenmiş olup, diğer kayaçlar tamamen taze kaya özelliği taşımaktadır. Test edilen her bir kaya bloğunda kırık ve gözle görünür kusurların olmamasına özen gösterilmiştir.

2.1. Schmidt Çekici Ölçümleri

Schmidt sertlik ölçümleri dört farklı kayaç yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. Bunlar *i)* köşelerden uzak, tozdan arındırılmış, doğal yüzeyler üzerinde, *ii)* elektrikli taşlama aleti ile (16 numara) temizlenen/pürüzlülüğü giderilen yüzey üzerinde, *iii)* laboratuvar taş kesme makinasında kesilen yüzey üzerinde, ve *iv)* beş kaya bloğunun üçünden alınan karot örnekleri üzerinde yapılmıştır. Schmidt çekici ile verilen manuel taşlama aparatı granitik kayaçta istenilen pürüzsüzlüğü sağlayamadığından bu çalışmada kullanılmamıştır. Elektrikli taşlama aleti toz oluşumu ve ısınmayı en aza indirmek için aşama aşama kullanılmıştır. Karot örneklerde deneyler ISRM (2007) tarafından önerilen V tipi karot tutucular üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bütün

ölçümlerde titreşimi en aza indirmek için örnekler (blok ve karot) iyice sıkıştırılmıştır.

Karot örneğinin alınmadığı veya ihtiyaç olmadığı durumlarda Schmidt sertlik ölçümleri laboratuvara getirilen kaya bloğu üzerinde belirlenebilmektedir. Bu nedenle bu çalışmada hem laboratuvara getirilen kaya bloğu üzerinde, hem de bloklardan alınan karot örnekler üzerinde deneyler yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

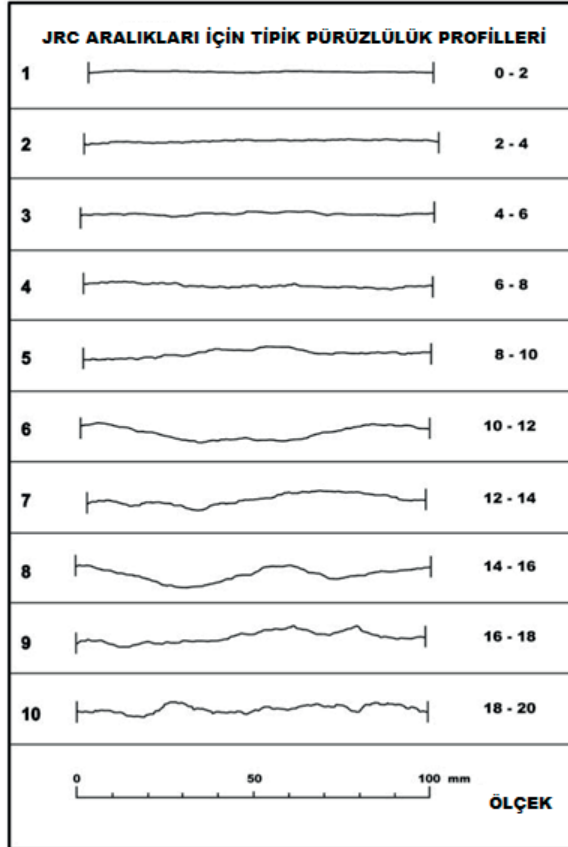
Bütün kaya blokları ve aynı bloklardan alınan karot örnekleri için yapılan deneylerde L tipi Schmidt çekici kullanılmıştır. Bütün testler dikey olarak aşağı doğru tutulan çekiçle uygulanmıştır. Çekiçlerin kalibrasyonu düzenli aralıklarla kalibrasyon örsü ile kontrol edilmiştir. Katz vd. (2000) ve Sumner ve Nel (2002) teste tabi tutulacak kaya bloğunun 25 kilo civarında ve daha ağır olması gerektiğini ifade etmişlerdir. Bu durum dikkate alınarak çalışma sürdürülmüştür. Yöntem olarak az sayıda ölçüm gerektiren ve pürüzlülük kaynaklı verilerdeki dalgalanmayı daha iyi temsil ettiği düşünülen ASTM (2001) seçilmiştir. ASTM (2001) yönteminde 10 farklı noktadan alınan değerlerin ortalaması alınır ve ortalamanın 7 birim altındaki ve üstündeki değerler iptal edilerek geriye kalan değerlerin ortalaması Sertlik değerini vermektedir. Deneylere ilişkin görüntüler Şekil 1'de verilmiştir.

2.2. Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri

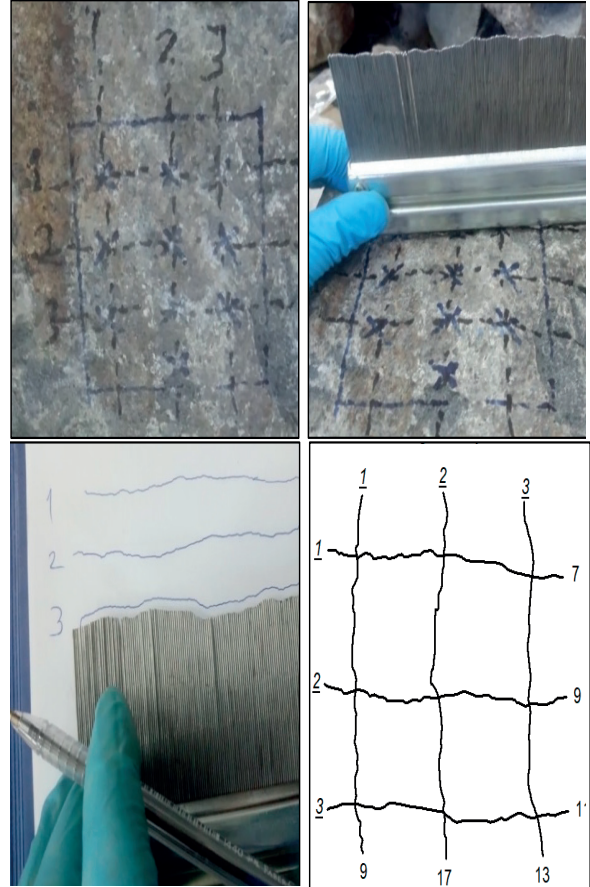
Barton ve Choubey (1977) 0–20 arasında değişen on standart profile karşılık gelen ve görsel olarak belirlenebilen pürüzlülük profilleri (JRC) önermişlerdir (Li ve Huang, 2015), (Şekil 2). Söz konusu yöntem bu çalışmada kullanılan yüzeyleri kıyaslamak için kullanılmıştır. Pürüzlülük ölçümleri için 10 cm uzunluğunda Barton pürüzlülük tarağı kullanılmıştır. Sertlik ölçümleri için kullanılan kaya yüzeyinde ölçüm noktalarını da içeren ve birbirini dik yönde kesen toplam 6 adet pürüzlülük ölçümleri alınmış ve yüzeyin temsili pürüzlülüğü belirlenmiştir (Şekil 3). Bu çalışmada, pratiklik için her profile tek bir değer (orta değer) atanmıştır. Benzer bir şekilde Hsiung vd. (1995) kayaların eklem profilinin belirlenmesinde pratiklik olması açısından tek değeri (orta değer) dikkate almışlardır.



Şekil 1. Deneysel çalışmalardan görüntüler



Şekil 2. Pürüzlülük profilleri (JRC) (Barton ve Choubey, 1977)



Şekil 3. Pürüzlülük tayini için örnek gösterim

Her yüzey için 6 adet olmak kaydıyla bir kayaç için 18, bütün kayaçlar için toplam 90 adet pürüzlülük ölçümü değerlendirilmiştir.

3. BULGULAR VE İRDELEME

Schmidt sertliğine ilişkin ölçüm sonuçları ve yüzeylerin pürüzlülük ortalamaları Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelgede ayrıca on okumanın ortalaması (ham veri) ve ASTM yöntemine göre hesaplanan sertlik değerleri de verilmiştir. Doğal yüzeylerde ASTM yöntemine göre değerlendirilen geçerli örnek sayıları (7 birim sınırları içinde kalan) granodiyorit için 6, diyabaz ve andezit için 5, kireçtaşı için 7 ve kuvarsit için ise 9 adettir. Bunun anlamı pürüzlülük içeren doğal yüzeylerde (granodiyorit, diyabaz vb.) yapılan okumalar yüksek oranda sapma göstermekte ve neredeyse ölçümlerin yarısı hesaba dahil edilmemektedir. Diğer yüzeylerde (taşlanmış, kesilmiş ve karot) sapmalar daha az olduğundan on okuma dikkate alınabilmektedir.

Schmidt sertlik ölçümleri için farklı yüzeylerde (doğal, taşlanmış ve kesilmiş) ve karot örneklerinde (üç adet kayaçta) yapılan ölçümler Şekil 4'te verilmiştir. Bütün kayaçlar için doğal yüzeyde yapılan ölçümlerde sertlik değerlerinin oldukça fazla saçınım gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu durum Çizelge 1'de ham verinin standart sapma değerlerinden (5.1–11.6) de görülmektedir. ASTM yöntemine göre tekrar hesaplanan verilerde standart sapmalarda düşüş (2.4–6.9) yaşanmakla birlikte bazı kayaçlarda (diyabaz, andezit) neredeyse ölçümlerin yarısı hesaplamaya dahil edilmemiştir. Bu nedenle, pürüzlülük kaynaklı sapmaların daha iyi anlaşılması adına sadece doğal yüzeylerde

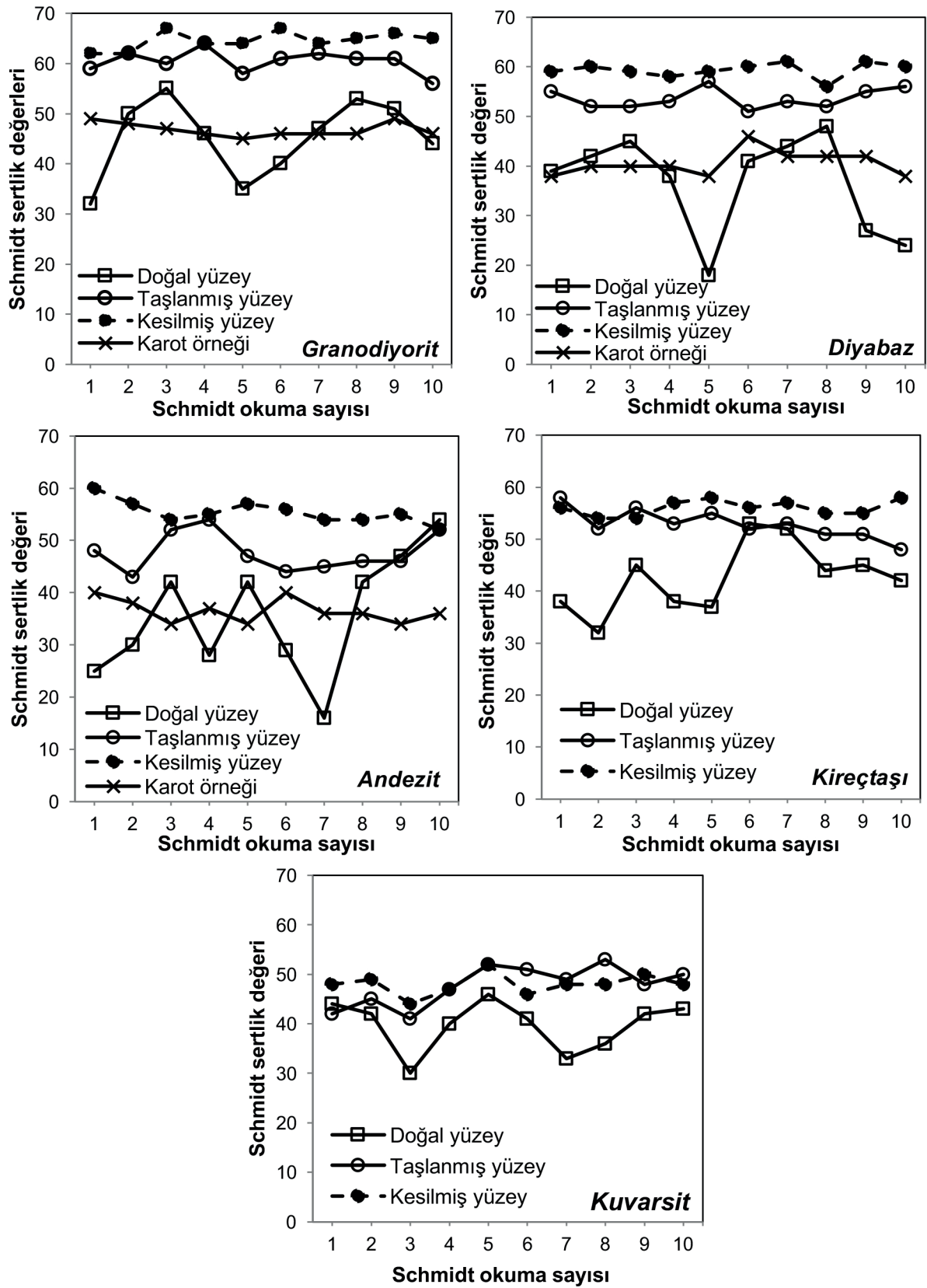
ham veriler kullanılmıştır (Şekil 4). Öte yandan, ölçüm yapılan bir yüzeyde pürüzlülük oranı az ise elde edilen sertlik değerlerinin nispeten birbirine yakın çıktığı görülmektedir. Küçük farklılıklar olması çoğunlukla diğer faktörlere (mineral farklılıkları, çekicinin düzeyden fark edilmeyecek derecede sapması vb.) bağlıdır.

Farklı yüzeylerden hesaplanan ortalama ASTM Schmidt sertlik değerleri Şekil 5'te yer almaktadır. En yüksek ortalama sertlik değerleri kesilmiş yüzeylerde elde edilirken, en düşük değerler ise doğal yüzeylerden ve karot örneklerden hesaplanmıştır. İlginç bir şekilde ASTM'ye göre doğal yüzeylerde hesaplanan sertlik değerleri ile karot örneklerden belirlenen sertlik değerleri neredeyse aynı çıkmıştır. Kahraman vd. (2002) arazide 9 adet kaya bloğunda ve laboratuvarında aynı bloklardan alınan karot örneklerinden elde ettiği sertlik sonuçlarını karşılaştırmıştır. Söz konusu çalışmada karot ve blok örnekler arasındaki farkın çoğunlukla % 5'in altında olduğu anlaşılmaktadır. Bu çalışmada da 3 kayaç için doğal yüzey ile karot örnekler arasındaki fark % 0.5 – 1.4 aralığında çıkmıştır.

Verilerin doğal yüzeyde düşük çıkmasının en önemli nedeni çekiç ucunun temas yüzeyindeki pürüzlülüğünden dolayı yüzeye tam temas etmeyip boşluk oluşmasıdır. Öte yandan, çekiç ucunun temas edeceği düzgün yüzeylerde değerler yüksek çıkmaktadır. Böylelikle verilerin kendi içerisinde dalgalanması yani en küçük ve en büyük değer arasındaki farkın fazla olması söz konusu olmaktadır. Ayrıca doğal yüzeylerde var olan ve gözle anlaşılabilen az bozunma da sertlik değerlerinin daha düşük çıkmasına yol açabilmektedir. Bu

Çizelge 1. Deney sonuçları

Yüzeyler	Granodiyorit	JRC	Diyabaz	JRC	Andezit	JRC	Kireçtaşı	JRC	Kuvarsit	JRC
Doğal _{Ham veri} (10 _{ort})	45.3±7.6	11	36.6±10	9	35.5±11.6	11	42.6±6.6	5	39.7±5.1	7
Doğal (ASTM)	46.3±4.0	11	40.8±2.4	9	37.0±6.9	11	41.3±3.5	5	40.8±4.0	7
Taşlama (ASTM)	60.4±2.3	5	53.6±2.0	3	47.7±3.7	3	52.9±2.8	1.6	47.8±4.1	2
Kesilmiş (ASTM)	64.6±1.8	1	59.3±1.5	1	55.4±2.2	1	56±1.5	1	48.0±2.2	1
Karot (ASTM)	46.8±1.4	-	40.6±2.5	-	36.5±2.3	-	-	-	-	-



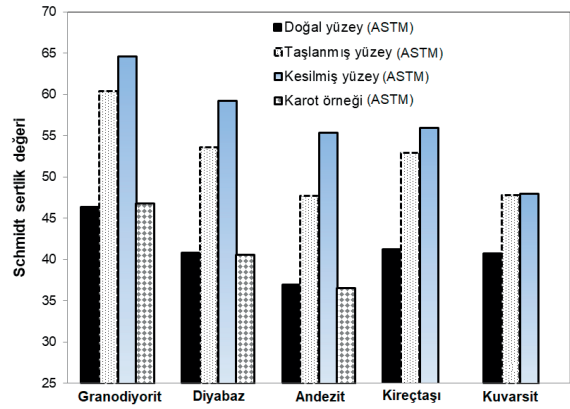
Şekil 4. Kayaç türüne göre ölçümlerin pürüzlülük üzerindeki değişimleri

çalışmada bozunma etkisinin doğal yüzeyde sertlik değerlerini etkileyen en önemli faktör olması beklenmemektedir. Bununla beraber andezit hafif renk değişiminden dolayı az ayrılmış olarak değerlendirilebilir. Deneyler temsili, özellikleri aynı olan yüzeylerde yapıldığından bozunma olmuş olsaydı (az bozunmuş gibi) bütün yüzeyde aynı olacaktı ve sertlik değerlerinin düşük, ancak birbirine yakın çıkması beklenirdi. Bu nedenle veriler arasındaki dalgalanmanın en önemli nedeninin pürüzlülük olduğu görülmüştür. Kayaçların içerdiği minerallerin farklı olması da sertlik değerlerinde belli ölçüde dalgalanmaya neden olabilir ancak büyük dalgalanmalar pürüzlülük ile alakalıdır.

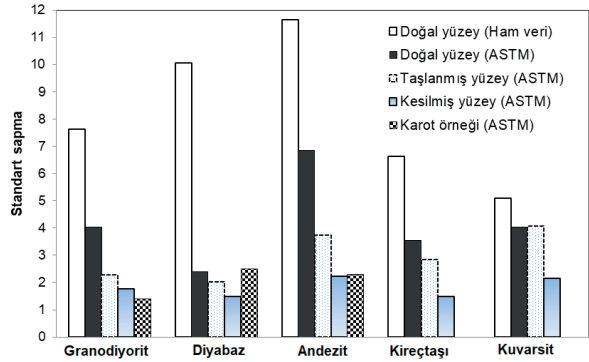
Literatürde parlatılmış/taşlanmış yüzeyin doğal yüzeyde yapılan ölçümlere kıyasla daha yüksek sertlik değerine sahip olduğu vurgulanmaktadır (Dabski, 2009; Cerna ve Engel, 2011). Bu nedenle taşlanmış yüzeyle doğal yüzey arasındaki fark hesaplanmış ve granodiyorit için % 23.3, diyabaz için % 23.9, andezit için % 22.4, kireçtaşı için % 22 ve kuvarsit için % 14.7 olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada literatüre ilave olarak kesilmiş yüzeyler ile taşlanmış yüzey arasındaki farklar da hesaplanmıştır. Kesilmiş yüzeyler ile taşlanmış yüzey arasındaki sertlik farkları granodiyorit için % 6.5, diyabaz için % 9.6, andezit için % 13.9, kireçtaşı için % 5.5 ve kuvarsit için ise % 0.4 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre test yüzeyinde taşlama yapılsa bile kaya türüne bağlı olarak kesilmiş yüzeydeki sonuçlardan yaklaşık % 14'e kadar daha düşük değer elde edilebilmektedir.

Şekil 6, standart sapmanın test yüzeylerine göre değişimini göstermektedir. Buna göre veriler arasındaki standart sapma en fazla doğal yüzeyde (ham veri) gözlenmektedir. ASTM yöntemine göre ortalamanın 7 birim üstündeki ve altındaki değerler çıkartıldığında hesaplanan standart sapma değerleri oldukça düşmektedir. Test yüzeyindeki pürüzlülüğün azaltılması veriler arasındaki standart sapmayı önemli derecede düşürmektedir. Dabski (2009) parlatılmış ve doğal yüzeyler için benzer bir durumla karşılaşmıştır. Bu çalışmada ilave olarak pürüzsüz ve standart sapmanın en düşük olduğu kesilmiş yüzeyler de kullanılmıştır. Karot örneklerde ölçülen değerlerin standart sapması da nispeten düşük (1.4–2.5) ve birbirine yakın çıkmıştır.

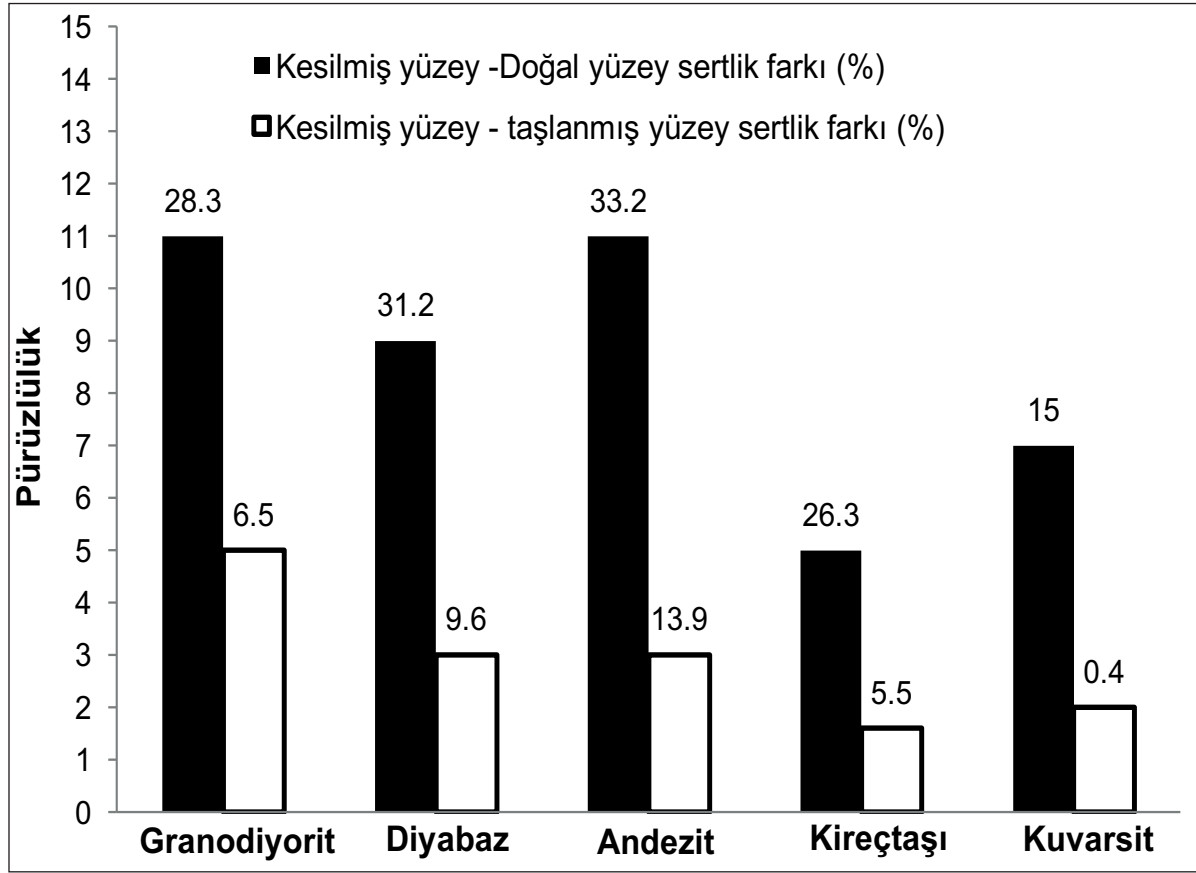


Şekil 5. Farklı yüzeylerden hesaplanan ortalama Schmidt sertlik değerleri



Şekil 6. Standart sapmanın test yüzeylerine göre değişimi

Kesilmiş yüzeydeki ortalama sertlik değerleri ile taşlanmış ve doğal (ASTM) yüzey sertlik sonuçları arasındaki % fark, kayaç bazında ve bütün ölçümler için hesaplanmıştır (Şekil 7). Pürüzlülük değerlerinin de yer aldığı (y eksen) grafikte genel olarak yüzeylere ait pürüzlülük değeri arttıkça kesilmiş – doğal yüzey sertlik farkı da artmaktadır. Yüzeyde taşlama yapılması durumunda ise kaya türüne bağlı olarak kesilmiş – taşlanmış yüzey sertlik farkı % 1'in altına düşmektedir. Söz konusu düşük değerler özellikle kireçtaşı ve kuvarsit gibi çoğunlukla tek mineralden oluşan kayaçlarda gözlenmiştir. Şekil 7'de görüldüğü gibi kuvarsit örneğinin doğal pürüzlülüğü 7 iken taşlama sonrası ortalama pürüzlülüğü 2'ye düşmüştür. Aynı örnekte kesilmiş – doğal yüzey sertlik farkları % 15 iken, taşlama sonrasında bu fark (kesilmiş – taşlanmış

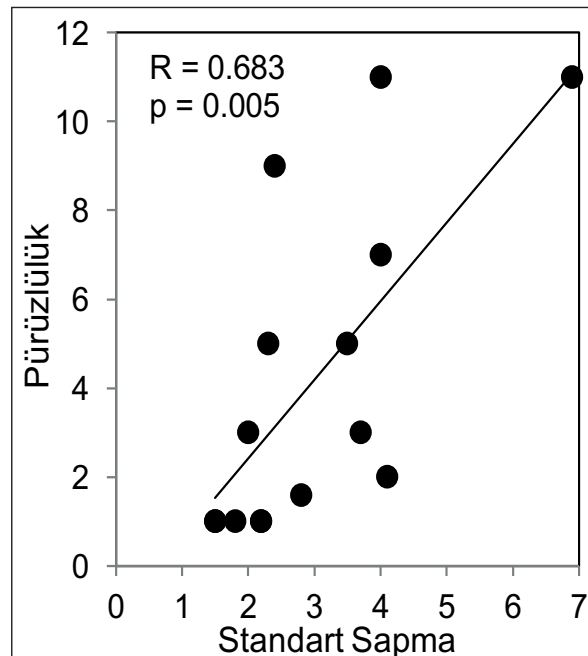


Şekil 7. Pürüzlülük değerleri ve yüzeylerarası sertlik farkları arasındaki ilişki

yüzey sertlik farkı) % 0.4'e kadar düşmüştür. Kesilmiş – doğal yüzey sertlik farkı en fazla andezit (% 33.2) ve diyabazda (% 31.2) görülmüştür.

Pürüzlülük ve standart sapma değerleri, yapılan istatistik analize göre sırasıyla $p=0.617$ ve 0.434 değerleri için normal dağılım göstermektedir. Bu iki parametre arasındaki korelasyon, istatistiksel açıdan önemli olup ($p=0.005$), yaklaşık güçlü ve pozitif yönlü bir ilişki bulunmaktadır. Pürüzlülüğün artması ile Schmidt çekici sertlik değerlerinin standart sapmasının da arttığı görülmektedir (Şekil 8).

Pürüzlülük ölçümlerinin alınmadığı durumlar için, Schmidt sertlik okumalarındaki standart sapma değerlerinin yüksekliği, test ortamının pürüzlü olabileceğini düşündürmelidir. Aydın (2009) önerdiği yöntemde sertlik ölçümü için 20 okumanın yapılması gerektiğini ancak veriler arasındaki fark ± 2 olması durumunda 10 okuma-



Şekil 8. Pürüzlülük ve standart sapma arasındaki ilişki

nın yeterli olduğunu vurgulamıştır. Soiltest Inc (1976) standart sapmanın 2.5'in altında olması koşuluyla 15 okumanın en yüksek 10 değeri sertlik hesabında kullanımını önermiştir. Literatür dikkate alındığında Schmidt ölçümleri için verilerin daha az değişim göstermesi yani küçük standart sapmanın olması önem arz etmektedir. Bu durum kesilmiş test yüzeylerinde sağlanmaktadır. Öte yandan taşlama yapılan yüzeyde de doğal yüzeye kıyasla standart sapma değerleri oldukça düşük çıkmıştır.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Doğal yüzeyde özellikle pürüzlülükten kaynaklı olarak değerlerde büyük dalgalanmalar yaşanmıştır. Yüzeylerin pürüzlülüğü azaldıkça sertlik değerlerinde artış yaşanmıştır. Dolayısıyla en yüksek sertlik değerleri kesilmiş yüzeylerden elde edilmiştir. Standart sapma değerleri pürüzlülük ile doğru orantılı çıkmıştır. Ayrıca test ortamındaki pürüzlülük arttıkça farklı yüzeylerden elde edilen sertlik değerleri arasındaki % fark da belirgin ölçüde artmıştır. Karot örneklerde ölçülen sertlik değerleri ile doğal yüzeyde ölçülen değerler neredeyse aynı çıkmıştır.

İleriki çalışmalarda kayaç bazında çok sayıda yüzey (pürüzlülük profilindeki bütün yüzeyleri içeren) kullanılarak Schmidt sertlik ölçümleri yapılabilir. Böylelikle benzer yüzey pürüzlülüğüne sahip aynı tür kayaçlarda doğal yüzeyde elde edilecek sonuçlardan diğer yüzeylerdeki (kesilmiş ve taşlanmış) değerler tahmini olarak belirlenebilir. Schmidt çekici kullanarak arazide yapılacak ölçümlerden önce mümkünse taşlama işlemi yapılması gerekmektedir. Doğal yüzeyler pürüzsüz ve taze görünse bile kısmi bozunma (renk değişiklikleri) ve küçük ölçekli pürüzlülük sertlik değerlerinde azalmaya neden olmaktadır. Pürüzlülük ölçümleri olmadan Schmidt sertlik okumaları yapıldığında, standart sapmanın yüksek olması durumunda test yüzeyi pürüzlülük açısından gözden geçirilmelidir. Ayrıca literatürdeki sertlik değerleri kıyaslanacak ise test yüzeylerinin özellikleri (doğal, taşlanmış vb.) mutlaka bilinmeli ve benzer yüzeylerde yapılan sonuçlar kıyaslanmalıdır.

KAYNAKLAR

- ASTM., 2001. Standard Test Method for Determination of Rock Hardness by Rebound Hammer Method. 04.09, D 5873-00.
- Aydın, A., 2009. ISRM Suggested Method for Determination of the Schmidt Hammer Rebound Hardness: Revised Version. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 46:627–634.
- Aydın, A., Basu, A., 2005. The Schmidt Hammer in Rock Material Characterization. *Engineering Geology*, 81:1–14.
- Barton, N., Choubey, V., 1977. The Shear Strength of Rock Joints in Theory and Practice, *Rock Mechanics*, 10, 1-2, 1-54.
- Bilgin, N., Seyrek, T., Shahriar, K., 1990. Roadheaders Glean Valuable Tips for Istanbul Metro Tunnels. *Tunnelling*, Oct. 29–32.
- Büyüksağış, I.S., Göktaş, R.M., 2007. The Effect of Schmidt Hammer Type on Uniaxial Compressive Strength Prediction of Rock. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 44:299–307.
- Cerna, B., Engel, Z., 2011. Surface and Sub-Surface Schmidt Hammer Rebound Value Variation for A Granite Outcrop, *Earth Surf. Process. Landforms* 36, 170–179.
- Dabski, M., 2009. Early Stages of Weathering of Glacially-Abraded Limestone Surfaces as Determined by Various Schmidt Hammer Tests: Biferten glacier forefield, Glarner Alps (Switzerland), *Landform Analysis*, 11, 11–15.
- Dabski, M., 2014. Rock Surface Micro-Roughness, Schmidt Hammer Rebound and Weathering Rind Thickness Within LIA Skálafellsjökull Foreland, SE Iceland, *Pol. Polar Res.* 35, 1, 99–114.
- Deere, D.U., Miller, R.P., 1966. Engineering Classifications and Index Properties of Intact rock. Technical report no. AFWL-TR 65-116, University of Illinois: p 300.
- Demirdağ, S., Yavuz, H., Altındağ, R., 2009. the Effect of Sample Size on Schmidt Rebound Hardness Value of Rocks. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 46:725–730.
- Goudie, A.S., 2006. The Schmidt Hammer in Geomorphological Research. *Progr. Phys. Geogr.* 30, 6, 703–718 .
- Göktaş, R.M., Ayday, C.A., 1993. Suggested Improvement to the Schmidt Rebound Hardness Isrm Suggested Method With Particular Reference to Rock Machineability. *Int J Rock Mech Min Sci* 30:321–322.

- Gökçeoğlu, C., Aksoy, H., 2000. New Approaches to the Characterization of Clay-Bearing, Densely Jointed and weak rock masses. *Engineering Geology*, 58, 1–23.
- Haramy, K.Y., De Marco, M.J., 1985. Use of Schmidt Hammer for Rock and Coal Testing. In: *Proceedings 26Th Us Symposium Rock Mechanics*, 26–28 June, Rapid City, SD. Rotterdam: Balkema p 549–555.
- Hsiung, S.M., Ghosh, A., Chowdhury, A.H., 1995. On Natural Rock Joint Profile Characterization Using Self-Affine Fractal Approach, the 35th U.S. Symposium on Rock Mechanics (USRMS), 5-7 June, Reno, Nevada, 681-687.
- Hucka, V., 1965. A Rapid Method for Determining the Strength of Rocks in Situ. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2:127–134.
- ISRM., 1981. *ISRM Suggested Methods Rock Characterization, Testing and Monitoring*. E. T. Brown (ed.), Pergamon Press, London, 211 s.
- ISRM., 2007. *The Complete ISRM Suggested Methods for rock Characterization, Testing and Monitoring: 1974–2006*. In: Ulusay, Hudson (Eds.), *Suggested Methods Prepared by the Commission on Testing Methods*, International Society for Rock Mechanics. ISRM Turkish National Group, Ankara, Turkey p 628.
- Kahraman, S., 2001. Evaluation of Simple Methods for Assessing the Uniaxial Compressive Strength of rock. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 38, 981–94.
- Kahraman, S., Fener, M., Gunaydin, O., 2002. Predicting the Schmidt Hammer Values of in-Situ Intact Rock From Core Sample Values. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, 39, 395–399.
- Karaman, K., Kesimal, A., 2015a. A Comparative Study of Schmidt Hammer Test Methods for Estimating the Uniaxial Compressive Strength of Rocks. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 74, 507-520.
- Karaman K., Kesimal A., 2015b. Correlation of Schmidt Rebound Hardness With Uniaxial Compressive Strength and P-Wave Velocity of Rock Materials. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 40, 1897-1906.
- Karpuz, C., 1990. A classification System for Excavation of Surface Coal Measures. *Mining Science and Technology*, 11:157–163.
- Karpuz, C., Paşamehmetoğlu, A.G., 1977. Field Characterization of Weathered Ankara Andezites. *Engineering Geology*, 46:1–17.
- Katz, O., Reches, Z., Roegiers, J.C., 2000. Evaluation of Mechanical Rock Properties Using a Schmidt Hammer. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 37:723–728.
- Li, Y., Huang, R., 2015. Relationship Between Joint Roughness Coefficient and Fractal Dimension of Rock Fracture Surfaces. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 75, 15–22.
- McCarroll, D., 1989. Potential and Limitations of the Schmidt Hammer for Relative-Age Dating: Field Tests on Neoglacial Moraines, Jotunheimen, Southern Norway, Arctic and Alpine Research, 21,3, 268-275.
- Poole, R.W., Farmer, I.W., 1978. Geotechnical Factors Affecting Tunneling Machine Performance in Coal Measures Rock. *Tunnels tunnelling Dec.* 27–30.
- Poole, R.W., Farmer, I.W., 1980. Consistency and Repeatability of Schmidt Hammer Rebound Data During Field Testing. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, Geomech Abstr.* 17:167–171.
- Schmidt, E., 1951. a Non-Destructive Concrete Tester. *Concrete*, 59(8):34–35.
- Soiltest, Inc., 1976. *Operating Instructions—Concrete Test Hammer*. Soiltest Inc, Evanston
- Sumner, P., Nel, W., 2002. The Effect of Rock Moisture on Schmidt Hammer Rebound: Tests on Rock Samples From Marion Island and South Africa. *Earth Surf Process Landf* 27:1137–1142.
- USB., 1998. *Engineering Geology Field Manual*. *Field Index Tests*, 1:111–112.
- Williams, R.B.G., Robinson, D.A., 1983. The Effect of Surface Texture on the Determination of the Surface Hardness of Rock Using Schmidt Hammer. *Earth Surface Processes and Landforms* 8, 289-292.
- Yağız, S., 2009. Predicting Uniaxial Compressive Strength, Modulus of Elasticity and Index Properties of Rocks Using the Schmidt hammer. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 68:55–63.



Orijinal Araştırma / Original Research

BOX-BEHNKEN DENEY TASARIMI İLE MİKRODALGA ENERJİLİ ISITMANIN YÜKSEK SÜLFÜRLÜ ALTIN FLOTASYON KONSANTRESİNE ETKİLERİ: OPTİMİZASYON VE MODELLEME

BOX-BEHNKEN EXPERIMENTAL DESIGN FOR THE EFFECT OF MICROWAVE HEATING ON HIGH SULPHIDIC GOLD FLOTATION CONCENTRATE: OPTIMIZATION AND MODELLING

Birgül Benli^{a,*}, Atacan Adem^{a,**}

^a İstanbul Teknik Üniversitesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 31 Temmuz / July 2019
Kabul Tarihi / Accepted : 11 Şubat / February 2020

Anahtar Sözcükler:
 Mikrodalga ısıtma,
 Refrakter altın,
 Sülfür,
 Box-Behnken tasarımı,
 Optimizasyon.

Keywords:
 Microwave heating,
 Refractory gold,
 Sulphur,
 Box-Behnken Design,
 Optimization.

ÖZ

Bu çalışmada, mikrodalga enerjili ısıtmanın, refrakter özelliği gösteren düşük tenörlü altın konsantresine olan etkileri, Box-Behnken deney tasarımı yardımıyla kızdırma kaybı üzerinden modellenerek incelenmektedir. Mikrodalga enerji uygulandığında, ısıtma veya bölgesel kavurma prosesinin etkili parametreleri olarak güç (Watt), süre (dakika) ve kütle (g) bağımsız değişkenleri seçilerek 3 değişkenli Box-Behnken üzerinden 15 adet deney olarak tasarlanmış, bağımlı değişken için model eşitlikleri geliştirilmiştir. Ardından, Minitab programı yardımıyla, yanıt yüzey yöntemine göre etkili parametrelerin optimizasyonu incelenmiştir. Optimizasyon çalışmalarında kullanılan cevher, ülkemizin batı kesimi, Ege bölgesinden temin edilmiş, önceki çalışmalarımız sırasında Denver hücrelerinde flotasyonla nihai 4 ppm Au ve %21 kükürt içeriğine ulaştırılmıştır. Deneysel çalışmalar sonunda hesaplanan optimizasyon değerlendirmelerine göre 3 g miktardaki numunenin, 30 dakika süresince 680 W'lık mikrodalga enerjisinin aktarımının yeterli olduğu bulunmuştur.

ABSTRACT

In this study, the effects of microwave heating on sulphidic refractory gold concentrate were investigated. When microwave energy is applied, the power (Watt), time (minute) and mass (g) independent variables, which are the effective parameters of the heating or roasting process, are designed as 3 variable Box-Behnken and model equations are developed for dependent variable. Gold ore used in the optimization studies is the flotation concentrate which has been reached to 4 ppm Au and 21% sulphur content in our previous Denver flotation studies obtained from the western part of Turkey, Aegean region. Minitab program was used to analyse optimization values, it was found that the transfer of 680 W microwave energy on the sample in 3 g amount was sufficient during 30 minutes.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: benli@itu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-7386-5003>

** atacanadem@gmail.com • <https://orcid.org/0000-0002-8870-5333>

GİRİŞ

Minerallerin konvansiyonel ısı işleme, yüksek enerji tüketen bir süreç olup, günümüzde ülkelere göre değişmekle birlikte çoğu ülke için ekonomik değildir. Bu yüzden, araştırmacılar son yıllarda enerji kullanımı yönünde daha verimli alternatif süreçler aramaya devam etmektedirler. Çözüm süreçlerinden biri de mikrodalga enerjisini kullanan uygulamalardır. Mikrodalga tabanlı teknolojilerle, telekomünikasyondan, gıda işleme, tıbbi atıkların iyileştirilmesi, çevre koruma, kimya mühendisliği, malzeme hazırlama ve mineral işleme gibi alanlarda geleneksel ısıtmayı kullanan tekniklere kıyasla %10-20 oranında randımanı yükselterek, daha verimli sonuçlar alınmaktadır. Bu oran özellikle kömür kurutmada, %30'un üzerine çıkmaktadır (Benli ve Adem, 2019).

Mikrodalga enerjisi, numune içindeki dielektrik sabiti yüksek polar molekülleri harekete geçirerek, moleküllerin titreşmesine yol açar. Suyun yüksek dielektrik sabitine sahip, polar bir molekül olması, sulu işlemlerin yüksek hızla uygulanmasını sağlar. Benzer durum, nemli numuneler için de söz konusudur. Kinetik teori ile açıklanan moleküler hareketlilik, sistemde kinetik enerjinin artmasına, Enerjinin Korunumu ilkesi olarak bilinen Termodinamiği 1. Kanunu göre ortaya çıkan enerji sistemde sıcaklık artışına yol açarak ısı enerjisine dönüşür. Bu nedenle, mikrodalga enerjisinin radyasyonla olan ısı iletim mekanizması sayesinde numunenin derinlerinden başlayarak etki gösterir; böylece, elektromagnetik spektrumu 300 MHz ile 300 GHz aralığında frekansa sahip radyasyonu kullanarak, iletim (kondüksiyon), taşınım (konveksiyon) ve ışınım (radyasyon) yöntemlerini kullanan klasik konvansiyonel ısıtmadan ayrılır. Mikrodalga etkisi altında kalan bir malzeme geçirimsiz, iletken ya da soğurma özelliğine sahiptir. Isınma sadece mikrodalgayı soğurma yani absorbe edebilen numunelerde görülür. Refrakter cevherler çok farklı mineralleri bünyesinde bulunduran yapılardan meydana geldiğinden bölgesel ısınma gösterirler. Buna yol açan elektromanyetik dalga hızının

değişmesidir. Bilindiği üzere, elektromanyetik dalga hızı ölçülebilen bir sabittir. Dielektrik sabiti (ϵ) yada elektrik geçirgenliği (permittivity) olarak bilinir. Çizelge 1'de çalışma konusu olan refrakter cevherlerde bulunabilecek minerallerin dielektrik sabitleri verilmektedir.

Cevher hazırlama alanında ise 1960'lardan sonra mikrodalga kullanılmaya başlanmış, teknoloji yeni olmasa da ticarileşme süreci oldukça zaman almıştır. Günümüzde ise endüstriyel ölçekte mikrodalga fırınların ticari ulaşılabilir olması, sadece kurutma işlemlerinde değil, kükürt giderimi gibi prosesler de yer bulmasının yolunu açmıştır. Mikrodalga enerji; ısıtma, kurutma, liç işleme, kavurma, ergitme, oksitli minerallerin karbotermik redüksiyonu, seramik malzemelerin sentezi, kurutma ve sinterleme gibi işlemlerin uygulanmasında kullanılabilir.

Mikrodalga uygulamanın belki de en önemli özelliklerinden biri proses süresindeki ciddi düşüştür. Benli ve İpekoğlu (1995, a ve b) asidik liç işlemindeki etkinliğini, 4,5 saatlik liç süresinin 14,5 dakika'ya düştüğünü, liç katısında gözenek artırımı gibi yapısal değişmelerin olduğunu SEM (Elektron Mikroskobu) görüntüleri üzerinden takip ederek ortaya koymuşlardır. Mikrodalga enerjisini kullanan uygulama örnekleri arasında; susuz boraks üretimi (Kocakusak vd., 1995), kolemanitin ufalanma ve flotasyon etkinliği (Demir vd., 2017), ilmenitin öğütülmesi (Guo vd., 2011), pirit, kalkopirit, galena ve sfalerit magnetik ayırma ve flotasyon verimliliğinin artırılması (Can ve Bayraktar, 2007), nikel-demir laterit cevheri ve alüminyum sanayi atığına mikrodalga uygulanması (Samouhos vd., 2016), altın cevheri öğütme ve siyanürizasyona etkisi (Cemaliye ve Bayat, 2018), piritin manyetik özelliklerinin artırılması (Uslu ve Atalay 2003), piritik sert kayaçların mikrodalga kaynaklı kırılması (Lu vd., 2019), mikrodalga destekli delme makinası (Hassani ve Nekoovaght, 2011), mikro işleme teknolojisi kullanılarak bakır işleme tesislerinin enerji tüketimini % 20 azaltan RioTinto-Microhammer (Moore, 2018) sayılabilir.

Çizelge 1. Refrakter altın cevheri bünyesinde rastlanabilecek mineraller ve dielektrik sabitleri

Mineral	ϵ	Mineral	ϵ
Arsenopirit	> 81	Muskovit	10
Biotit	9.28	Olivin	6,77
Kalsit	6.36	Pirit	33,7-81
Kalkopirit	> 81	Kuvars	6,83
Bakır	> 81	Sülfür	3,62
Dolomit	8.45	Serpentin	11,48
İlmenit	33,7-81	Talk	9,41
Manyetit	33,7-81	Wollastonit	6,17

Refrakter altın cevherlerine uygulanan mikrodalgada ısıtma işleminin sülfür minerallerini efektif bir şekilde okside edip siyanürleme işlemindeki altın kazanımını arttırmasının yanı sıra otokav, fırın ya da biyooksidasyon gibi işlemlere oranla işletme masraflarını düşürdüğü ispatlanmıştır (Su vd., 2011). Ma vd., (2010) altın konsantresinden kükürt ve arsenik uzaklaştırmada, Amankwah ve Piekles (2005) karbonlu sülfür içeren altın konsantresinde siyanür liçi verimini arttırmada mikrodalga enerjisini kullanmışlardır. Choi vd., 2017 çalışmasında ise mikrodalga ön işleminin altın konsantresine uygulanmasının numunenin sıcaklığını 950°C dereceye kadar yükseltmiş, taramalı elektron mikroskopu ve enerji dağılım spektrometresi (SEM-EDS) ile mikro çatlakların gelişimi ve mineral yüzeyindeki kükürtün azaldığı, XRD ile pirit mineral fazın hematit ya da pirotite kaydığı gösterilmiştir. İşlem görmeyen konsantre de altın %80 verimle geri kazanılırken, işlem gören numunede altının tamamının geri kazanılabileceği belirlenmesi mikrodalga ön işlemin önemini gösteren önemli çalışmalardan biridir.

Bu çalışmada, sülfürlü refrakter karakterdeki altın cevherine uygulanan mikrodalga enerji Box-Behnken deney tasarımı ve optimizasyonundan yararlanarak sülfür içeriği yüksek bir konsantrenin üzerine mikrodalga enerjisinin aktarımı sonrası cevherde meydana gelen değişimlerin kızdırma kaybı değerleri üzerinden modellenerek, optimum proses parametreleri ortaya konmuştur.

1. MALZEME VE YÖNTEM

1.1. Malzeme

Çalışma kapsamında, Ege bölgesinden (Türkiye) temin edilen, piritik sülfür içerikli refrakter karakterde altın cevheri kullanılmıştır. Temsili cevher numunesinin ve deneyler sonucu elde edilen ürünlerin mineralojik ve kimyasal analizinde İTÜ/JAL Jeokimya Araştırmaları laboratuvarı; SEM görüntüleri İstanbul Teknik Üniversitesi Prof. Dr. Dinçer Topaçık Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (MEM-TEK), XRD analizleri ise Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojileri Uygulama Araştırma Merkezi Laboratuvarında uluslararası standartlar göz önünde bulundurularak yapılmıştır.

Ocaktan alındığında tane boyutu -150 mm olan numuneler laboratuvar tipi, tek istinat kollu çeneli kırıcı ve konik kırıcı yardımıyla iki kademe kırılmış, ardından merdaneli kırıcı ile malzemenin tamamı -2 mm altına indirilmiştir. Boyut küçültme sonunda harmanlanan ve polietilen torbalarda saklanan numuneler, bilezikli değirmende 30 saniye süre öğütülerek tamamı 106 µm altına indirilmiştir. Mikrodalga enerjisinin cevher üzerindeki etkisini incelemek amacıyla iki kademeli kaba flotasyonla sülfür içeriği artırılarak flotasyon konsantresi hazırlanmıştır. Laboratuvar tipi Denver D12 flotasyon cihazında ve 1,2 L hacmindeki selüllerde, 4,34 ppm altın ve %21 kükürt içeriğine ulaşan konsantre deneylerde kullanılmak üzere ayrılmıştır. Çizelge 2'de kimyasal analiz sonuçları verilmektedir.

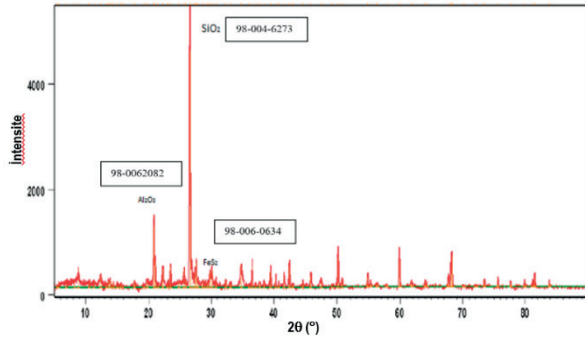
Çizelge 2. Deneylerde kullanılan Ege bölgesi refrakter altın cevherinin kimyasal analiz sonuçları (ppm)

Au	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Fe
4,3	2,6	527	160	68,8	90	262	196157
Mn	Ni	P	Pb	Sr	V	Zn	S, %
105,6	110,5	605,8	25245	179	106	11615	21

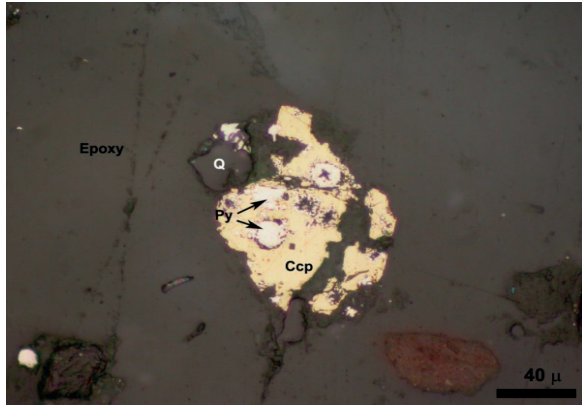
ALS Minerals (İzmir) laboratuvarlarında yapılan küpelyasyon deneyleri sonunda, numunenin 1,37 ppm altın ve 2,6 ppm gümüş içerdiği görülmektedir. Analiz sonuçlarına göre orjinal numunenin kükürt içeriği %3,47' dir. Numunenin

ısıtma mekanizmasını açıklayabilmek için, termal gravimetrik (TG) analizden yararlanılmıştır. Numunelerin TG analizi, Universal V4. 5A cihazı ile 850°C sıcaklığına kadar 10°C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilerek, numuneye ait oluşan bozunma tepkimeleri ve bu tepkimelerin olduğu sıcaklık bölgeleri ortaya koyulmuştur.

Şekil 1'de numunenin X- ray difraksiyon paterni ve Şekil 2'de ise hazırlanan parlak kesitin mikroskop görüntüsü görülmektedir.



Şekil 1. Refrakter altın numunesinin XRD difraksiyonu paterni

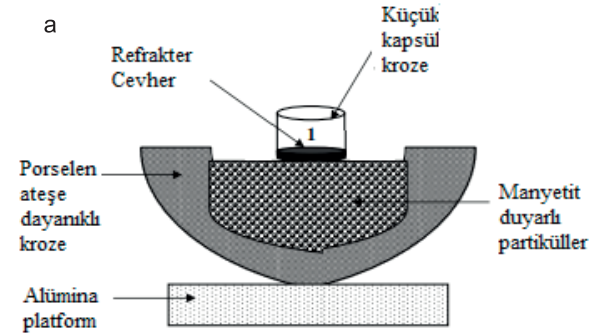


Şekil 2. Cevher bünyesindeki kuvars (Q) ve sülfürlü mineraller, pirit (Py) ve kalkopirit (Ccp)

1.2. Deneysel Yöntem

Mikrodalga enerjili kavurma deneyleri, 2, 4 ve 6 gramlık numuneler tartılarak küçük ısıya dayanıklı seramik kroze içerisine konulan numuneler, içleri 140 gram manyetit ile doldurulan daha büyük seramik krezeler içine gömülmüştür (Şekil 3). Daha sonra hazırlanan bu malzemeler

MD554 model Intellowave (Arçelik, Türkiye) 2450 MHz çalışma frekansına sahip mutfak tipi mikrodalga fırının içine konuldu. Mikrodalga fırının gücü 360W, 680W ve 1000W olarak ayarlanarak deneyler yapıldı. Her 5 dakika da bir numunelerden ve manyetitten 400°C yüksek sıcaklığı gösterebilen termometre ile sıcaklık ölçümü alındı. Fırın içerisinde kalması gerektiği süreyi dolduran numuneler çıkartılıp soğuması için bekletildi ve her biri tartıldı. Tüm mikrodalga işlem görmüş numunelerin S içerikleri Elemental Analiz (PC kontrollü ELTRA CS580) cihazında yapıldı.



Şekil 3. Deneylerde kullanılan (a) deney düzeneği ve (b) mikrodalga fırın

1.3. Deneysel Tasarım

Bu çalışmada, yanıt yüzey yöntemine göre tasarlanmış, Çizelge 3'de gösterilen 3-faktörlü Box-Behnken deney tasarımı uygulanmıştır. Mikrodalga enerjisi uygulamaları için etkili bağımsız parametreler, güç (X_1 , Watt), süre (X_2 , dakika) ve kütle (X_3 , g), karşılık bağımlı parametre

numunenin kızdırma kaybı (Y, %) olarak belirlenmiştir. İncelenen bağımsız değişkenlerin kullanım aralığı ve seviyeleri Çizelge 3'de listelenmiştir.

Çizelge 3. Mikrodalga deneylerinde seçilen bağımsız değişkenlerin incelenen etkinlik aralığı

Faktör	Birim	Kod	Düşük	Orta	Yüksek
			-1	0	1
Miktar	g	X ₁	2	4	6
Zaman	dak	X ₂	20	40	60
Güç	W	X ₃	360	680	1000

Box-Behnken tasarımında her bir faktör üç düzeye (k) sahiptir ve deney tasarımının yapılabilmesi için öncelikle gereken deney tekrarı minimum olacak şekilde ve deneysel hataların da istatistiksel analizini yapmak üzere tekrar deneylerini oluşturan merkezi noktaları (n_c) 3 olarak, Eşitlik 1' e göre hesaplanarak, gerekli deney sayısı 15 olarak belirlenmiştir.

$$N = 2 [k (k - 1)] + n_c = 2[3(2)]+3 = 15 \quad (1)$$

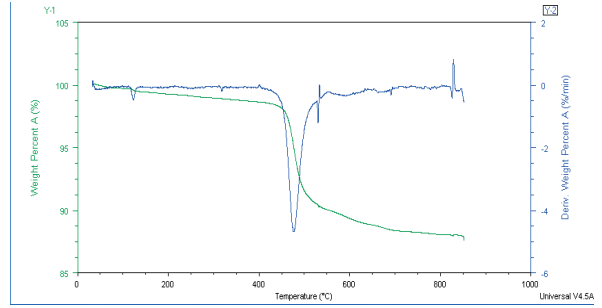
Bağımlı değişken olan kızdırma kaybı yüzdesine göre proses parametrelerinin optimizasyonunu açıklamak için yanıt değerlerine ikinci dereceden aşağıdaki polinom model olan Eşitlik 2 önerilmiştir.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \cdot X_1 + \beta_2 \cdot X_2 + \beta_3 \cdot X_3 + \beta_4 \cdot X_1^2 + \beta_5 \cdot X_2^2 + \beta_6 \cdot X_3^2 + \beta_7 \cdot X_1 \cdot X_2 + \beta_8 \cdot X_1 \cdot X_3 + \beta_9 \cdot X_2 \cdot X_3 + \varepsilon \quad (2)$$

Burada, Y: yanıt, X_i: kodlanmış bağımsız değişkenler, β₀: regresyon sabiti, β_i: lineer katsayılar (i=1, 2, 3), β_j: kuadratik sayı katsayıları (j=4, 5, 6), β_k: ikili etkileşim katsayıları (k=7, 8, 9) ve ε ise hata terimini göstermektedir. Ayrıca bağımlı değişkenler üzerinden iki boyutlu izohips grafikleri ve üç boyutlu yanıt yüzey grafikleri çizilerek yorumlanmıştır. Modelleme ve analiz çalışmalarında Minitab 16.0 programı kullanılmıştır.

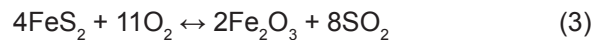
2. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

Mikrodalga ısıtma uygulandığında, numunede meydana gelen yapısal değişimleri, ısı uygulaması sırasında uzaklaşan bünye suyunun miktarı, yapısal bozunma sıcaklığı gibi mekanizmaların tesbiti için TG analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4 deneylerde kullanılan flotasyon konsantresine ait termal analiz eğrisini göstermektedir.



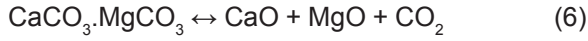
Şekil 4. Sülfürlü altın flotasyon konsantresinin TGA eğrisi

Şekil 4'e göre, 100°C öncesinde az miktarda suyun yapıdan uzaklaşmakta, asıl ağırlık kaybı 450-700°C aralığında meydana gelmektedir. Bu sıcaklık aralığında %10,2'lık ağırlık kaybı, toplam ağırlık kaybının %87,8'ine karşılık gelmektedir. Cevherin yüksek kükürt içeriğine bağlı olarak hematit ve kükürt dioksit oksidasyonuna bağlı olabilecek kütle kaybı (Eşitlik 3) reaksiyon uyarınca gerçekleşecektir.

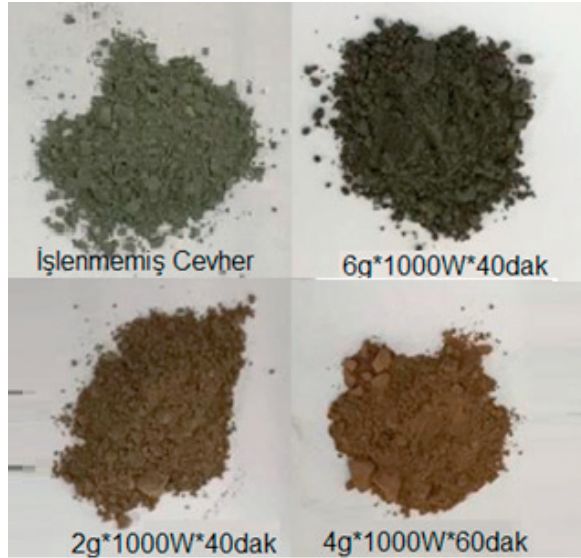


Ayrıca, 530-630°C sıcaklıkları arasındaki pik cevherin organik karbon içeriğine ve %1,5 ağırlık kaybı karbonun bu sıcaklık aralığındaki oksitlenmesi, 690-775°C aralığında dolomitin bozunması %0,3 ağırlık kaybına 775-830°C aralığında kalsitin bozunması %0,5 ağırlık kaybına Eşitlik 4- 6 reaksiyonları uyarınca neden olur.





Box-Behnken deney tasarımına göre mikrodalga uygulamalı deneyler yapılmış, ısıtma sonrası numunelerin piridik demir oksidasyonu sonrası, renk değiştirerek Şekil 5'deki kırmızı renk aldığı görülmektedir. Söz konusu tasarıma göre 3 adedi orta noktada olmak üzere her bir mikrodalga ısıtmalı kavurma deneyi için toplam 15 adet deney yapılmıştır. Deney tasarımı ve deneyler sonunda elde edilen konsantrasyon ağırlığı ve kızdırma kaybı oranları Çizelge 4'de verilmektedir. Deneylerde en düşük ve en yüksek kızdırma kayıpları sırasıyla %1,7 ile %15,1 olarak bulunmuştur.



Şekil 5. Altın numunesinin 1000 W'lık mikrodalga enerjisi aktarımı sırasında gözlenen renk değişimi

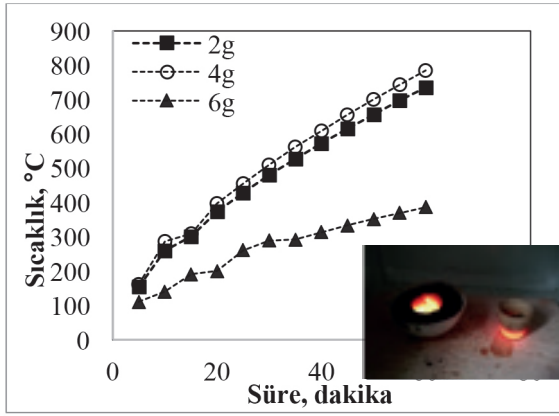
Manyetit ve cevher içindeki noktasal dielektrik sabiti yüksek yan minerallerin mikrodalga soğurumu neticesinde oluşan "hot spot" sıcak noktalardan cevhere ısı transferi meydana gelmektedir. Böylece mikrodalga ısıtma çoklu bölgelerden çok daha hızlı ısınabilme avantajına sahiptir. Klasik konvansiyonel ısıtmadaki gibi ısı transferi mekanizmaları olan taşınım (konveksiyon), iletim (kondüksiyon) ve radyasyon (yayıma) neticesinde ısı aktarımı söz konusu sıcak noktalardan nispeten soğuk cevhere

doğru yayılacaktır. Şekil 6'da 1000W mikrodalga gücü altında cevherin sıcaklığındaki değişim ile ölçüm sonunda fırından çıkarılan manyetit ve kroze görülmektedir. 2g ve 4 g numunelerin 1 saat sonundaki sıcaklığı 800°C'ye ulaşırken, 6g örnek ise 400°C ile ölçülen sıcaklığı cevherin ısınmasında ısı transfer mekanizmalarından kondüksiyon (iletim)'in etkisini göstermektedir.

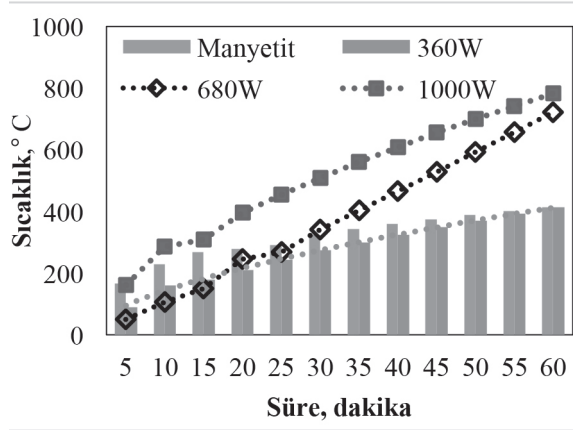
Çizelge 4. Minitab programı ile 3-faktörlü Box-Behnken deney tasarımı ve cevap değerleri

Deney No	Bağımsız değişkenler						Bağımlı değişkenler	
	Kodlanmış değerler			Gerçek değerler			Konsantrasyon ağırlığı (g)	Kızdırma Kaybı (%)
	Miktar (X ₁)	Süre (X ₂)	MW Güç (X ₃)	Miktar (X ₁)	Süre (X ₂)	MW Güç (X ₃)		
g	dak	W	G	dak	W	g	%	
1	0	0	0	4	40	680	3.769	13.6
2	0	-1	-1	4	60	360	3.398	10.9
3	-1	0	1	2	40	1000	1.747	12.7
4	-1	-1	0	2	20	680	1.724	1.8
5	0	-1	1	4	20	1000	3.455	5.8
6	1	0	-1	6	40	360	5.883	2.0
7	0	-1	-1	4	20	360	3.916	2.1
8	0	0	0	4	40	680	3.476	13.6
9	1	-1	0	6	20	680	5.846	1.7
10	1	1	0	6	60	680	5.900	10.1
11	0	1	1	4	60	1000	3.565	15.1
12	1	0	1	6	40	1000	5.392	2.6
13	0	0	0	4	40	680	3.376	13.1
14	-1	0	-1	2	40	360	1.964	9.4
15	-1	1	0	2	60	680	1.813	13.8

Şekil 7'den görüldüğü gibi 360W mikrodalga gücünde ısınmaya tabi tutulan manyetit'ten ve 2g numune içeren krozenin içinden alınan sıcaklık ölçümleri sonrasında, manyetit'ten cevher'e olan ısı transferi, öncelikle manyetit'in radyasyonla ısınma sonrasında, oluşan ısının kroze kabından geçerek cevhere ulaşması kondüksiyonla olmaktadır. İlk 15 dakikada 250°C'ye ulaşan manyetitten 150°C'ye ısınan cevherle, yaklaşık 60 dakika ısınma sonrasında termal dengeye geldiği görülmektedir.



Şekil 6. Miktarla ilgili cevherin sıcaklık değişimi



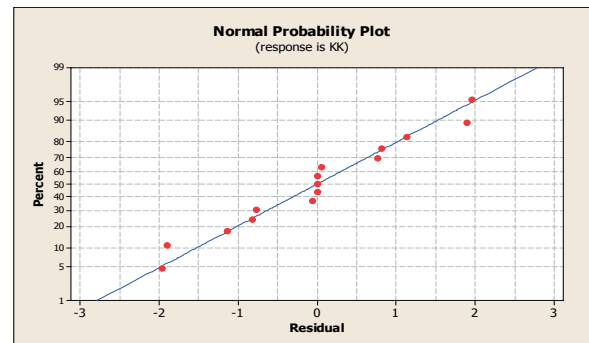
Şekil 7. Mikrodalga enerjisinin soğurumu sırasında 2g cevherindeki sıcaklık değişimi

Optimizasyon çalışmalarında sistemi karakterize eden tüm yanıtlar birlikte ele alınarak, deneysel çalışma sonucunda mikrodalga enerji aktarımı öncesi ve kavurma sonrası flotasyon konsantrasyonunun kütle miktarı (g) kaybı üzerinden değişkenlere bağlı olarak hesaplanan kızdırma kaybı (%) değerine karşılık incelenmiştir. Cevher miktarı (X_1), mikrodalga uygulama süresi (X_2) ve uygulanan mikrodalga gücü (X_3) prosese en fazla etki eden parametreler olduğu belirlenmiş ve bu parametreler bağımsız değişkenler olarak, sürecin çıktısı olan % kızdırma kaybı değeri yanıt fonksiyonu olarak seçilmiştir. Deneysel çalışmalarda seçilen bağımsız değişkenlerin belirtilen parametre aralıklarındaki yanıt olan kızdırma kaybı yüzdesi için % 90 güvenilirlik seviyesinde ($R^2 = \% 94,67$) Eşitlik 7'de belirtildiği

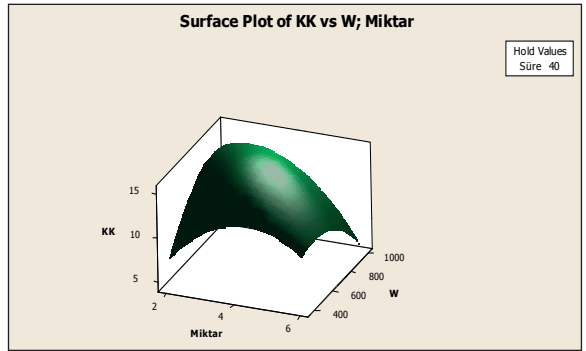
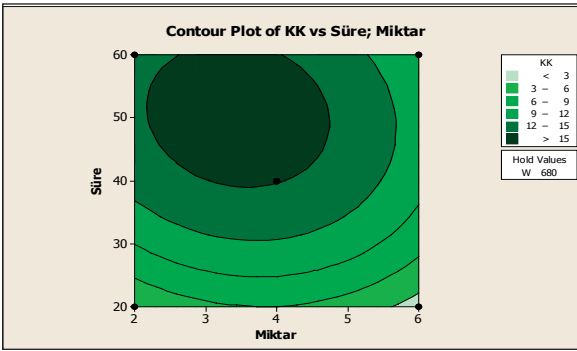
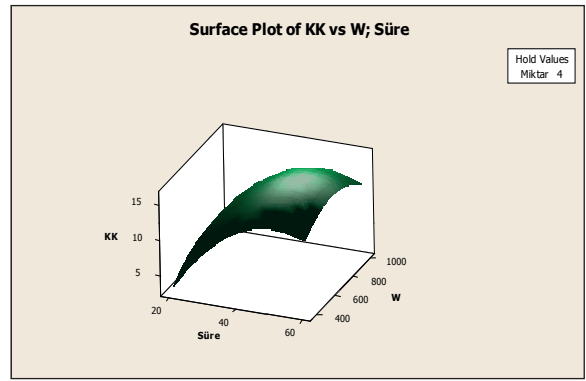
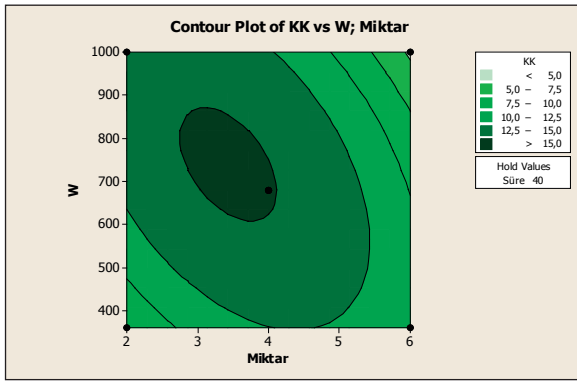
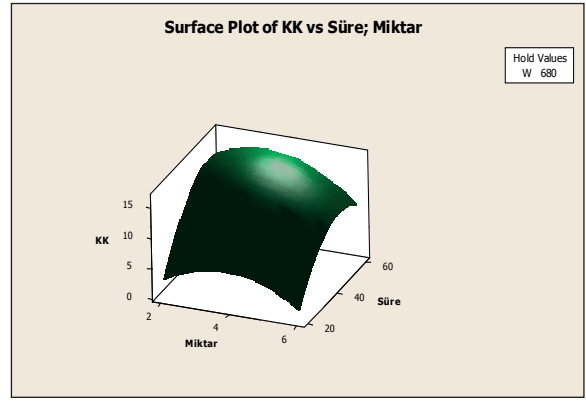
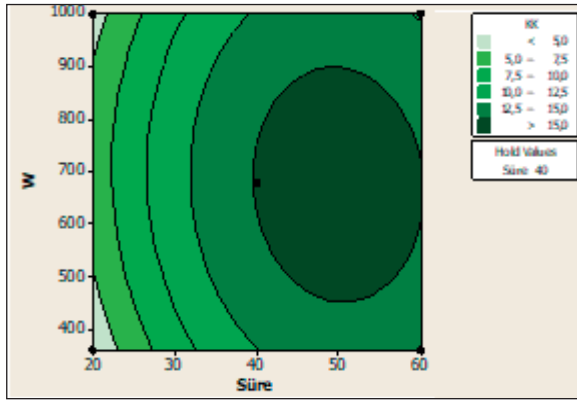
gibi 2. dereceden polinomial regresyon modelle ifade edilebilir:

$$Y = -53.14 + 10.53 X_1 + 1.28 X_2 + 0.054 X_3 - 0.92 X_1^2 - 0.011 X_2^2 - 2.478 \cdot 10^{-5} X_3^2 - 0.022 X_1 \cdot X_2 - 0.004 X_1 \cdot X_3 - 5.8610^{-5} X_2 \cdot X_3 \quad (7)$$

Böylece sistemi optimize eden ikinci dereceden kurulan modelin hataları Şekil 8'de verildiği gibi sabit varyansla normal dağılmış, sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Bağımlı değişken kızdırma kaybı yüzdesi için Varyans analizi (ANOVA) incelendiğinde parametrelerin p değerleri miktar, süre ve mikrodalga gücü için sırasıyla 0,080, 0,001 ve 0,880 olduğu hesaplanmış, ardından 0,05'ten küçük olan terimlerin yani modelin önemli terimlerinin, süre olduğu, numune miktarının ise sistemin üzerinde etkinliği uygulanan mikrodalga gücünden fazla olduğu hesaplanmıştır. Giriş parametrelerinin karşılıklı etkilerinin gösterildiği iki boyutlu izohips eğrileri Şekil 9'da gösterilmektedir. Sonuçların daha iyi anlaşılabilmesi için 3-boyutlu yanıt yüzey grafikleri (Şekil 10) oluşturulmuştur. Kızdırma kaybı (%) değeri üzerine miktara kıyasla sürenin daha etkin olduğu görülmektedir. Benzer olarak, Su vd., (2011) 800 W'da refrakter altın cevherine uygulanan zamana bağlı olarak mikrodalga enerjisi aktarımının etkinliğini incelediği çalışmalar deneysel bulgularımızı destekleyerek, 80 dakika süreli mikrodalga enerjisi uygulamanın faydalarını ortaya koyarken özellikle refrakter altın cevherinin liç işlemini hızlandırmıştır.



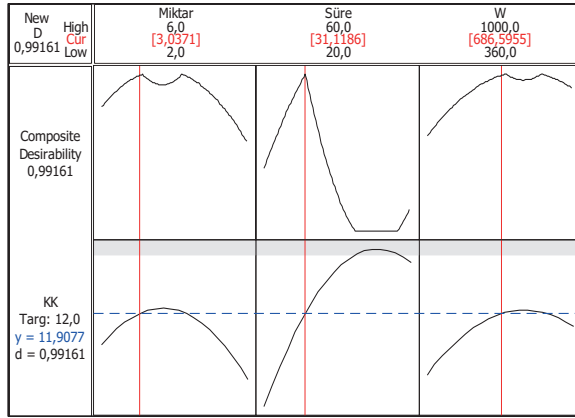
Şekil 8. Hataların normal dağılım eğrisi



Şekil 9. İkili etkileşimlere ait iki boyutlu değişim

Şekil 10. Uygulanan süre, mikrodalga gücü ve miktara karşılık kızdırma kaybı %'si değerine ait 3-boyutlu yüzey grafikleri

Çalışmanın devamında yapılan optimizasyon sonuçları Şekil 11'de gösterilmektedir. Bu deney sistemi için önerilen deney koşulları altında optimize edilen değerlerin, 3 g numune miktarı alınarak, yaklaşık 30 dakika süre içinde 10 dakika aralıklarla uygulanan 680W gücündeki mikrodalga enerjisinin aktarımının yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 11. Modelin optimize ettiği yanıt ve faktörlerin kırmızı ile gösterilen optimizasyon değerleri

Böylece, optimize edilen değerlerden hareketle Eşitlik 8 ile kabaca enerji tüketimi hesaplanırsa;

$$\text{Enerji Tüketimi} = (0,68\text{kW} \times 0,5\text{h}) / (0,003\text{kg} \text{ 1t} / 1000\text{kg}) \\ = 0,113 \text{ kWh/t} \quad (8)$$

değeri elde edilebilir. Salsman vd., (1996) sülfürlü cevherlerin öğütmesi sırasında uygulanan mikrodalga işlemin maliyeti 0,8 kWh/t hesaplanmış, geleneksel öğütme sistemlerinde ise tipik bir profiri cevher de 10- 12 kWh/t gerekli olduğu belirtilmiştir. Benzer enerji maliyetleri kabaca yapılmış değerlendirmeler olup mikrodalga'nın hem üretimi ve hem de emilmesi sırasındaki kayıplar gözönüne alınmadan, mikrodalga ön işlemin makul maliyetli olarak gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Ayrıca, mikrodalga enerjisi yalnızca hedef minerale

etkileşime girdiğinden ısıtmanın seçici, verimli olmasını ve homojen dağılımı ürünün uniform işlenmesini sağlar. Öte yandan, sürekli sistemlerle farklı kapasitelerdeki istenen sayıda mikrodalga modülleri bir araya getiren, sıcak hava ile birlikte çalışabilen hibrit mikrodalga modülleri sayesinde gün geçtikçe tercih edilmektedir. Sürekli ve çoklu hibrit modülleri kullanan endüstriyel fırınlar, gıda işleme ve kurutma uygulamaları makul maliyetlerin önemli bir göstergesidir.

SONUÇLAR

Mikrodalga ısıtmalı kavurma işleminin refrakter altın cevheri flotasyon konsantresi üzerinde etkili olduğu, ısıtma sırasında kullanılan manyetit yatağının ısıtma etkinliği üzerine önemli etkilerinin olduğu, 2450 MHz dalga boyunda mikrodalga fırınında yapılan deneylerle gösterilmiştir. Optimizasyon deneylerinde, Ege bölgesi (Türkiye) temin edilen (%3,47 sülfür değerine sahip piritik sülfür içerikli refrakter karekterde altın cevheri), önceki çalışmalarda laboratuvar koşullarında Denver flotasyon hücresinde sülfür içeriği artırılan (%21 S ve 4,34 ppm Au) numune kullanılmıştır.

Mikrodalga enerjili kavurma işlemi yanıt yüzey yöntemine göre tasarlanmış, 3-faktörlü Box-Behnken deney tasarımı, prosesin etkili parametreleri olarak düşünülen miktar (g), süre (dakika) ve aktarılan mikrodalga güç (Watt) değişkenleri ve ikili etkileşimleri analiz edilmiş, aktarılan mikrodalga gücünden bağımsız olarak sistemin etkili faktörlerinin süre ve miktarın olduğu özellikle miktarın etkinliği bulunmuştur. Optimum değerler % kızdırma kaybı için yaklaşık 3 g numune alınarak 30 dakika süresince uygulanan 680W'lık enerji aktarımının yeterli olduğu hesaplanmıştır. Bu koşullarda nihai numunede yapılan kükürt analizi ile konsantrenin %21 sülfür içeriği mikrodalga uygulaması sonunda, % 0,7 S ve 5 ppm Au içeriğine deneysel olarak ulaşılması, mikrodalga uygulamaların kükürt giderimi yönünde refrakter cevherlerde de olumlu bir ön işlem olduğunu göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi Koordinatörlüğü tarafından Proje No: 2014/MF015 ile desteklenmekte olup, yazarlar İTÜ- BAP birimine teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

Amamkwah, R. K., Piekles, C. A., 2005. Microwave Calcination and Sintering of Manganese Carbonate. *Ore. Can. Metall. Q.*, 44, 239-248.

Benli, B., Adem, A., 2019. Box–Behnken Experimental Design for Microwave Energy Roasting of Refractory Gold Flotation Concentrate. XIII International Mineral Processing and Recycling Conference (XIII IMPRC), 08-10 May, Belgrade, Serbia, 294-298.

Benli, B., İpekoğlu, N., 1995a. The Comparison of Microwave Heating and Conventional Heating Technology in the Extraction of Pectin from Apple Pulp. 35th IUPAC Congress, İstanbul, 60-64.

Benli, B., İpekoğlu A. N., 1995b. The Comparison of Surface Appearance in Microwave Heating and Conventional Heating Technology in the Extraction of Pectin. *Turkish Journal of Medical Sciences*, 127.

Can N. M., Bayraktar I., 2007. Effect of Microwave Treatment on the Flotation and Magnetic Separation Properties of Pyrite, Chalcopyrite, Galena and Sphalerite. *Miner. and Metall. Process.*, 23 (3), 185-192.

Cemaliye, S., Bayat, O., 2018. Microwave-Assisted Grinding of Bolkardag (Niğde, Turkey) Gold Ore and Enhanced Cyanide Leachability. *Metallurgical Research and Technology*, 115 (5), 508-519.

Choi, N., Kim, B., Cho, K., Lee, S., Park, C., 2017. Microwave Pretreatment for Thiourea Leaching for Gold Concentrate. *Metals*, 404 (7), 1-8.

Demir, İ., Güngören, C., Özkan, Ş. G., 2017. Effect of Microwave Energy on the Comminution and Flotation of Colemanite Ore. *Bor Dergisi*, 2 (2), 75 – 81.

Guo S., Chen G., Peng J., Chen J., Li D., Liu L., 2011. Microwave Assisted Grinding of Ilmenite Ore.

Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 21 (9), 2122-2126.

Hassani, F., Nekoovaght, P., 2011. The Development of Microwave Assisted Machineries to Break Hard Rocks. *Proceedings of the 28th ISARC*, Seoul, Korea, 678-684.

Kocakusak, S., Koeroglu, Ş. H., Ekinci, E., Tolun, T., 1995. Production of Anhydrous Borax Using Microwave Heating. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (3), 881-885.

Lu, G. M., Feng, X. T., Li, Y. H., Zhang, X., 2019. The Microwave-induced Fracturing of Hard Rock. *Rock Mechanics and Rock Engineering*. <https://doi.org/10.1007/s00603-019-01790-z>.

Ma, S. J., Luo, W. J., Mo, W., Yang, J. L., 2010. Removal of Arsenic and Sulfur from a Refractory Gold Concentrate by Microwave Heating. *Minerals Engineering*, 23 (1), 61-63.

Moore, P., 2018. Team behind Rio Tinto-funded MicroHammer Microwave Copper Extraction Technology get top Award. Web of 18th September 2018, <https://im-mining.com/2018/09/18/team-behind-rio-tinto-funded-microhammer-microwave-copper-extraction-technology-get-top-engineering-award/>

Salsman, J. B., Williamson, R. L., Tolley, W. K., Rice, D. A., 1996. Short-pulse Microwave Treatment of Disseminated Sulfide Ores. *Minerals Engineering*, 9 (1), 43-54.

Samouhos, M., Taxiarchou, M., Kouvelos, E., 2016. Novel Applications of Microwaves in the Metallurgical Processing of a Nickel-Ferrous Laterite Ore and an Aluminum Industry Waste. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 123, 012049, 1-6.

Su, X., Mo, W., Ma, S., Yang, J., Lin, M., 2011. Experimental Study on Microwave Pretreatment with Some Refractory Flotation Gold Concentrate. *Advanced Materials Research, Powder Technology and Application III*, 158, 71-75.

Uslu, T., Atalay, Ü., 2003. Microwave Heating Characteristics and Microwave Assisted Magnetic Enhancement of Pyrite. *International Mining Congress and Exhibition of Turkey-IMCET 2003*, ISBN 975-395-605-3.



Derleme / Review

KRİTİK METAL KONUMUNDAKİ KOBALTIN BİRİNCİL VE İKİNCİL KAYNAKLARDAN ÜRETİMİ

PRODUCTION OF COBALT AS A CRITICAL METAL FROM PRIMARY AND SECONDARY RESOURCES

Banu Yaylalı^{a,b*}, Ersin Y. Yazıcı^{a,**}, Oktay Celep^{a,***}, Hacı Deveci^{a,****}

^a Hydromet B&PM Araştırma Grubu, Cevher-Kömür Haz. Değ. Anabilim dalı, Maden Müh. Böl., Karadeniz Teknik Üniv., Trabzon

^b Cevher-Kömür Haz.ve Değ. Anabilim dalı, Maden Müh. Böl., Oltu Yer Bilimleri Fakültesi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum

Geliş Tarihi / Received : 27 Mayıs / May 2019

Kabul Tarihi / Accepted : 09 Aralık / December 2019

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Kobalt,
 Kritik Hammadde,
 Laterit,
 Piritik atık,
 Hidrometalurji,
 Liç.

Kobalt, jet motorları, süper alaşımlar, şarj edilebilir piller gibi özellikle ileri teknoloji ürünlerinde kullanılan bir metaldir. Yüksek ekonomik önemi ve temin riski göz önüne alınarak Avrupa Birliği (AB) tarafından “kritik hammadde” olarak tanımlanmıştır. Birincil kaynaklardan üretilen kobaltın %84’ü bakır ve nikel üretiminin yan ürünü olarak sağlanmaktadır. Özellikle lateritik nikel cevherlerinden kobalt üretimi Dünya’da ve ülkemizde artmaktadır. Lateritlerden Ni/Co kazanımı için son yıllarda yüksek basınçlı asit liçi (HPAL) içeren hidrometalurjik prosesler uygulanmaktadır. Artan kobalt talebine bağlı olarak ikincil kaynaklardan (bakır ergitme cürüfları, flotasyon atıkları (pirit konsantreleri), pirit külleri) biyo/hidrometalurjik yöntemler ile kobalt kazanımına yönelik çalışmalar da artış görmektedir. Bu çalışmada, kobaltın kritik hammadde olarak önemi, Dünya ve ülkemizin kobalt potansiyeli ve cevherlerden kobalt üretimi için uygulanan prosesler detaylı olarak incelenmiştir. Literatürde birincil ve ikincil kaynaklardan kobalt kazanımı üzerine yapılmış farklı araştırmaların bulguları tartışılmıştır. Ayrıca, ülkemizde lateritik cevherlerden ve flotasyon atıklarından kobalt kazanımı amacıyla kurulan tesislerin akım şemaları ile birlikte sunulmuştur.

ABSTRACT

Keywords:

Cobalt,
 Critical Raw Material,
 Laterite,
 Pyritic waste,
 Hydrometallurgy,
 Leaching.

Cobalt is utilised in various high-tech products such as jet engines, super alloys and rechargeable batteries. In view of its relatively high economic importance and supply risk, European Union (EU) has listed cobalt as one of the “critical raw materials”. About 84% of cobalt produced from primary resources is extracted as a by-product of copper and nickel production. Production of cobalt, particularly from lateritic nickel ores, is increasing. Recently, hydrometallurgical processes such as high pressure acid leaching (HPAL) are commonly applied for extraction of Ni/Co from laterites. Based on the increasing demand for cobalt, the extraction of cobalt from secondary resources (copper smelting slags, flotation tailings (pyrite concentrates), pyrite ashes) by bio/hydrometallurgical methods have been extensively investigated. In this paper, the importance of cobalt as a critical raw material, resource potential of cobalt in the world and Turkey, and industrial processes for production of cobalt from ores are reviewed in detail. Previous studies on the recovery of cobalt from primary and secondary resources are discussed. In addition, process flowsheets of various industrial plants for the recovery of cobalt from lateritic ores and flotation tailings in our country are presented.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: banu.yaylali@atauni.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-9488-3910>

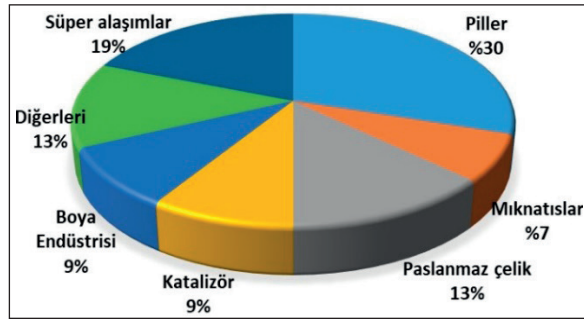
** eyazici@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-8711-0784>

*** ocelep@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-9024-4196>

**** hdeveci@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-4105-0912>

GİRİŞ

Kobalt, yüksek ısı dayanımı ve korozyon direnci sayesinde günümüzde birçok ileri teknoloji ürünlerinde; süper alaşım olarak jet motorlarında, telefon-bilgisayar bataryaları başta olmak üzere şarjlı pillerde, endüstri için vazgeçilmez olan paslanmaz çelikte, katalizörlerde, boyada, mıknatıslarda, elmas kesici uçlarda, mavi rengi ile kozmetik, cam, porselen ve tekstilde, kobalt 60 izotopu ile radyoterapide, korozyona dayanımı ile protezlerde kullanılmaktadır (Aydın ve Kılıç, 2012; Roberts ve Gunn, 2014) (Şekil 1).



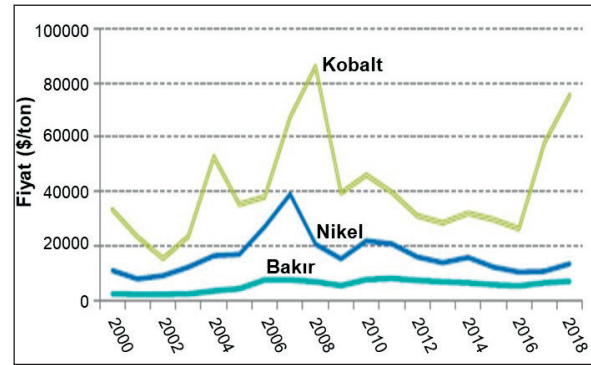
Şekil 1. Kobaltın kullanım alanları (Roberts ve Gunn, 2014)

Avrupa Birliği (AB), temin riski ve ekonomik önemi yüksek hammaddelere güvenli ve kesintisiz ulaşmak, gelecekteki ihtiyaçlarına kaynak sağlamak amacıyla ortak bir çalışma başlatmış ve bir "kritik hammaddeler" listesi oluşturmuştur. Kobalt da yüksek ekonomik önemi ve temin riski nedeniyle bu listede yer almıştır (Çizelge 1) (EC, 2014 ve 2017).

Çizelge 1. AB kritik hammadde listesi (EC, 2017)

Kritik Hammaddeler (2017)	
Antimon	Florit
Barit	Galyum
Berilyum	Germanyum
Bismut	Hafniyum
Borat	Helyum
Kobalt	İndiyum
Kok kömür	Magnezyum

Kobalt fiyatları Londra Metal Borsası'nda (LME) belirlenmektedir. Şekil 2'de, yıllara (2000-2018) bağlı olarak kobalt, nikel ve bakır fiyatlarının (\$/ton) değişimi sunulmuştur. 2008 yılına kadar kobalt fiyatlarında büyük dalgalanmalar meydana gelmiş, 2008'de ise kayda değer bir artış görülmüş, ancak 2008 yılı sonrası değer kaybetmiştir. Kobalt fiyatlarında, artan talebe de bağlı olarak özellikle 2016 yılından itibaren başlayan bir yükseliş eğilimi dikkat çekmektedir (Şekil 2) (Alves Dias vd., 2018). Özellikle şarj edilebilir pil üreticilerinden ve havacılık endüstrisinden gelen yoğun talep kobalt fiyatlarındaki bu artışın en önemli sebebi olarak görülmektedir (USGS, 2019). Kobaltın 2019 yılı Nisan ayı fiyatı 34.000 US\$/ton'dur (URL-1, 2019). Artan kobalt fiyatlarına ve ihtiyaca bağlı olarak kobaltın birincil ve ikincil kaynaklardan üretiminin artırılmasına çalışılmaktadır.



Şekil 2. Kobalt, nikel ve bakır fiyatlarının yıllara göre değişimi (Alves Dias vd., 2018)

Bu çalışmada, kobalt içeren mineraller ve cevher türleri, Dünya ve ülkemizdeki rezervleri, önemi, cevher türüne göre uygulanan ekstraksiyon prosesleri hakkında bilgiler sunulmuştur. Özellikle, ülkemizde de mevcut olan lateritik nikel yataklarından kobalt kazanımına yönelik yöntemler daha detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca, birincil (cevher) ve ikincil kaynaklardan (zenginleştirme atıkları, pirit külleri vd.) kobalt kazanımına yönelik çalışmaların bulguları detaylı olarak tartışılmıştır. Ülkemizde endüstriyel olarak kobalt üretimi yapan tesislerin akım şemaları da sunulmuştur.

1. KOBALT CEVHERLERİ

1.1. Kobalt mineralleri

Doğada kobaltın yaklaşık 70 kadar minerali bulunmaktadır. Kobalt genellikle nikel, demir ve mangan mineralleri ile birlikte bulunmaktadır (Donald ve Walden, 1973). Doğada yaygın olarak bulunan kobalt mineralleri Çizelge 2'de sunulmuştur. Kobaltın temel kaynağı sülfürlü arsenik (ana mineral kobaltit, (Co,Fe)AsS) cevherleridir. Bunun yanında lateritik nikel, sülfürlü nikel, sülfürlü bakır-kobalt ve oksitli bakır-kobalt cevherleri de önemli ölçüde kobalt içerebilmektedir (Planinsek ve Newkirk, 1979; Donaldson vd., 1986; Shedd, 1988).

Sülfürlü yataklarda kobalt; bravoit, linneit, karolit, kobalt-nikel pentlandit gibi minerallerle birlikte bulunmaktadır. Bu tip yataklardaki kobalt tenörü %0,1-0,15 arasındadır (Roberts ve Gunn, 2014). En tipik örnekler Finlandiya'da Outokumpu, Türkiye'de ise Kastamonu-Küre ve Diyarbakır-Ergani-Maden yataklarıdır (Yüksel, 2011).

Çizelge 2. Yaygın olarak bulunan kobalt mineralleri ve kobalt içerikleri (Donald ve Walden, 1973; Donaldson ve Gaedcke, 1998)

Mineraller	Formül	Co İçeriği (%)
Ana Mineraller		
Linneit	Co ₃ S ₄	58,0 (Teorik)
Siejenit	(Co,Ni) ₃ S ₄	20,4-26,0
Karolit	(Co ₂ ,Cu)S ₄	35,2-36,0
Kobaltit	(Co,Fe)AsS	26,0-32,4
Saflorit	(Co,Fe)As ₂	13,0-18,6
Glokodot	(Co,Fe)AsS	12,0-31,6
Skutterudit	(Co,Fe)As ₃	10,9-20,9
Heterojenit	CoO(OH)	64,1(Teorik)
Diğer Kobalt Taşıyıcı Mineraller		
Asbolit	(Manganez oksitler + Co)	0,5-5,0
Eritrit	(Co,Ni) ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	18,7-26,3
Gersdorfit	(Ni,Co)AsS	(Düşük)
Pentlandit	(Fe,Ni,Co) ₉ S ₈	1,50 (Maksimum)
Pirit	(Fe,Ni,Co)S ₂	13,0 (Maksimum)
Sfalerit	Zn(Co)S	0,30 (Maksimum)
Arsenopirit	Fe(Co)AsS	0,38 (Maksimum)
Mangan Oksit Mineralleri		0,10-1,00 (veya daha fazla)

Lateritik yataklar, dunit, peridotit, serpantinit gibi olivin-içeren ultramafik kayaların aşırı yağışların etkisiyle bozunmaya uğramaları sonucunda oluşmaktadır (Tufan, 2014). Bu süreçte, silisyum, manganez ve nikel seçimli olarak çözünerek daha aşağı seviyelerde toplanırlar. Lateritik yataklar önemli oranda kobalt içermektedir (Bamber ve Barnes, 2019). Bu yataklardaki kobalt tenörü ortalama %0,025-0,1'dir. En tipik örnekler Avustralya, Küba, Yeni Kaledonya, Endonezya, Filipinler ve Brezilya'da bulunmaktadır. Ülkemizde de Manisa (Çaldağ ve Gördes) ve Eskişehir'de (Mihalıççık-Yunusemre) lateritik Ni-Co yatakları mevcuttur (Kaya, 2011; Yüksel, 2011; Roberts ve Gunn, 2014).

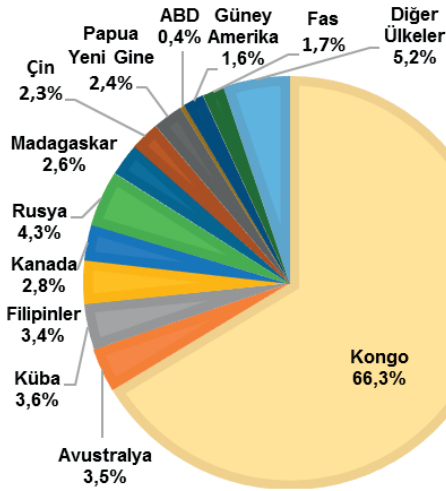
1.2. Rezerv ve Üretim

Dünya toplam kobalt rezervleri yaklaşık olarak 7 milyon ton'dur (Çizelge 3). Bunun yaklaşık olarak %51'i Afrika'da, %12'si Amerika'da, %21'i Avustralya'da ve %5'i de Asya'da yer almaktadır (USGS, 2017). Kobaltın bakır üretiminin yan ürünü olarak kazanıldığı bakır-kobalt yatakları ağırlıklı olarak Kongo ve Zambiya'da bulunmaktadır (Sole vd., 2019). Üretim miktarı açısından incelendiğinde ilk sırayı Kongo alırken ikinci en büyük üretici Rusya'dır (Şekil 3) (USGS, 2019). Son on yılda madencilikteki ekonomik durgunluğa rağmen kobalt üretimi artmış ve 2006 yılında 57.500 ton/yıl iken 2018 yılında 140.000 ton/yıl'a ulaşmıştır (USGS, 2007 ve 2019).

Kobalt genel olarak bakır ve nikel (lateritik ve sülfürlü) cevherlerinden yan ürün olarak elde edilmektedir (Donald ve Walden, 1973; Kapusta, 2006; RIS, 1989; Sole vd., 2019). Çizelge 4'te görüldüğü gibi kobalt üretiminin %54'ü ana ürün olarak bakır üreten tesislerden gerçekleştirilmektedir. Kobalt tesislerinin üretimindeki payı %12 iken, ana ürünü nikel olan tesislerin payı %34'tür. Bununla beraber, yeni kurulan nikel tesisleriyle birlikte ana ürünü nikel olan tesislerin kobalt üretimindeki payının önemli oranda artmakta olduğu görülmektedir (Çizelge 4) (Alves Dias vd., 2018).

Çizelge 3. Dünya'daki kobalt rezervleri ve üretimleri (USGS, 2018 ve 2019'dan değiştirilerek)

Ülke	Rezerv (ton)	2017 Üretim (t)	2018 Üretim (t)
Kongo	3.400.000	73.000	90.000
Avustralya	1.200.000	5030	4700
Küba	500.000	5000	4900
Filipinler	280.000	4600	4600
Kanada	250.000	3870	3800
Rusya	250.000	5900	5900
Madagaskar	140.000	3500	3500
Çin	80.000	3100	3100
Papua Yeni Gine	56.000	3310	3200
ABD	38.000	640	500
Güney Amerika	24.000	2300	2200
Fas	17.000	2200	2300
Diğer ülkeler	640.000	7650	7000
Toplam	6.900.000	120.000	140.000



Şekil 3. Dünya kobalt üretiminin (2018) ülkelere göre dağılımı (%) (USGS, 2019)

Çizelge 4. Birincil ürünü Cu, Co veya Ni olan tesislerin kobalt üretimindeki payı (%)

	Bakır (%)	Kobalt (%)	Nikel (%)
Üretim yapan tesis	54	12	34
Ön üretim veya devreye alma aşamasında	47	17	36
Son aşamada *	20	12	68

* Rezerv tespiti yapılmış ve projelendirilmiş ancak üretim kararı henüz verilmemiş madenler

1.2.1. Türkiye'deki Kobalt Kaynakları

Ülkemizde 2017'ye kadar yapılagelmiş araştırmalar sonucunda tespit edilmiş bir kobalt yatağı bulunmamaktadır. Ancak bazı bakır ve nikel yataklarında kobalt, yan ürün olarak üretilen miktarlarda bulunmaktadır (Çizelge 5). Türkiye'deki kobalt içeren Ni/Co yataklarının genel olarak lateritik olduğu görülmektedir (Çizelge 5) (Canbazoğlu vd., 1985; Özdemir, 2006; Ağaayak, 2008; Baştürkü ve Acarkan, 2015). Bu cevherlerin dışında da nikel yatakları bulunmaktadır (DPT, 2006).

Çizelge 5. Türkiye'deki kobalt içeren nikel-kobalt cevherleri ve metal tenörleri.

Konum	Tipi	%Co	%Ni	Toplam Rezerv * (ton)
Manisa (Çaldağ)	Lateritik	0,06	1,2	37,9 milyon
Manisa (Gördes)	Lateritik	0,08	1,1	68,5 milyon
Eskişehir (Mihalıççık-Yunusemre)	Lateritik	0,2-0,3	1-4	-

* Görünür + Muhtemel + Mümkün Rezerv

2. KOBALT ÜRETİM YÖNTEMLERİ

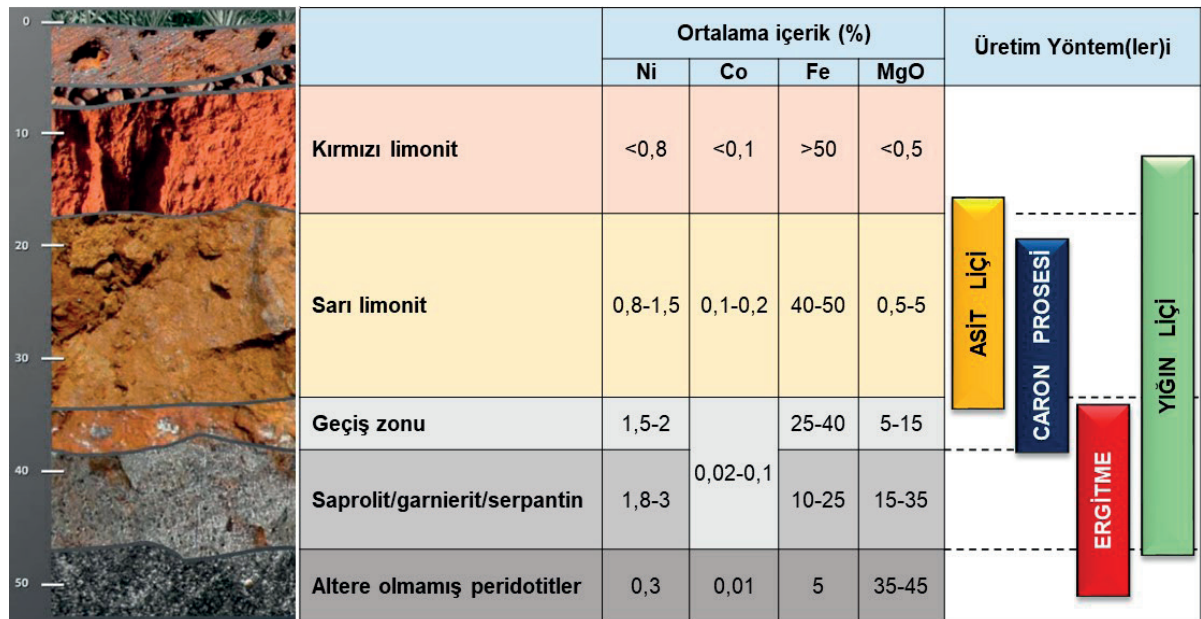
Kobalt, cevherlerden genellikle pirometalurjik, hidrometalurjik ve elektro-metalurjik yöntemlerin birlikte uygulanması ile kazanılmaktadır (Donaldson ve Gaedcke, 1998). Uygun üretim yöntemi cevherin mineralojik yapısı ve kobalt içeriğine göre belirlenmektedir. Kobalt içeren cevherlerin sınıflandırılması ve cevher türüne göre önerilen üretim yöntemleri Çizelge 6'da sunulmuştur. Kobalt ana ürün olarak arsenik sülfürlü cevherlerden üretilmektedir. Yan ürün olarak ise lateritik nikel, sülfürlü nikel, sülfürlü bakır-kobalt ve oksitli bakır-kobalt cevherlerinden kazanılmaktadır (Hawkins, 1998; Crundwell vd., 2011). Lateritik nikel cevherlerinin şematik görünümü, metal içerikleri (%) ve cevherleşme türüne göre uygulanan üretim yöntemleri Şekil 4'de görülmektedir.

Şekil 5'te sülfürlü bakır-kobalt, sülfürlü nikel ve lateritik nikel cevherleri için uygulanan genel proses akım şemaları sunulmuştur (Roberts ve Gunn, 2014). Sülfürlü cevherlerde kırma-öğütme işlemlerini takiben flotasyon ile ön konsantre elde edilerek kobalt içeriği 4-8 kat arttırılmaktadır. Sülfürlü Ni-Cu-Co flotasyon konsantrelerinden nikel-kobalt kazanımı için basınçlı amonyak liçi (Sherritt-Gordon prosesi) (Çizelge 6) 1950'li yıllardan itibaren endüstriyel olarak

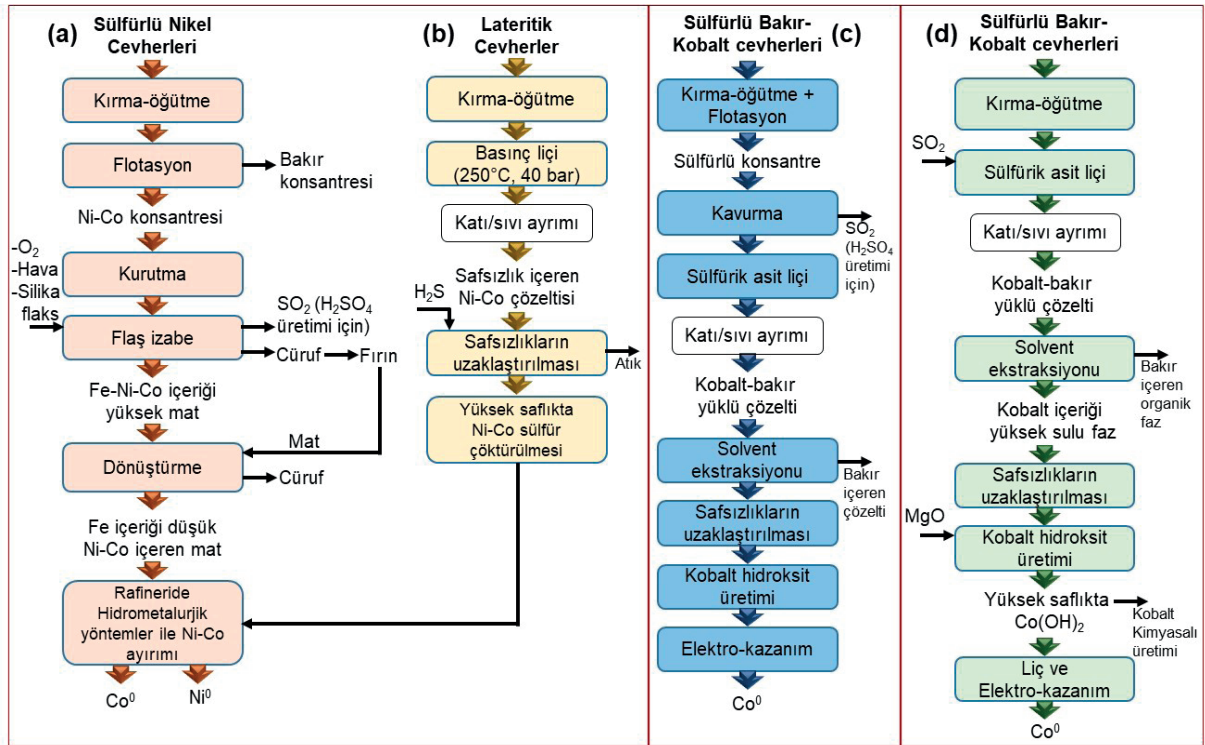
uygulanmaktadır (Habashi, 1999). Sülfürlü nikel cevherleri için diğer bir alternatif de, flaş izabe (kavurma-ergitme) sonrası elde edilen metalik nikel ve kobaltın liç işlemini ($HCl+Cl_2$, NH_3+O_2 veya $H_2SO_4+O_2$) takiben elektro-kazanım veya H_2 ile indirgeme ile kazanılmasıdır (Crundwell vd., 2011). Sülfürlü bakır-kobalt cevherlerinde, flotasyon + kavurma + sülfürik asit liçi + solvent ekstraksiyon prosesi uygulanmaktadır (Sole vd., 2019) (Şekil 5).

Çizelge 6. Kobalt cevherlerinin sınıflandırılması ve üretim yöntemleri (Donaldson ve Gaedcke, 1998; Hawkins, 1998; Wang, 2006; Crundwell vd., 2011; Fisher, 2011; Roberts ve Gunn, 2014).

Cevher Türü	Metal Tenörü	Kobalt Kaynağı/ Mineral	Üretim Yöntem(ler)i
Arsenik Sülfür (ana ürün kobalt)	-	Kobaltit - (Co,Fe)AsS	Kavurma + Basınç liçi
Yan ürün olarak kobalt	Lateritik Nikel	Götüt - (Fe,Ni,Co)OOH	1) Yüksek basınçlı sülfürik asit liçi 2) İndirgeyici kavurma + Amonyak liçi (Caron prosesi)
	Sülfürlü Nikel	Pentlandit - (Ni,Fe,Co) ₉ S ₈	1) Flotasyon + Flaş izabe 2) Flotasyon + Yüksek basınçlı amonyak liçi (Sherritt-Gordon prosesi)
	Sülfürlü Bakır-Kobalt Cevherleri	Karrolit - Cu(Co,Ni) ₂ S ₄	Kavurma + Atmosferik koşullarda sülfürik asit liçi
	Oksitli Bakır-Kobalt Cevherleri	Heterogenit - CoO(OH) Sfaerokobaltit - CoCO ₃	Atmosferik koşullarda SO ₂ kullanarak indirgeyici sülfürik asit liçi



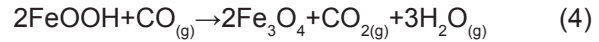
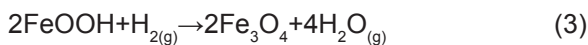
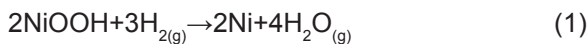
Şekil 4. Tipik lateritik profilindeki tabakaların metal içerikleri (%) ve cevherleşme türüne göre uygulanan üretim yöntemleri (Wedderburn, 2009; Bamber ve Barnes, 2019)



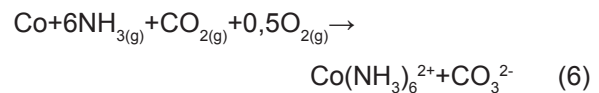
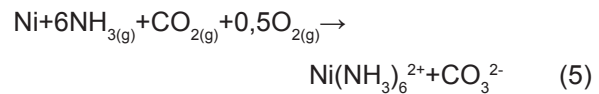
Şekil 5. Sülfürlü bakır-kobalt, sülfürlü nikel cevherleri ve lateritik cevherlerin ekstraksiyon akım şeması (Roberts ve Gunn, 2014'den değiştirilerek)

Lateritik cevherlerde genellikle indirgeyici kavurma işlemini takiben amonyak liçi veya doğrudan basınçlı asit liçi uygulanmaktadır (Çizelge 6, Şekil 4-5). Basınç liçine alternatif olarak atmosferik koşullarda karıştırmalı liç veya yığın liçi de önerilmektedir (Ağaçayak, 2008; Girgin vd., 2010). Pirometalurjik ve hidrometalurjik proseslerin (indirgeyici kavurma + amonyak liçi) bir arada uygulandığı Caron prosesi genellikle limonitik tip lateritler için tercih edilmektedir (Şekil 4) (Crundwell vd., 2011).

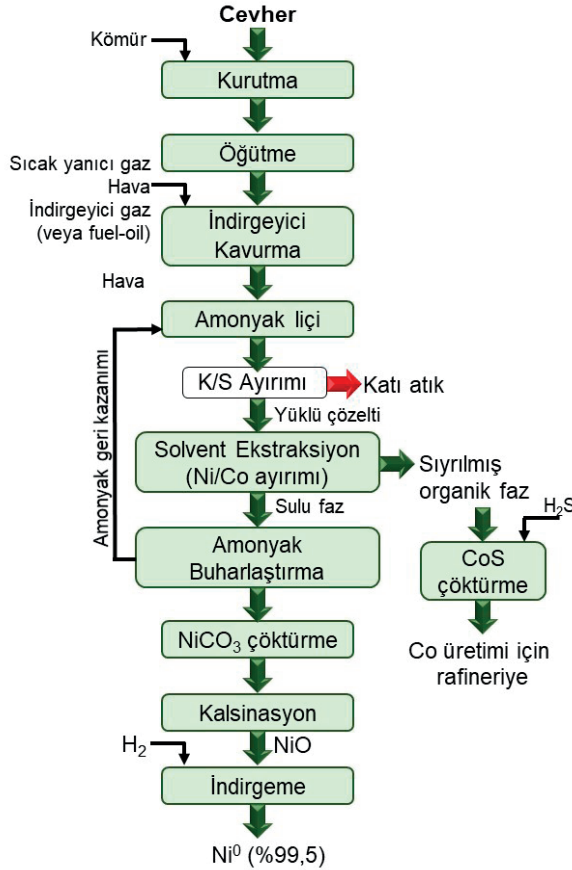
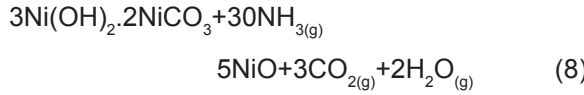
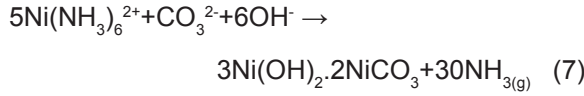
Caron prosesinde (Şekil 6) cevher öğütüldükten sonra indirgeyici atmosfer koşullarında kavurmaya (700-750°C) tabi tutulduktan sonra liç, çöktürme, kalsinasyon işlemlerini takiben nikel ve kobalt metalik forma (alaşım halinde) dönüştürülür (Eşitlik 1-2). Bu aşamada demir manyetite (Fe_3O_4) dönüşür (Eşitlik 3-4).



Kavurma sonrası elde edilen ürün amonyak-amonyum karbonat ile çözündürülür (Eşitlik 5-6). Nikel-kobalt ayırımı için solvent ekstraksiyon yöntemi (LIX 84 veya LIX 87QN) kullanılmaktadır. Daha sonra kobalt, hidroksit veya sülfür halinde çöktürülür (Şekil 6).

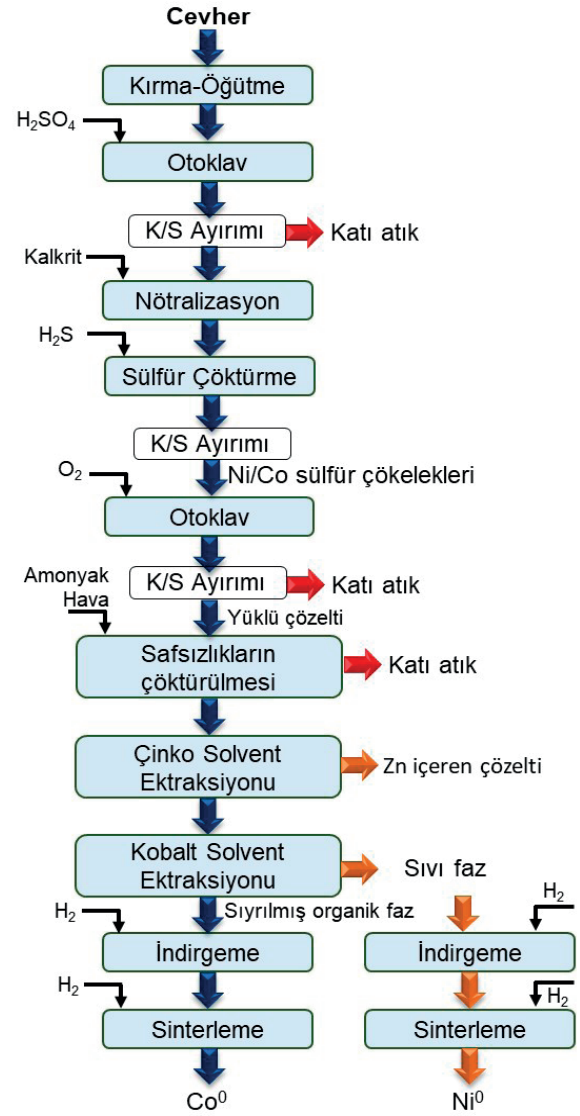
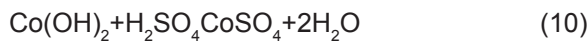
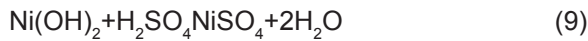


Saf nikel çözeltisinden buharlı ısıtma ile amonyak uzaklaştırılarak nikel karbonat halinde çöktürülür (Eşitlik 7). Kalsinasyon (900-1300°C) ve sinterleme sonrası %85-90 Ni içeren nikel oksit elde edilir (Eşitlik 8). Bu prosesin dezavantajları düşük Ni-Co kazanımı, yüksek enerji tüketimi ve reaktif maliyeti olarak sayılmaktadır (Crundwell vd., 2011; Cheng ve Urbani, 2005).



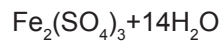
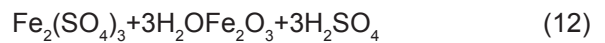
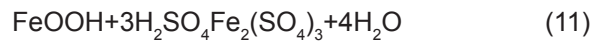
Şekil 6. Caron prosesi akım şeması (Özdemir, 2006; Crundwell vd., 2011, Dry, 2015)

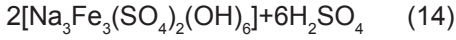
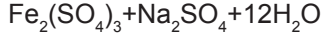
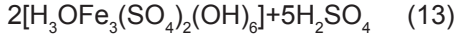
Lateritik nikel cevherlerinin basınçlı asit liçine örnek olarak Murrin Murrin prosesi verilebilir. Bu prosenin genel akım şeması Şekil 5 (d)'de ve detaylı akım şeması Şekil 7'de görülmektedir. Bu proseste cevhere (%1,3 Ni ve %0,09 Co) yüksek sıcaklıkta basınçlı asit liçi (255°C, 44 atm) uygulanmaktadır (Eşitlik 9-10) (URL-2, 2019).



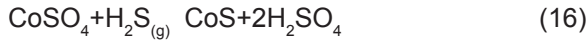
Şekil 7. Murrin Murrin prosesi akım şeması (Cheng ve Urbani, 2005; URL-2, 2019)

Basınçlı asit liçi sonrası yüklü liç çözeltisi ≈ 6 g/L Ni ve $\approx 0,5$ g/L Co içermektedir (Crundwell vd., 2011). Liç sırasında Ni/Co taşıyıcı mineral olan götit çözünmekte (Eşitlik 11) ve hızlı şekilde demirin büyük kısmı hematit (Eşitlik 12) veya jarosit olarak çökmektedir (Eşitlik 13-14) (Crundwell vd., 2011).





Yüklü çözeltilerin pH'sı kalsiyum karbonat veya kalsiyum karbonatça zengin bir malzeme ile (kalkrit gibi) ile 2,4-2,6'ya yükseltilmektedir (Motteram vd., 1996; URL-2, 2019). Çözeltiden Fe, Al ve Cr uzaklaştırmak için pH 3,5-4,0'a ayarlanabilir, ancak bu durumda nikel/kobalt kaybı artmaktadır. Yüklü çözeltiden (5 g/L Ni ve 0,4 g/L Co) safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra çözeltiye (\approx pH 2,5, 95°C, 105 kPa) H₂S ilave edilerek Ni-Co sülfür bileşikleri halinde çöktürülmektedir (Eşitlik 15-16) (Motteram vd., 1996; Crundwell vd., 2011).



Elde edilen çökelek basınçlı asit liçi (165°C, p_{O_2} =400 kPa) ile çözündürüldükten sonra yüklü liç çözeltisinden (87-95 g/L Ni ve 8 g/L Co) demiri Fe(III) formunda uzaklaştırmak için hava verilir ve amonyak ile pH yükseltilerek demir çöktürülür (Crundwell vd., 2011). Temiz çözeltiden solvent ekstraksiyonla (Cyanex 272) sırasıyla Zn ve Ni-Co ayrılmaktadır. Daha sonra kobalt nikelden solvent ekstraksiyon (Cyanex 272) ile ayrılır. Kobalt ve nikel, çözeltilerden hidrojen gazı ile indirgeme ve sinterleme işlemleri sonrası metalik halde (%99,95) kazanılmaktadır (Şekil 7) (Cheng ve Urbani, 2005; Kursunoglu ve Kaya, 2019; URL-2 ve URL-3, 2019).

Oksitli bakır-kobalt cevherlerinde kobalt heterojenit (CoO(OH)) olarak (Co(III) minerali) bulunabilmektedir (Çizelge 6). Co(III)'ün çözünürlüğü Co(II)'ye göre çok düşük olduğu için sülfürik asit liçi atmosferik koşullarda bir indirgen varlığında (SO₂ veya sodyum metabisülfid) uygulanmaktadır (Sole vd., 2019). Bu cevherlerin asit liçine alternatif olarak atmosferik amonyak liçi prosesi (AmmLeach®) geliştirilmiştir (Welham vd., 2015). Proses, amonyak liçi sonrasında sırasıyla bakır ve kobaltın solvent ekstraksiyon ile ayrılması, ve metallerin son aşamada elektro-

kazanım ile kazanılmasına dayanmaktadır. Araştırmacılar (Welham vd., 2015), AmmLeach prosesinin asit liçine göre seçimli olması, amonyağın geri kazanımı sayesinde düşük reaktif maliyeti ve asit tüketen karbonatlı cevherler için uygun olması gibi nedenlere bağlı olarak daha avantajlı olduğunu öne sürmüştür.

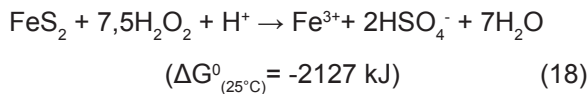
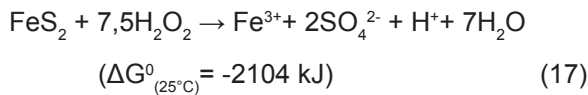
Literatürde cevherlerden/konsantrelerden kobalt kazanımı ile ilgili gerçekleştirilen farklı çalışmaların bulguları Çizelge 7'de sunulmuştur. Basınçlı asit liçi uygulanan bir çalışmada arsenikli bakır konsantresinden yüksek kobalt/nikel (\geq 90,6) verimleri elde edilmiştir (Dannenbergh vd., 1987). Canbazoğlu vd. (1985) bir bakır cevherinden farklı asidik klorür sistemleri ile kobalt ve değerli metal çözünmesini araştırdığı çalışmada düşük kobalt (\leq %12) ve uygun koşullarda yüksek bakır (%55-98) liç verimleri elde etmiştir. Aynı testlerde, altın ve gümüş çözünmesi de sırasıyla %28-56 ve %38-55 seviyelerinde kalmıştır. Aynı araştırmacılar amonyak liçinde de düşük kobalt verimi (%12) elde etmişlerdir. Ziyadanoğulları (2000) bir bakır konsantresinden kavurma sonrası su ile kobalt liçini araştırmış ve sülfürleme sonrası kavurma+liç işlemi ile kobaltın tamamını kazanmıştır (Çizelge 7). Biswas ve Mulaba-Bafubiandi (2016) oksitli bir bakır cevherinden organik asitlerle liç testleri yürütmüş ve sitrik asit ile $<$ %77,2 Co verimleri elde etmiştir (Çizelge 7).

Birincil kaynaklar dışında, kobaltın bakır ergitme cürufaları, flotasyon atıkları (pirit atıkları/konsantreleri) ve pirit külleri gibi ikincil kaynaklardan geri kazanımı önemlidir (Canbazoğlu vd., 1985; Yaylali vd., 2016; Yaylali, 2017). Pirit konsantreleri, genellikle kavurma işlemi ile %0,03-0,15 Co ve %54-58 Fe içeren demir oksitlere (Fe₂O₃) dönüştürülerek sülfürik asit üretiminde kullanılmakta veya atık olarak depolanmaktadır (Habashi, 1999). Kavurma işlemi sonucu açığa çıkan pirit külleri de önemli bir kobalt kaynağıdır. Günümüzde birincil kaynakların hızla tüketilmesiyle pirit konsantreleri (flotasyon atığı) ve küllerinden metallerin geri kazanımı üzerine çalışmalar artmaktadır. Çizelge 8'de pirit konsantresi ve Çizelge 9'da pirit külü ile ilgili bazı çalışmaların detayları sunulmuştur.

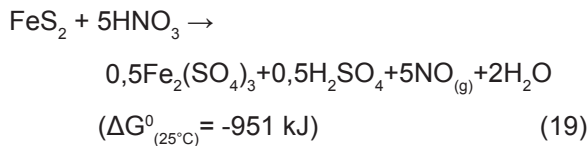
Çizelge 7. Cevherlerden ve bakır konsantrelerinden kobaltın liçi ile ilgili bazı çalışmalar

Malzeme	Deney koşulları	Liç Verimi	Konum	Kaynak
Bakır cevheri %0,26 Co %1,60 Cu %39 Fe 1,2 ppm Au 3,4 ppm Ag	1) HCl+MgCl ₂ 2) FeCl ₃ +O ₂ 3) CuCl ₂ +O ₂ 4) NH ₄ OH+(NH ₂) ₂ CO ₃	1) %6 Co, %55 Cu, %32 Au, %39 Ag 2) %12 Co, %69 Cu, %28 Au, %55 Ag 3) %9 Co, %98 Cu, %56 Au, %38 Ag 4) %12 Co, %33 Cu	Bakır işletmesi (Küre/Türkiye)	Canbazoğlu vd. (1985)
Bakır kons. %5,3 Co %0,19 Ni %3,6 Cu %35 Fe %8 As	Basınç liçi (H ₂ SO ₄) (pO ₂ =50 psi, %10 PKO, 5 sa., 135-195°C)	%98,6-99,2 Co %90,9-99,6 Ni %38,7-97 Cu %8,1-52,5 As %18,8-35,9 Fe	Flotasyon konsantresi (ABD) (Kobaltit ve arsenopirit içeriyor)	Dannenberg vd. (1987)
Bakır kons. ~%0,25 Co %13-20 Cu %34-50 Fe	1) Kavurma+liç (su) 2) Sülfürleme (H ₂ S) + kavurma + liç (su)	1) %77 Co, %70 Cu 2) %100 Co, %83 Cu	Bakır flotasyon tesisi (Ergani/Türkiye)	Ziyadanoğulları (2000)
Bakır cevheri %1-4 Co %2-8 Cu	1) Sitrik asit 2) Okzalik asit 3) Glukonik asit	1) ≤77,2 Co, ≤%83,6 Cu 2) %20 Co, %25 Cu 3) %12 Co, %15 Cu	Oksitli Cu-Co cevheri (Afrika)	Biswas ve Mulaba-B. (2016)

Yaylalı vd. (2016) pirit konsantresinden farklı asitler (H₂SO₄, HCl ve HNO₃) ile kobalt liçi testleri yürütmüş ve sadece nitrat tabanlı (HNO₃) sistemlerde yüksek (%100 Co) verimlere ulaşmıştır (Çizelge 8). Piritin hidrojen peroksit varlığında çözünmesi 17 ve 18 no'lu tepkimeler ile ifade edilmektedir. 18 no'lu tepkime yüksek asidik koşullarda gerçekleşmektedir (Evangelou, 1995; Antonijević, vd., 1997):



Piritin nitrik asit çözeltilerinde çözünmesi aşağıdaki tepkime (Eşitlik 19) ile ifade edilmektedir (Kadioğlu vd., 1995):



Araştırmacılar (Yaylalı vd., 2016), farklı asitlerle yaptıkları testlere ait Fe ve Co çözümleri (%) arasında yüksek korelasyon değeri (r=0,995) olduğunu belirtmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara

dayanarak kobaltın piritin kafes yapısı içerisinde demir ile yer değiştirmiş halde bulunduğunu ve sadece nitrik asit liçi ile piritin tamamen çözündürülerek kobaltın kazanılabileceğini ifade etmişlerdir.

Farklı araştırmacılar da (Canbazoğlu vd., 1985; Çokgör ve Topkaya, 1988; Studentsov vd., 1996; Acarkan vd., 2008; Akdağ, 2008) pirit konsantresine kavurma uyguladıktan sonra liç veya kavurma sonrası sülfatlayıcı/klorlayıcı kavurma gibi işlemler uyguladıktan sonra asit veya su liçi ile kobalt liçini araştırmıştır (Çizelge 8). Sonuçlar incelendiğinde malzemenin özellikleri ve test koşullarına göre %53-100 arasında kobalt liç verimlerine ulaşıldığı görülmektedir. Aynı koşullarda bakırın büyük oranda (≥90) çözüldüğü görülmektedir. Acarkan vd. (2008) sülfatlayıcı kavurma sonrası sülfürik asit (H₂SO₄) liçi uygulamış ve kobaltın tamamını kazanmıştır. Aynı çalışmada bakır ve çinkonun da büyük kısmı (≥%97) çözülmüş, demir ise büyük oranda katı fazda kalmıştır (Çizelge 8).

Bazı araştırmacılar (Canterford, 1983; Stanley vd., 1984), yüksek basınçlı asit liçi ile kobalt içeren pirit malzemelerden yüksek verimle (≥%96) kobalt/nikelin kazanılabileceğini göstermişlerdir.

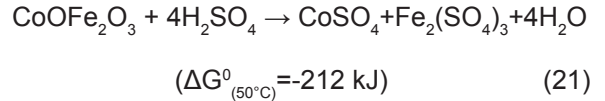
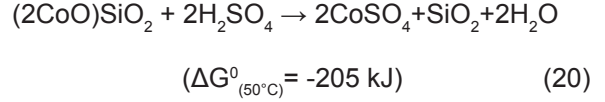
Çizelge 8. Farklı piritik malzemelerden ve atıklardan kobalt liçi/kazanımı üzerine yapılmış çalışmalar

Malzeme	Deney koşulları	Liç Verimi	Konum	Kaynak
Kobaltca zengin pirit %0,39 Co %0,08 Ni %0,01 Cu %40 Fe	Basınçlı asit liçi (HPAL) (H ₂ SO ₄) (145-210 °C, 15-60 dk., Hava/O ₂ , 1400 kPa)	%100 Co %100 Ni %0,2 Fe	Thackaringa (Avustralya)	Canterford (1983)
Kobaltit-pirit kons. %5,27 Co %0,09 Ni %0,29 Cu %33,1 Fe %10,3 As	Basınçlı asit liçi (HPAL) (H ₂ SO ₄) (Na ₂ SO ₄ veya NaCl, 130-160 °C, 75-200 psi, Fe(III) eklenerek)	%98 Co %96 Ni	-	Stanley vd. (1984)
Pirit kons. %0,17 Co %1,57 Cu %37,2 Fe 0,8 ppm Au 5,4 ppm Ag	Tüm testler kavurma sonrası gerçekleştirilmiştir.* 1) Liç 2) Sülfatlayıcı kavurma+liç 3) Klorlayıcı kavurma+liç 4) Klorlayıcı buharlaştırma	1) %86 Co, %90 Cu 2) %86 Co, %95 Cu 3) %53 Co, %95 Cu 4) %87 Co, %100 Cu	Küre/ Türkiye	Canbazoğlu vd. (1985)
Bakır cürufu %0,48 Co %4,03 Cu %1,98 Ni %38,82 Fe %34,32 SiO ₂	1) Kavurma ((NH ₄) ₂ SO ₄ ile) + liç (su) 2) Kavurma (H ₂ SO ₄ ile) + liç (su)	1) %85 Co, %85 Cu, %81 Ni, %37 Fe 2) >%95 Co/Cu/Ni, %70 Fe	Ghatsila (Hindistan)	Sukla vd. (1986)
Pirit kons. %0,15 Co %0,79 Cu %44 Fe	Tüm testler kavurma sonrası gerçekleştirilmiştir. 1) Klorlayıcı kavurma(NaCl)+liç (H ₂ SO ₄) 2) Klorlayıcı buharlaştırma(CaCl ₂) 3) Sülfatlayıcı kavurma(Na ₂ SO ₄)+liç(H ₂ SO ₄)	1) %87 Co, %96 Cu 2) %80 Co, %99 Cu 3) %81 Co,%90 Cu	Küre bakır cevheri (Türkiye)	Çokgör ve Topkaya (1988)
Bakır cürufu %0,35-0,51 Co %0,53-1,11 Cu %21-26 SiO ₂	İndirgeyici ergitme +liç (H ₂ SO ₄) + elektro-kazanım	-	Bakır izabe tesisi (Küre/ Türkiye)	Yucel vd. (1992)
Pirit kons. %0,14 Co %0,07 Ni %61 Fe	Sülfatlayıcı kavurma (SO ₂) + liç (su)	-	Sokolovsk-Sarbaisky (Kazakistan)	Student sov vd. (1996)
Flotasyon atık. %0,016 Co %0,6 Cu 5 ppm Au	1) Liç (O ₂ varlığında/yokluğunda) 2) Asidik ferrik liçi	1) %36-44 Co, %75-81 Cu 2) %33 Co, %83 Cu	Eski bakır madeni flot. atıkları (Kıbrıs)	Diğer vd. (2002)
Pirit kons. %0,22 Co %0,58 Cu %44 Fe	Sülfatlayıcı kavurma + liç (H ₂ SO ₄) + çöktürme Kavurma: 600-700°C, %1-5 NaSO ₄ Liç: 10 g/L H ₂ SO ₄ , 60°C, 2 saat Çöktürme: H ₂ S (g)	Liç sonrası %100 Co, %99 Cu, %97 Zn, %0,5 Fe Toplam kazanım (çöktürme sonrası):%99Co/Cu, %96Zn	Küre/ Türkiye	Acarkan vd. (2008)
Pirit kons. %0,32 Co %0,66 Cu %39 Fe	1) Kavurma+liç (su) 2) Kavurma+liç (H ₂ SO ₄)	1) %60 Co 2) %72 Co	Bakır flot. tesisi (Ergani)	Akdağ (2008)
Pirit kons. 6407 ppm Co 3547 ppm Cu 1705 ppm Zn %43 Fe	1) H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ liçi 2) HCl+H ₂ O ₂ liçi 3) Nitrik Asit liçi (HNO ₃)	1) %22 Co, %46 Cu, %28 Zn, %14 Fe 2) %12 Co, %66 Cu, %46 Zn, %9 Fe 3)%100 Co, %100 Cu/Zn/Fe	Küre/ Türkiye	Yaylılı vd. (2016)
Bakır cürufu flotasyon atığı %1,25 Cu %1,26 Co %3,80 Zn %36,5 Fe	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ liçi	H ₂ O ₂ yok Co %10,7 %9 Cu %54,1 %72,9 Zn %78,1 %86,3 Fe %72,5 %94,6	Bakır izabe tesisi (Küre/ Türkiye)	Yiğit vd. (2017)

Dinçer vd. (2002) eski bir bakır madeni flotasyon atıklarına oksitleyici (O_2 veya Fe(III) varlığında) liç testleri uygulamış ancak sınırlı kobalt çözünmesi (%33-44) elde etmişlerdir. Literatürde piritik malzemeler ile yapılan çalışmalar (Çizelge 7-8), doğrudan liç işleminde (kavurma işlemi olmaksızın) yüksek kobalt liç verimlerine ulaşabilmek için yüksek oksitleyici koşulların gerekli olduğunu göstermektedir. Alternatif olarak kavurma sonrası su veya seyreltik asit ile liç uygulanarak kobalt kazanılabilmektedir.

Yiğit vd. (2017), bakır cürufu flotasyon atığından sülfürik asit ortamında H_2O_2 varlığında kobalt liçini araştırmıştır. Araştırmacılar H_2O_2 varlığında düşük kobalt verimlerine (\leq %10,7) ulaşmışlardır (Çizelge 8). Bu durumu, kobaltın cürufardaki bulunuşu ile ilişkili olduğunu ileri sürmüşlerdir. Fayalitik cürufalarda genellikle kobalt silikat ($CoO.SiO_2$) ve/veya ferrit ($CoO.Fe_2O_3$) formunda bulunan kobalt konsantre sülfürik asit çözeltilerinde çözünmektedir (Eşitlik 20-21) (Arslan ve Arslan, 2002; Bulut, 2006). Kobalt(II) oksitlerin de asidik çözeltilerdeki çözünürlüğü yüksektir. Ancak, Co(II) ve Co(III) formunda kobalt içeren oksitlerin (Co_3O_4 ; $Co^{2+}O.Co^{3+}_2O_3$) çözünmesi için bir indirgeyici reaktifte ihtiyaç vardır (Hubli vd., 1997). Çünkü Co(II)'nin Co(III)'e göre çözünürlüğü

daha yüksektir. Araştırmacılar (Yiğit vd., 2017) düşük kobalt verimlerinin kobaltın Co(II)-Co(III) oksitlerde bulunmasından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir.



Sülfürik asit üretimi sırasında oluşan pirit küllerinden kobalt liçi üzerine yapılan çalışmalarda (Çizelge 9) küllerin doğrudan liçi (Tuğrul vd., 2003; Akdağ, 2008) ve/veya sülfatlayıcı kavurma sonrası liçi (Erust ve Akçıl, 2016) araştırılmıştır. Erust ve Akcil (2016) liç öncesi sülfatlayıcı kavurma uygulamanın kobalt liçinde sınırlı bir artış (%65'ten %70'e) sağladığını bulmuştur. Akdağ (2008) ve Tuğrul vd. (2003) doğrudan liç (H_2SO_4) testlerinde nispeten sınırlı (%32-50) kobalt verimleri elde etmişlerdir. Çolak vd. (1993) pirit küllerine amonyaklı basınç liçi uyguladığı çalışmada kobaltın %20'si çözünmüş, bakırın ise büyük kısmı (%97) çözünmüştür (Çizelge 9).

Çizelge 9. Pirit küllerinden kobalt liçi ile ilgili bazı çalışmalar

Malzeme	Deney koşulları	Liç verimi	Konum	Kaynak
Pirit külleri %0,31 Co %1,26 Cu %59 Fe	Yüksek basınç liçi ($NH_3 + (NH_4)_2SO_4$), katı/sıvı oranı: 1/1-1/10, %0-10 NH_3 , toplam basınç: 145-210°C, 1-8 saat.	%20 Co, %97 Cu (6 kademeli liç sonunda)	Sülfürik asit fabrikası (Türkiye)	Çolak vd. (1993)
Pirit külleri %0,14 Co %0,5 Cu %60 Fe	Doğrudan liç (H_2SO_4) (%5-15 H_2SO_4 , 50-85°C, 30-120 dk)	%50 Co %49 Cu	Sülfürik asit fabrikası (Türkiye)	Tuğrul vd. (2003)
Pirit külleri %0,42 Co %0,88 Cu %52 Fe	Doğrudan liç (H_2SO_4) (0,05-0,60 H_2SO_4 , katı/sıvı oranı: %5-30, 50-103°C)	%32 Co	Sülfürik asit fabrikası (Türkiye)	Akdağ (2008)
Pirit külleri %0,40 Co %0,74 Cu %65 Fe	1) Doğrudan liç ($H_2SO_4/H_2SO_4 + H_2O_2$) (0,25-0,75 M H_2SO_4 , 0-0,05 M H_2O_2 , 25-90°C) 2) Sülfatlayıcı kavurma + liç	1) %65 Co, %65 Cu 2) %70 Co, %80 Cu	Sülfürik asit fabrikası (Türkiye)	Erust ve Akcil (2016)

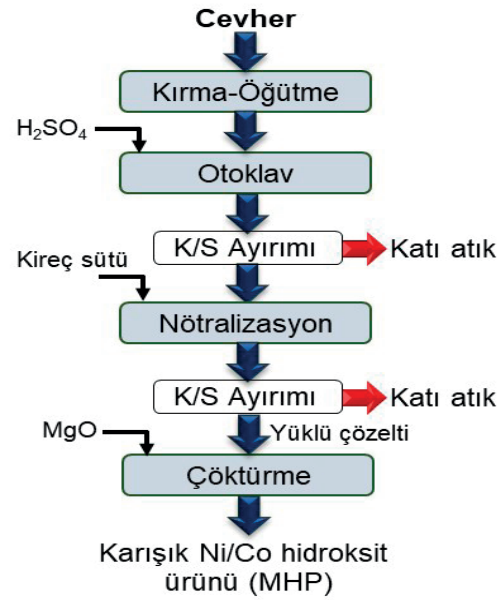
Biyohidrometalurjik yöntemler ile pirit konsantrelerinden, küllerinden veya atık cüruflardan kobaltın liçi de farkı araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Morin vd., 2010; Aydın, 2012; Çiftçi vd., 2014; Panda vd., 2017). Bakır flotasyon tesisi (Eti Bakır A.Ş., Kastamonu/Küre) pirit konsantrelerinden ve eski cüruflardan kobaltın biyoliğine yönelik çalışmalar yapılmıştır (Aydın, 2012; Morin vd., 2010). Pirit konsantreleri (%0,23-0,028 Co, %0,56-0,95 Cu, % 40-42 Fe) ve eski cüruflar (%0,29 Co, %1,70 Cu, %38 Fe) karıştırılarak, 40°C'de mezofilik bakteriler ile yapılan biyoliç testleri sonucunda %90 Co ve %66 Cu liç verimleri elde edilmiştir (Morin vd., 2010). Sülfürik asit tesisi (Etibank, Bandırma) pirit küllerinin mezofilik bakteriler ile biyoliçi araştırılmış; %97 Co, %95 Cu, %78 Zn ve %60 As çözünmesi elde edilmiştir (Panda vd., 2017). Çiftçi vd. (2015) Çaldağ lateritik nikel-kobalt cevherlerinden *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakterileri kullanılarak yapılan liç deneylerinde %92,6 Co, %94 Ni ve %83 Fe verimleri elde edilmiştir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalar pirit konsantrelerinden kobaltın liçi için mezofilik bakterilerin kullanılabileceğini göstermektedir.

3. TÜRKİYE'DE ENDÜSTRİYEL KOBALT KAZANIMI

Son yıllarda ülkemizdeki lateritik nikel cevherlerinden kobalt kazanımına yönelik bazı çalışmalar başlamıştır. META Nikel Kobalt A.Ş. Manisa/Gördes, Uşak ve Eskişehir/Yunussemre'de bulunan nikel lateritlerden kobaltı yan ürün olarak kazanmak için üç ayrı proje başlatmıştır (Baştürkçü ve Acarkan, 2015; Yesil vd., 2015). Manisa/Gördes'te 2014 yılının son çeyreğinde deneme üretimine başlanmış ve 2016 yılında ticari üretime geçilerek ilk ihracat gerçekleştirilmiştir. Üretim yöntemi olarak otoklavda yüksek basınçta sülfürik asit liçi (250°C) uygulanmaktadır (URL-4, 2019) (Şekil 8). Yüklü çözeltiden nikel ve kobalt karışık hidroksit çökeleği (MHP) halinde çöktürülmektedir. Manisa/Çaldağ cevherinden yoğun liçi ile Ni/Co kazanımına yönelik testler

yapılmıştır (Ağaçayak, 2008; MMO, 2012). Testlerde %24-34 Ni, %0,8-1,2 Co ve >%2-8 Mn içeren çökelek üretilmiştir (Wedderburn, 2009).

Sivas/Kangal'da özel sektöre ait bir demir-nikel-kobalt üretim projesi kapsamında Ar-Ge çalışmalarının sürdüğü ve Co/Ni oranının 1/30 olması durumunda aynı yataktan kobalt üretiminin de gerçekleştirilmesinin planlandığı bildirilmiştir (Aydın ve Kılıç, 2012).



Şekil 8. Yüksek basınçlı asit liçi ile Ni-Co kazanım prosesi akım şeması (META Nikel Kobalt A.Ş., Manisa/Gördes) akım şeması (URL-4, 2019)

Cevherden kobalt kazanımı dışında flotasyon atıklarının da değerlendirilmesi amacıyla 2018 yılında Eti Bakır A.Ş. Mazıdağı Metal Geri Kazanım ve Entegre Gübre tesisi kurulmuştur. Bu tesiste, Kastamonu/Küre flotasyon tesisinde üretilen pirit konsantresinden kobalt kazanımı ve gübre üretimi gerçekleştirilmektedir (Şekil 9). Pirit konsantresinin kavurulması sonucu elde edilen külden sülfürik asit kullanılarak yapılan basınçlı asit liçi ile kobalt kazanılmaktadır. Liç sırasında bakır ve çinko gibi metaller de çözünmektedir. Elde edilen yüklü liç çözeltisinden bulunan bakır, solvent ekstraksiyon ve sonrasında elektro-kazanım ile katot bakır halinde kazanılmaktadır.

seyreltik asit liçi ile kobaltın yüksek oranda kazanılabildiği bulunmuştur. Doğrudan asit liçi testlerinde ise nitrik asit liçinin kobalt kazanımında diğer asitlere göre daha etkin olduğu belirlenmiştir. Ülkemizde de yüksek miktarda bulunan flotasyon atıklarından (pirit konsantreleri) kobalt kazanımına yönelik bir tesis kurulması kobalt üretimine verilen önemi göstermektedir.

Gelecekte, proses atıklarında kobalt ile birlikte bulunan ekonomik değeri olan diğer metallerin (Au, Ag, Sc vb.) kazanımı için uygun teknolojilerin geliştirilmesi önem kazanabilir. Sülfürlü cevherlerden ve piritik atıklardan kobaltın liçi için biyohidrometalurjik yöntemler çevresel açıdan daha uygun bir alternatif sunabilir. Dünya’da ve ülkemizde artan kobalt ihtiyacı nedeniyle birincil ve ikincil kaynaklardan kobalt kazanımına yönelik Ar-Ge’ye ve endüstriyel üretime yönelik çalışma ve yatırımların artması beklenmektedir.

KAYNAKLAR

Acarkan, A., Önal, G., Alpyıldız, S., Açma, E., 2008. Recovery of Cobalt and Copper from Pyrite Concentrate. XXIV. International Mineral Processing Congress (IMPC), 24-28 Eylül, Beijing, China, 3069-3074.

Ağaçayak, T., 2008. Karaçam (Eskişehir) Lateritik Nikel Cevherinin Fiziksel ve Kimyasal Yöntemlerle Zenginleştirilmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, s. 215.

Akdağ, M., 2008. Investigation of Cobalt Solubilities from Pyrite Cinder in Sulphuric Acid Solution. IBSU Scientific Journal, 2, 2137-142.

Alves Dias P., Blagoeva D., Pavel C., Arvanitidis N., 2018. Cobalt: Demand-Supply Balances in the Transition to Electric Mobility. JRC Science for Policy Report, European Commission, EUR 29381 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, ISBN 978-92-79-94311-9, doi:10.2760/97710, JRC112285.

Anon, 2018. Eti Bakır Mazıdağı Metal Geri Kazanım ve Entegre Gübre Tesisleri. Sektör Maden, Yurt Madencilik Geliştirme Vakfı Yayını, 68 (7), 20-21.

Antonijević, M. M., Dimitrijević, M., Janković, Z., 1997. Leaching of Pyrite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric Acid. Hydrometallurgy, 46 (1), 71-83.

Arslan, C., Arslan, F., 2002. Recovery of Copper, Cobalt and Zinc from Copper Smelter and Converter Slags. Hydrometallurgy, 67, 1-7.

Aydın, O., 2012. Maden Kaynakları ve Potansiyeli ile Kastamonu. Madencilik Türkiye Dergisi, 25, 70-76.

Aydın, O., Kılıç, C., 2012. Antik Çağlardan Günümüzde Kobalt. Madencilik Türkiye Dergisi, 20, 70-75.

Bamber, A., Barnes, A., 2019. Nickel and Cobalt, Chapter 12.25, SME Mineral Processing & Extractive Metallurgy Handbook (Ed.: Dunne, Robert C. Kawatra, S. Komar Young, Courtney A.). Society for Mining, Metallurgy and Exploration (SME), s. 2312.

Baştürkçü, H., Acarkan, N., 2015. Lateritik Nikel Cevherleri. Madencilik Türkiye Dergisi, 48, 76-82.

Biswas, S., Mulaba-Bafubandi, A. F., 2016. Extraction of Copper and Cobalt from Oxidized Ore using Organic Acids. Hydrometallurgy Conference 2016, Cape Town, 1-3 Ağustos, 193-200.

Bulut, G., 2006. Recovery of Copper and Cobalt from Ancient Slag. Waste Management and Research 24, 118-124.

Canbazoğlu, M., Uzun, M., Çelik, Ö., Köse, M., 1985. Küre Piritli Bakır Cevherlerinden Kobalt Bakır, Altın ve Gümüşün Hidrometalurjik Süreçlerle Kazanılma Olanakları. 9. Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi, 6-10 Mayıs, Ankara, 59-74.

Canterford, J. H., 1983. Pressure Leaching of Thackaringa Cobalt-Bearing Pyrite. Proc. Australas. Inst. Min. Metal, 287, 35-37.

Cheng, C., Urbani, M. D., 2005. The Recovery of Nickel and Cobalt from Leach Solutions by Solvent Extraction: Process Overview, Recent Research and Development. Proceedings of ISEC, 503-526.

Çiftçi H., Atik, S., 2014. Lateritik Cevherlerden Nikel Kazanımında Biyoliç Yöntemi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30 (4), 275-284.

Çiftçi, H., Atik S., Gürbüz, F., 2015. Lateritik Nikel Cevherinin Asidofilik Bakteriler ile Biyoliçi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bilimleri Dergisi, 22 (6), 546-552.

Çokgör, O., Topkaya, Y. A., 1988. Extraction of Cobalt and Copper from Küre Pyrite Concentrate. Minerals Engineering, 1 (3), 213-223.

Çolak, S., Demir, Ü., Saraç, H., Ceyhan, İ., 1993. Pirit Kalsinelerinin Amonyak Altında Basınç Liçingi. Çevre Dergisi, 8, 39-44.

- Crundwell, F. K., Moats, M. S., Ramachandran, V., Robinson, T., Davenport, W. G., 2011. Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals, 622.
- Dannenberg, R. O., Gardner, P. C., Crane, S. R., 1987. Recovery of Cobalt and Copper From Complex Sulfide Concentrates. Bureau of Mines Report of Investigations 9138, s. 20.
- Diğer, H., Gock, E., Önal, G., Lips, R., 2002. The Possibilities of Copper, Cobalt and Gold Production from Old Copper Flotation Stailings in Lefke (Cyprus). IX. International Mineral Processing Symposium (IMPS), Kapadokya, Türkiye, 166-167.
- Donaldson, J. D., 1986. Cobalt and Cobalt Compounds. In: Gerhartz, W., Yamamoto, Y.S., Campbell, EL, pfefferkom, R. & Rounsavile, J.F., eds, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, beşinci baskı, Weinheim, VCH-Verlag, 281-313.
- Donaldson, J. D., Gaedcke, H., 1998. Cobalt. In: F. Habashi (Ed.), Handbook of Extractive Metallurgy. Wiley-VCH, New York, 923-951.
- Donald, A. B., Walden, P. P., 1973. United States Mineral. Cobalt. John, S.V., Donald, A. Allen, V. 143-156.
- DPT, 2006. Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013). Metal Madenler Alt Komisyon Raporu, Nikel-Kobalt.
- Dry, M., 2015. Technical&Cost Comparison of Laterite Treatment Processes – Part 3. Nickel-Cobalt-Copper Proceedings, 23-30 Mayıs, ALTA, 23-47.
- EC, 2014. Report on Critical Raw Materials for the EU. Report of the Ad hoc Working Group on Defining Critical Raw Materials, European Commission (EC), Mayıs, s. 41.
- EC, 2017. Study on the Review of The List of Critical Raw Materials - Criticality Assessments, European Commision (EC), s. 92.
- Erust, C., Akcil, A., 2016. Copper and Cobalt Recovery from Pyrite Ashes of a Sulphuric Acid Plant. Waste Management and Research. The Journal of The International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA, 34 (6), 527-533.
- Evangelou, V. P., 1995. Pyrite Oxidation and Its Control. CRC Press, New York.
- Fisher, K.G., 2011. Cobalt Processing Developments. 6th Southern African Base Metals Conference, South Africa, 237-257.
- Girgin, İ., Obut, A., Üçyıldız, A., 2010. Dissolution Behaviour of a Turkish Lateritic Nickel Ore. Min. Eng., 24 (7), 603-609.
- Habashi, F., 1999. Textbook of Hydrometallurgy. Metallurgie Extractive Quebec, s. 739.
- Hawkins, M. J., 1998. Recovering Cobalt from Primary and Secondary Sources. Journal of Minerals, Metals and Materials Society, 50 (10), 46-50.
- Hubli, R. C., Mitra, J., Suri, A. K., 1997. Reduction-Dissolution of Cobalt Oxide in Acid Media: A Kinetic Study. Hydrometallurgy, 44, 125-134.
- Kadioğlu, Y. Y., Karaca, S., Bayrakçeken, S., 1995. Kinetics of Pyrite Oxidation in Aqueous Suspension by Nitric Acid. Fuel Processing Technology, 41(3), 273-287.
- Kapusta, J. P. T., 2006. Cobalt Production and Markets: A brief Overview. JOM, 58 (10), 33-36.
- Kaya, Ş., 2011. Türk Lateritlerinin Yüksek Basınç Altında Asit Liçi, Yüksek Lisans tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Kursunoglu, S., Kaya, M., 2019. Hydrometallurgical Processing of Nickel Laterites - A Brief Overview on the Use of Solvent Extraction and Nickel/Cobalt Project for the Separation and Purification of Nickel and Cobalt, Bilimsel Madencilik Dergisi, 58 (2), 131-144.
- MMO, 2012. Nikel Raporu, Maden Mühendisleri Odası, Kasım, s. 52.
- Morin, D., Spolaore, P., d'Hugues, P., Tezcan, A., Mafa, Ö., 2010. Pyrite Bioleaching and Slag Neutralisation-two Treatments in a Single Process for Recovering Valuable Metals from Both Materials, XXV International Mineral Processing Congress (IMPC), 469-477.
- Motteram, G., Ryan, M., Berezowsky, R., Raudsepp, R., 1996. Murrin Murrin Nickel and Cobalt Project: Project Development Overview. ALTA Nickel/Cobalt Pressure Leaching and Hydrometallurgy Forum. ALTA Metalurji Servisi, Perth, Western Australia,
- Özdemir, V., 2006. Hydrometallurgical Extraction of Nickel and Cobalt from Çaldağ Laterite Ore. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, s. 80.
- Panda, S., Akcil, A., Mishra, S., Erust, C., 2017. Synergistic Effect of Biogenic Fe³⁺ Coupled to S⁰ Oxidation on Simultaneous Bioleaching of Cu, Co, Zn and As from Hazardous Pyrite Ash Waste. Journal of Hazardous Materials, 325, 59-70.

- Planinsek, E., Newkirk, J. B., 1979. Cobalt and Cobalt Alloys. In: Mark, H.E, Othmer, D.E, Overberger, C.G., Seaborg, G.r. ve Grayson, M., eds, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical technology. New York, John Wiley & Sons, 6 (3), 481-494.
- RIS, 1989. The Economies of Cobalt. 6th ed., London, Roskil Information Services Ltd., 1-12.
- Roberts, S., Gunn, G., 2014. Critical Metals Handbook, Birinci Baskı, John Wiley & Sons Ltd.
- Shedd, K. B., 1988. Cobalt. In: Minerals Yearbook 1988, Washington De, Bureau of Mines, US Department of the Interior, 1-10.
- Sole, K. C., Parker, J., Cole, P. M., Mooiman, M. B., 2019. Flowsheet Options for Cobalt Recovery in African Copper-cobalt Hydrometallurgy Circuits. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 40 (3), 194-206.
- Stanley, R. W., Monette, S., Harris, B., 1984. Process for the Selective Dissolution of Cobalt from Cobaltite-Pyrite Concentrates. Google Patents.
- Studentsov, V. V., Davydov, G. I., Abishev, D. N., Balakirev, V.F., 1996. Investigation of the Process of Cobalt and Nickel Sulphation from Pyrite Concentrate and Nickel Matte. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Kalgoorlie, Australia, 305-310.
- Sukla, L. B., Panda, S. C., Jena, P. K., 1986. Recovery of Cobalt, Nickel and Copper from Converter Slag Through Roasting with Ammonium Sulphate and Sulphuric Acid, Hydrometallurgy, 16 (2), 153-165.
- Tugrul, N., Derun, E. M., Piskin, M., Piskin, S., 2003. Evaluation of Pyrite Ash Wastes Acid Production Industry. 8th International Conference on Environmental Science and Technology, Greece, 918-925.
- Tufan, E. A., 2014. Ni-Lateritlerin Oluşumu ve Özellikleri. BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi, 16 (2), 68-78.
- URL-1, 2019. <http://www.lme.com/metals/minor-metals/cobalt/>, Erişim tarihi: 18.05.2019
- URL-2, 2019. Murrin Murrin Nickel Cobalt Operation, <http://www.minara.com.au/about/operations-overview/technology>, Erişim tarihi: 18.05.2019
- URL-3, 2019. http://www.minara.com.au/files/docs/411_Murrin_Murrin_Process_and_Tech_Flow_Chart_FINAL_-_8_August_2011.pdf, Erişim tarihi: 18.05.2019
- URL-4, 2019. <http://www.metanikel.com.tr/teknoloji>, Erişim tarihi: 18.05.2019
- USGS, 2007. Mineral Commodity Summaries – Cobalt, U.S. Geological Survey (USGS), 48-49.
- USGS, 2017. Mineral Commodity Summaries – Cobalt, U.S. Geological Survey (USGS), 52-54.
- USGS, 2018. Mineral Commodity Summaries – Cobalt, U.S. Geological Survey (USGS), 50-51.
- USGS, 2019. Mineral Commodity Summaries – Cobalt, U.S. Geological Survey (USGS), 50-51
- Yaylı, B., Yazıcı, E., Celep, O., Deveci, H., 2016. Extraction of Cobalt from a Flotation Tailings in Different Mineral Acids Under Oxidative Conditions. 15th International Mineral Processing Symposium (IMPS), 726-736.
- Yaylı, B., 2017. Piritik Atıklardan Kobalt Kazanımı. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Yesil, M. M., Iplikcioglu, A. S., Topkaya, Y., 2015. Gördes Nickel Cobalt HPAL Project in Turkey. Perth, Australia, 450-464.
- Yiğit, Y., Kuzu, M., Yazıcı, E. Y., Celep, O., Deveci, H., 2017. Leaching of Metals from Flotation Tailings of a Copper Smelter Slag in Acidic Solutions. 25th International Mining Congress (IMCET), 614-622.
- Yücel, O., Addemir, O., Tekin, A., Nizamoglu, S., 1992. Recovery of Cobalt from Copper Slags. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 10, 99-107.
- Yüksel, U., 2011. Kastamonu-Küre'den Temin Edilen Bakır Cürufklarının Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Ziyadanogullari, B., 2000. Recovery of Copper and Cobalt from Concentrate and Converter Slag. Separation Science and Technology, 35 (12), 1963-1971.
- Wang, S., 2006. Cobalt—Its Recovery, Recycling and Application. JOM, 58, 47-50.
- Wedderburn, B., 2009. A Nickel Laterite Processing a Shift Towards Heap Leaching. ALTA Nickel-Cobalt, 25-27 Mayıs, Perth, Avustralya.
- Welham, N. J., Johnston, G. M., Sutcliffe, M. L., 2015. AmmLeach – A New Paradigm in Copper-Cobalt Processing. Copper Cobalt Africa, The 8th Southern African Base Metals Conference. Livingstone, Zambia, 207-216.



Derleme / Review

KALSİTİN YÜZEY MODİFİKASYONU: BÖLÜM I. ÜRETİM TEKNOLOJİSİ VE KULLANILAN DONANIMLAR

SURFACE MODIFICATION OF CALCITE: PART I. PRODUCTION TECHNOLOGY AND USED EQUIPMENTS

Serkan Çayırılı^{a*}

^a Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Niğde, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 21 Mayıs / May 2019

Kabul Tarihi / Accepted : 11 Aralık / December 2019

Anahtar Sözcükler:
 Kalsit,
 Yüzey modifikasyonu,
 Kaplama sistemleri.

Keywords:
 Calcite,
 Surface modification,
 Coating processes

ÖZ

Endüstriyel bir hammadde olan kalsit, birçok sektörde dolgu minerali olarak kullanılmaktadır. Genellikle, mikronize boyutlara ufalanan kalsit bir yüzey modifikasyon (kaplama) işlemine tabi tutularak hidrofilik (su sever) yapısı hidrofob (su sevmez) yapıya dönüştürülmektedir. Böylelikle, mikronize+kaplanmış üretilen kalsitin ürün fiyatı yükselirken, kullanıldığı alanlarda ise yapıya daha iyi uyum sağlamakta, nihai ürün özelliklerinin gelişmesine yardımcı olmakta ve maliyeti düşürmektedir. Mikronize kalsit üretimi öğütme devrelerinde yapılırken kaplama işlemi ise ayrı bir süreç de gerçekleştirilmektedir. Kalsitin yüzey modifikasyon işlemi, yüzeyin bir kaplama kimyasalı (ajanı) ile kaplanması yöntemine dayanmaktadır ve endüstriyel ölçekte farklı kaplama sistemleri geliştirilmiştir.

Bu çalışmada kalsitin yüzey modifikasyon mekanizması, kullanılan sistemler ve donanımlar hakkında güncel bilgiler verilmiş, uygulama örnekleri incelenmiştir. Kaplanmış kalsit sektöründe gerçekleştirilen testler, kalite kontrol süreçleri ve yapılan çalışmalar ise Bölüm II'de sunulmuştur.

ABSTRACT

Calcite, an industrial raw material, is used as filler mineral in many sectors. In general, the calcite, which is comminute to micronized sizes, is subjected to a surface modification process to convert its hydrophilic structure to a hydrophobic structure. Thus, the product price of micronized+coated calcite increases, while it is better suited to the structure and to improve the final product characteristics in the areas where it is used. Micronized calcite production is performed in grinding circuits and coating is carried out in another process. The surface modification process is based on the method of coating the surface with a coating agent and different coating systems have been developed on the industrial scale.

In this study, current information about the surface modification mechanism of calcite, processes, and equipment used are given and application examples are examined. The tests, quality control processes and previous studies performed in the coated calcite sector are presented in Part II.

* Sorumlu yazar / Corresponding author : scayirli@ohu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-3348-6601>

GİRİŞ

İnorganik mineral olan kalsit (CaCO_3) öne çıkan fiziksel özellikleriyle; genellikle beyaz renkte, sertliği 3, özgül ağırlığı $2,71 \text{ g/cm}^3$, seyreltik hidroklorik asitte şiddetli bir köpürme ile ayrışır, içeriğinde yaklaşık olarak % 56 kalsiyum oksit (CaO), % 44 karbondioksit (CO_2) ihtiva eder. Tüm yer kabuğunda ortalama % 4 kalsiyum karbonat var olup ülkemizde çok zengin kalsit rezervleri bulunmaktadır. Ülkemizdeki kalsit rezervlerinin yüksek CaCO_3 yüzdesine sahip olması, düşük oranda silis ve demir safsızlıkları içermesi ve öğütüldükten sonra çok yüksek beyazlık derecesine sahip olması gibi özellikleri öne çıkmaktadır (Yoğurtcuoğlu, 2010).

Kalsit, plastik, kauçuk, boya, yapıştırıcı, sızdırmazlık maddesi, pigmentler, kaplama, diş macunu, kozmetik, termoset reçineleri, kâğıt, hayvan yemi, ilaç ve gıda endüstrisinde kullanılan ana bileşenlerden biridir (Yener, 2015). Boya sektöründe beyazlık ve parlaklık sağlarken titanyum dioksit gibi çok pahalı pigmentlerin tüketilmesini azaltmaktadır. Gerek ekonomik, gerek nihai ürün özelliklerinde ve gerekse çevre sağlığı açısından kullanımının elverişli olması nedeniyle boya sektöründe kullanımını arttıran bir hammaddedir.

Polimer sektöründe ise kalsit özellikle yüzeyi kaplanmış olarak kullanılmaktadır. Kalsitin bu sektörde kullanılmasının başlıca nedenleri, viskozite düzenleyici, bazı mekanik özelliklerin iyileştirilmesine yardımcı ve yüksek yağ emmemesi gibi birçok avantajı beraberinde getirmesinin yanında en önemlisi polimer kullanımından tasarruf sağlamasıdır.

Mikronize kalsit ürünleri kâğıt endüstrisinde de dolgu ve kaplama maddesi olarak kullanılmaktadır. Kalsit, kâğıt ürünlerinde yüzeyin sertlenmesine, düzlenmesine ve renk düzgünlüğü elde edilmesine yardımcı olur. Ayrıca kaolin, selüloz ve optik beyazlatıcı gibi malzemelerin kullanımının azaltılmasına da etki etmektedir (Uçurum, 2014; Mikrokal, 2019).

Kalsit genel olarak aşağıda sıralanan özellikleri nedeniyle karakterize edilebilmekte ve kullanımı ile yaygın etkiye sahip olmaktadır:

- Ağır metalleri içermemesi ve yüksek kimyasal saflığa sahip olması,
- Yüksek beyazlık ve parlaklık derecesine sahip olması ve öğütüldükten sonrada bu özelliklerini koruması,
- CaCO_3 'ün şekli, düşük sertliği ve düşük yüzey sürtünme etkisi ile makinelerin aşınmasını minimize eder,
- Kokusuz tatsız ve zehirli olmayan özelliği ile gıdaya uygundur ve plastik ambalajlarında kullanılabilir,
- Kullanım oranına göre ürün maliyetine (polimer, titanyum dioksit, selüloz tasarrufu vb.) etki eder,
- Nihai ürünlerin yüzey sertliğini artırır,
- Kullanılan kalsitin tane boyutuna bağlı olarak ürünlerin darbe mukavemetini artırır,
- Nihai malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirir (Uçurum vd, 2015).

Kalsitin söz konusu bu sektörlerde granül boyuttan başlayıp mikronize boyutlara kadar geniş bir kullanımı bulunmaktadır. Kalsit üretim teknolojisi olarak; delme patlatma yöntemiyle ocaktan çıkarılmakta ve ilk kırma işlemi ocakta bulunan birincil çeneli kırıcılar ile yapılmaktadır. Mikronize boyutlara indirgemek için fabrikada bulunan ikincil kırma ünitesinde değirmen besleme boyutuna göre ($<5 \text{ mm}$) kırılmaktadır. Ayrıca kalsitin granül boyutta kullanıldığı sektörler için (özellikle yapı kimyasalları sektörü ve vb.) eleme devrelerinde farklı ürün gamında üretimi yapılarak satışa sunulabilmektedir. Kırma kademelerinden sonra kalan veya yeni kırılan $<5 \text{ mm}$ malzeme mikronize boyutlara indirgenmek ($<20 \mu\text{m}$) üzere öğütme devrelerine alınmaktadır. Mikronize boyutlara öğütülmesinde ise iki temel öğütme teknolojisi kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi kuru olarak çalıştırılan konvansiyonel bilyalı değirmenler ikincisi ise karıştırmalı bilyalı değirmenlerdir (stirred mill). Söz konusu değirmenler havalı bir seperatör ve fan-filtre üniteleri ile kapalı devre çalıştırılarak ince/çok ince boyutlarda

kalsit ürünleri üretilmektedir. Alınan ürünler farklı sanayi dallarında doğrudan kullanılabilirdiği gibi yüzey modifikasyonu işlemi sonrasında da pazarlanabilmektedir (Çayırılı, 2017).

Kalsitin ocak çıkış fiyatı çok düşük seyretmekle birlikte mikronize boyutlara indikçe fiyatı ve kullanım alanı da artmaktadır. Ayrıca birçok sektörde nihai ürüne sağlayacağı avantaj ve özellikleri kazandırabilmesi için kalsitin ilk adım olarak mikronize boyutlara (d_{50} : 1-20 μm ve mikron altı boyutlara) öğütülmesi gerekmektedir. İkinci ve anahtar adım ise yüzey modifikasyonu yani kaplama işlemidir. Özellikle plastik sektöründe polimer yapıdaki uyumluluğu açısından çok önemli bir işlemdir. Bunun yanı sıra, kaplanmış kalsit fiyatı ise aynı boyuttaki mikronize kalsite (yüzeyi kaplanmamış) göre daha fazladır.

Kalsitin yüzeyinin modifiye edilmesi işlemi dünyada ve ülkemizde genellikle bir asit (stearik asit) yardımıyla yüzeyinin kaplanması metoduna dayanmaktadır. Endüstriyel ölçekte farklı yüzey modifikasyonu sistemleri geliştirilmiştir. Ayrıca, geliştirilen teknoloji ile üretilen süreç yapısı tamamen ürünün hangi sektörde kullanılacağına da bağlıdır. Ekonomik ürün isteyen sektörlerde (atık su borusu vs.) düşük yatırım ve işletme maliyetli sistemler tercih edilebilmektedir. Bu sistemlerde üretilen kaplanmış kalsitin üretim maliyeti diğerlerine göre daha düşük olabilmektedir.

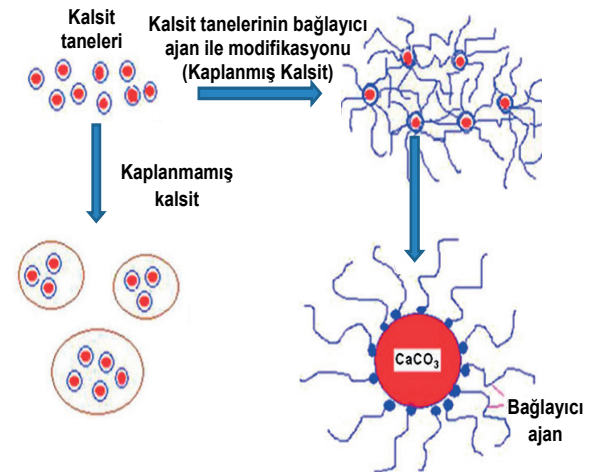
Bu çalışmada kalsitin yüzey modifikasyon mekanizması, kullanılan sistemler ve donanımlar hakkında güncel bilgiler verilmiş ve ayrıca uygulama örnekleri incelenmiştir.

1. KALSİTİN YÜZEY MODİFİKASYON MEKANİZMASI

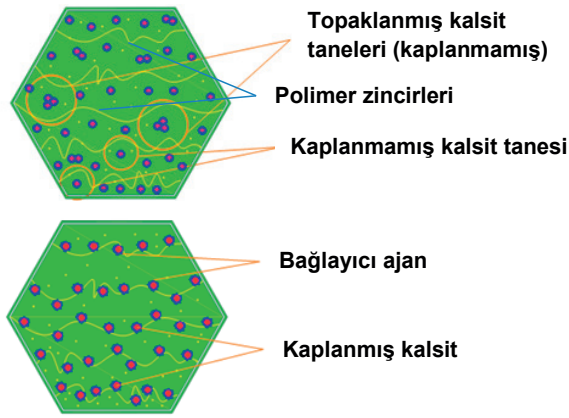
Dolgu minerali (kalsit) taneleri, kaplama kimyasalları vasıtasıyla karıştırma sırasında organik reçine matrisine bağlar oluştururlar. Bu kimyasallar, inorganik dolgu maddesinin arayüzü ile organik polimer matrisinin arasındaki köprüye benzerler. Modifikasyon işlemi sırasında oluşan bu ara yüzey bağı,

polimer matristen mineral dolguya yük aktarımı için önemlidir; bu etkileşim mineral takviyeli sistemlerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Bağlayıcı kimyasallar, dolgu maddelerinin matris boyunca dağılımını arttırmak, birikmeyi önlemek ve reçineyle ara yüzey bütünlüğünü güçlendirmek için kullanılır. Bu nedenle, dolgu maddesi ve matris arasındaki dayanıklı yapılaşma, malzemelerin mekanik performansını ve ömrünü arttırmak için önemlidir. Bu bağlayıcı kimyasallar özellikle hidrofobik kısımlara sahip olmalıdırlar. Böylelikle, oluşturdukları arayüz bağı su emilimini azaltabilir, nemli ya da ıslak koşullar altında özelliklerini koruyabilir ve dayanıklılığını geliştirebilir (Elshereksi vd, 2017).

Öte yandan; mikronize kalsitin, yüzey özellikleri açısından hidrofilik bir inorganik mineral olması ve organik malzemeler olan polimerler ile arasında yüzey gerilim farkının bulunması nedeniyle bir yüzey modifikasyonu işlemine tabi tutulması zorunluluk arz etmektedir (Şekil 1). Ayrıca, polimer yapıya dâhil edilen kaplanmamış mikronize kalsit tanecikleri (tane-tane etkileşiminin artmasıyla) topaklanma eğiliminde olacaklarından dağılma ve performans problemlerine yol açmaktadırlar (Şekil 2) (Cao vd, 2016). Bu nedenle, özellikle mineral dolgulu termoplastik ürünlerde yüzeyi kaplanmış mikronize kalsit kullanılmaktadır.

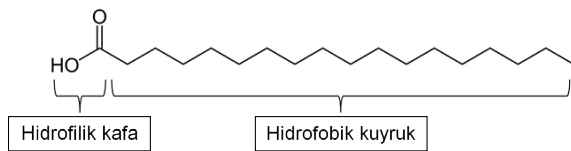


Şekil 1. Yüzey modifikasyonu işlemine tabi tutulmuş kalsit taneciklerinin şematik görünümü (Mishra vd, 2011)



Şekil 2. Kaplanmış ve kaplanmamış kalsit tanelerinin polimer yapı içerisinde dağılımının şematik gösterimi (Mishra vd, 2011)

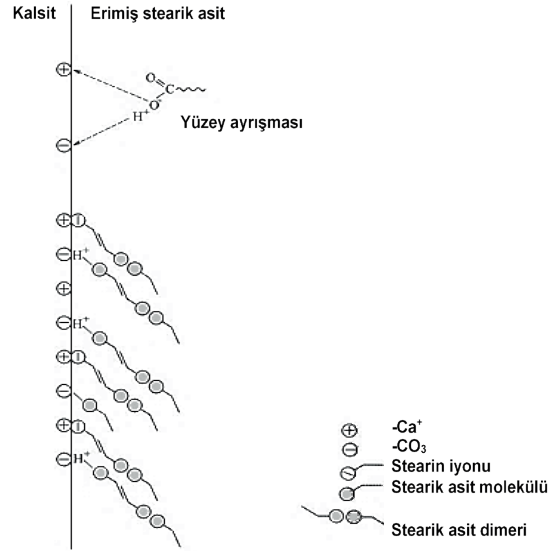
Kaynaklarda birçok araştırmacı tarafından kalsitin yüzey modifikasyonu üzerine çalışmalar rapor edilmiştir. Bu çalışmalarda silanlar, fosfatlar, titanatlar, zirkonatlar, polimerler, yağ asitleri ve bunların tuzları bağlayıcı kimyasal olarak kullanılmıştır (Wu ve Lu; 2003; Mihajlović vd, 2009; Wang vd, 2010; Ding vd, 2011). Bu kimyasalların içinden genellikle de kalsit kaplama sektöründe stearik asit (yağ asidi) $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}]$ diğerlerine göre daha ucuz ve kolay bulunabildiği için daha çok tercih edilmektedir. Stearik asit yapı olarak bir hidrofobik kuyruk ve bir hidrofilik kafa olmak üzere iki parçadan oluşmakta olup tane yüzeyleri ile olan etkileşimi birçok teori ile açıklanmaya çalışılmıştır (Şekil 3). 3



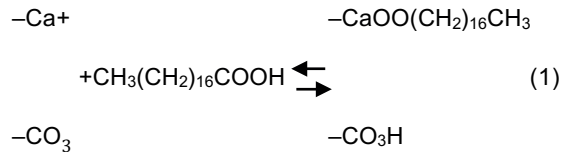
Şekil 3. Stearik asidin kimyasal yapısı

Mihajlović vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada kalsitin kuru yöntemle yüzey modifikasyonunda erimiş stearik asidin yüzeylere genellikle homojen olmayan bir şekilde adsorbe olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, erimiş stearik asidin kalsit yüzeylerinde ayrışması; H^+ iyonunun yüzey karbonat iyonuna (-) hareket ettiği ve stearik iyonun da Ca^+ iyonuna kimyasal olarak

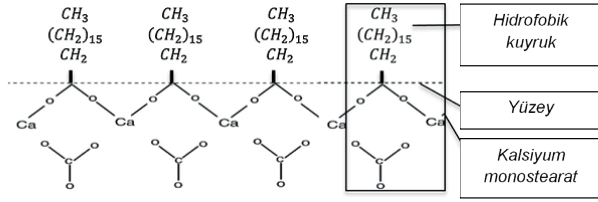
bağlandığı şeklinde açıklanmıştır (Şekil 4). Buna ilaveten, daha yüksek asit konsantrasyonlarında moleküllerin, hidrokarbon zincirlerinin etkileşimi nedeniyle fiziksel olarak yüzeye hidrojen bağları veya dimerler şeklinde (eğik bir yapıda-sıcaklığın da etkisi ile) bağlandıkları da gösterilmiştir. Erimiş asit moleküllerinin kalsit yüzeyinde ayrışması ile kalsiyum stearat ve yüzey bikarbonatının oluşumunu içeren reaksiyon Eşitlik 1'de verilmiştir.



Şekil 4. Erimiş stearik asidin kalsit üzerindeki yüzey ayrışması ve adsorbe olan katmanın kalsit üzerindeki olası yapısı (Mihajlović vd, 2013)



Cao vd. (2016) ise teorik olarak, stearik asit ile yüzey modifikasyonu işlemi gerçekleştirildiğinde kalsit taneciklerinin yüzeylerini kaplamak için tek tabakalı bir hidrofobik molekül filmi oluşacağına vurgu yapmışlardır (Şekil 5) (Fekete vd, 1990). Buna ilaveten, pratikte modifikasyon metodu, kalsitin nem içeriği, işlem şartları, kalsit tane büyüklüğü, kalsit miktarı ve stearik asit miktarı gibi faktörlerin tek tabaka oluşumunu olumsuz etkileyebildiği de belirtilmiştir (Osman vd, 2004; Wang vd, 2006; Kiss vd, 2007; Li vd, 2010; Xanthos, 2010; Lin vd, 2011; Mihajlović vd, 2013; Özen ve Şimşek, 2015).



Şekil 5. Stearik asit ile kalsitin tek tabakalı yüzey modifikasyonu (Wang vd, 2006)

2. KALSİTİN YÜZEY MODİFİKASYONUNDA KULLANILAN SİSTEMLER VE DONANIMLAR

Günümüzde mikronize kalsit üretim tesislerinde kalsit, kaplama sürecinden önce ufalama (kıırma+öğütme) sürecine tabi tutularak mikronize boyutlara indirgenmektedir. Kalsitin mikronize boyutlara ufaltılmasından sonra en önemli adım ise kaplama işlemidir (Çayırılı, 2015).

Mikronize kalsit stearik asit kullanılarak hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya dönüştürülerek, satışa sunulmaktadır (Şekil 6). Bu konuda endüstriyel ölçekte farklı değirmen sistemleri, karıştırılmalı ve/veya ısıtmalı karıştırılmalı sistemler geliştirilmiştir. Bu uygulamalar arasında pimli değirmen sistemi, raymond değirmen sistemi, rotor değirmen sistemi ve karıştırılmalı kaplama sistemi bulunmaktadır.

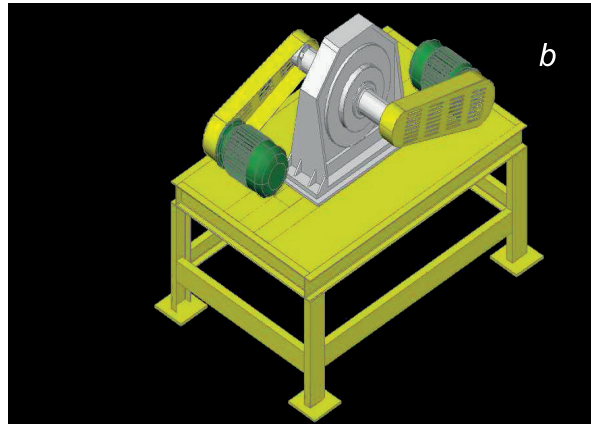
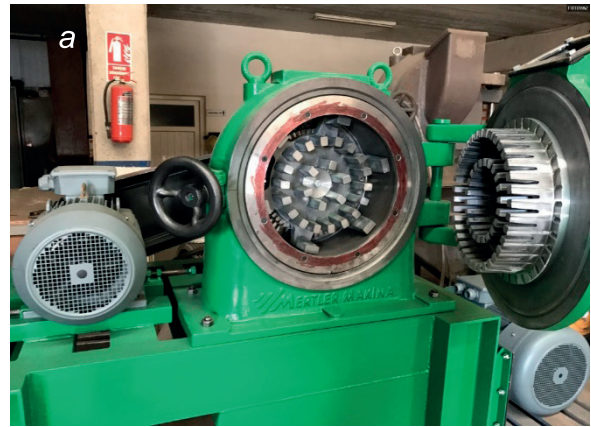
2.1. Pimli Değirmen ile Kaplama Sistemi

İnce kırma ve/veya kaba öğütme amacıyla madencilikte pimli değirmenler kullanım alanı bulabilmektedir (Şekil 7). Bu değirmenlerde tasarım değişiklikleri yapılarak kaplama amaçlı pimli değirmenler üretilmiştir. Modifiye pimli değirmenler olarak da adlandırabileceğimiz bu değirmenler mikronize kalsit ürünlerinin yüzey modifikasyonunda özellikle ülkemizde yaygın bir şekilde tercih edilmektedir.

Kaplama için kullanılan pimli değirmenlerde daha ince-sık pim yapısı, pimlerin oluşturduğu karşılıklı disklerin yüksek devirde (3000 dev/dk) birbirine ters yönde dönmesi, asitlere dayanıklı pim ve gövde yapısı gibi farklı özellikler dikkat çekmektedir (Uçurum vd, 2015).



Şekil 6. Kaplama öncesi (solda) ve kaplama sonrası (sağda) mikronize kalsit görünümü



Şekil 7. Ufalama amaçlı kullanılan pimli değirmen (a), kaplama amaçlı pimli değirmen (b) (Mertlermakina, 2019; Mikrokalk, 2012)

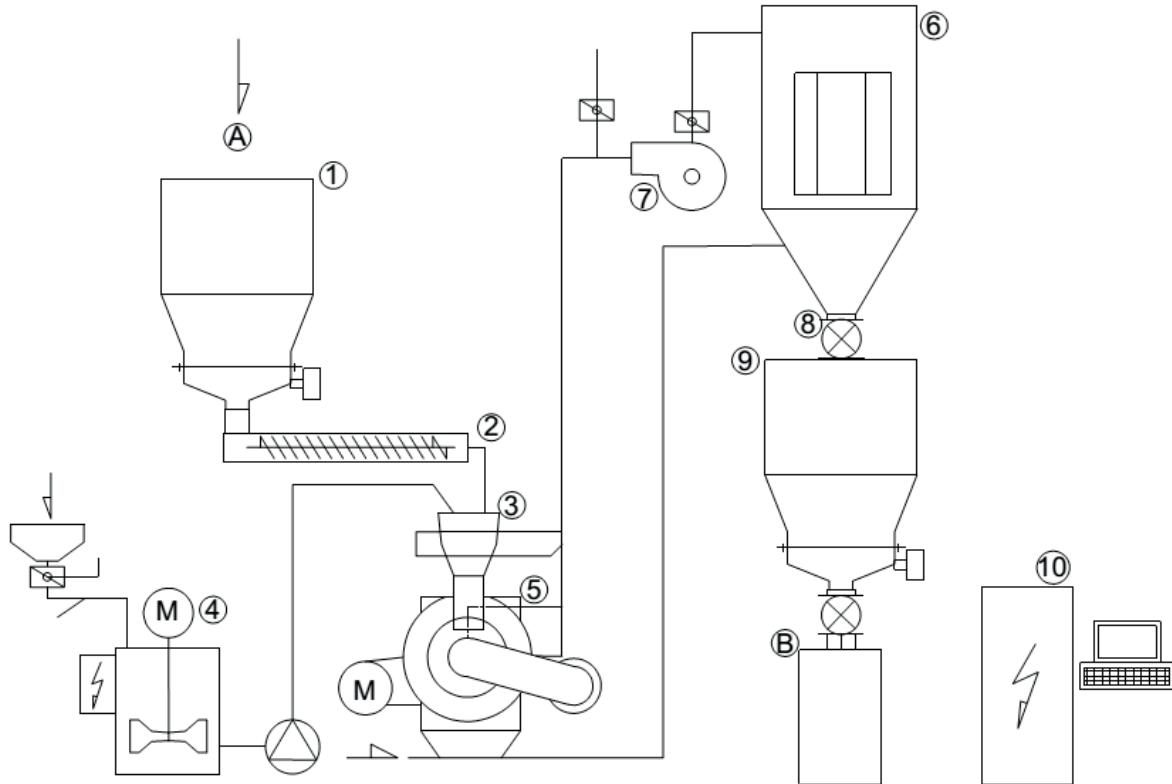
Pimli değirmen sistemi stearik asit ertirme, mikronize kalsit besleme-ısıtma ve pimli değirmen ünitesi olmak üzere üç ana üniteden oluşmaktadır (Şekil 8). Bu sistemde granül formdaki stearik asit 100-110°C'de ısı ceketli

tanklarda ergitilmektedir. Stearik asidin ergime sıcaklığının yaklaşık 70°C civarında olmasına karşın tanklarda 100°C ve üzerinde ergitilmesinin temel nedeni viskozitesinin düşürülmesidir. Stearik asit 69°C ve aşağısında tekrar kristallendiği için malzemenin pimli değirmene taşınması esnasında akış sorunları doğmaktadır. Kalsit besleme-ısıtma ünitesi ise kalsit kaplama sürecinde ikinci temel ünite. Genellikle 70°C de mikronize kalsit ısıtılarak pimli değirmen ünitesine ulaştırılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta bulunan eriyik durumdaki stearik asit yeterli sıcaklıkta olmayan (oda sıcaklığı) kalsit taneleri ile karşılaştığında ise yüzey modifikasyonu için gereken kimyasal adsorpsiyon gerçekleşmemektedir. Bu durum ise düşük kaplama oranına sahip ürünlerin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Bu sürecin son birimi ise aside dayanıklı bir yapıya sahip pimli değirmen ünitesidir. Bu ünite de ergitilmiş stearik asit pulverize bir sistemle ısıtılmış kalsit üzerine püskürtülerek, değirmen içinde yüksek

hızlarda karıştırma sonrası kimyasal adsorpsiyon ile kaplama yani yüzey modifikasyonu işlemi gerçekleştirilmektedir. Pimli değirmen sonrasında kaplama işlemi tamamlanmış mikronize kalsit ürünleri ise fan-filtre sistemi ile emilerek, filtre yüzeylerinde toplanması sağlanır, toplanan kaplanmış kalsit ürün silosuna transfer edilir, tozdan temizlenmiş hava ise atmosfere verilerek süreç tamamlanır.

Pimli değirmenden elde edilen kaplanmış ürünlerin değirmen içerisinde (kaplama sırasında) öğünmeye maruz kalarak boyut dağılımlarında çok büyük değişikliklerin olmaması gerekmektedir. Oluşan bu durumun ortadan kaldırılması için sınıflandırmaya (seperasyon) ihtiyaç duyulacaktır.

Bu da, kapasite düşüşlerinin yanı sıra tekbiçim (üniform) ürün elde etme konusunda sıkıntıların yaşanmasına yol açacaktır. Bu durumun iyileştirilmesi daha çok pim sayısı ve kalınlığı ile değirmen dönüş hızı parametreleri kullanılarak



Şekil 8. Pimli değirmende kaplama sistemi (1=Besleme; 2=Besleme kontrol; 3=Püskürtme haznesi; 4=Asit ergitme tankı; 5=Pimli değirmen; 6=Filtre; 7=Fan; 8=Döner valf; 9=Kaplanmış ince ürün; 10=Kontrol kabini; A=Mikronize kalsit; B = Kaplanmış kalsit) (Jeong vd., 2019)

sağlanmaktadır. Böylelikle, pimli değirmen sadece filtre (seperatör kullanılmadan) ile beraber de çalıştırılabilmektedir. Bunların dışında, soğuk havalarda veya tesisin ilk çalışması sırasında makinelerin tam ısılarına ulaşmamasından kaynaklı, istem dışı anlık sıcaklık değişimlerinde asidin donarak veya tekrar kristallenerek ürün kalitesini bozmaması ve oluşan kaplanmamış malzemelerin devreye verilmemesi için seperatör kullanımı tercih edilebilmektedir. Bu durumda seperatör dönüş hızları en uygun hale getirilerek, kapasite düşüşlerindeki azalmalar (40 tonda~500 kg) kontrol altına alınabilmektedir.

Farklı tane iriliğine sahip mikronize kalsit ürünlerinin pimli değirmende yüzey modifikasyonunda, yaklaşık % 0,8–1 (8-10 kg/ton) oranlarında stearik asit kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmektedir. Kullanılan stearik asit miktarı, kaplama işlemine tabi tutulan kalsitin boyut dağılımına diğer bir deyişle toplam yüzey alanına bağlıdır. Bazı durumlarda boyut dağılımı çok ince kalsit ürünlerinde stearik asit miktarı artırılabilir (Uçurum, 2014; Uçurum vd, 2015). Bununla birlikte kaynaklarda ürün boyutunun yüzey modifikasyonu üzerine etkisi aktivasyon oranı (kaplama oranını sayısallaştıran bir test yöntemi) testleriyle açıklanmaya çalışılmıştır. Ding vd. (2007) tarafından yapılan yaş öğütme+kaplama çalışmasında aynı kimyasal miktarda boyut küçüldükçe aktive oranının hafifçe düştüğü fakat öğütülmemiş numuneye göre daha etkin bir kaplamaya ulaşıldığı belirtilmiştir. Mihajlović vd. (2009) yaptıkları çalışmada ise %1,5 stearik asit oranının üzerinde yüksek aktive oranına ulaşıldığına dikkat çekmiş olup, aynı tane

boyutu için çok yüksek dozajlarda ise aktivasyon oranının değişmediğini gözlemlemişlerdir. Buna ilaveten, endüstriyel anlamda aşırı miktarda asit kullanımının maliyeti arttırdığı da bilinmektedir.

Pimli değirmenlerde mikronize kalsit ürünlerinin kaplanmasının en önemli avantajı yüksek kaplama oranına sahip tekbiçim ürün eldesi olarak kabul edilmektedir. Özellikle polimer sektöründe istikrarlı ürün arzı çok önemli olmakla birlikte kaplanmamış ya da kaplama derecesi düşük ürünler ekstrüzyon hattında ve plastik yapıda sorunlar yaratmaktadır. Pimli değirmende kaplama işleminin en önemli dezavantajları ise ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olması sayılabilmektedir. İşletme maliyetinin en önemlisi ise değirmen pimlerinin ve astarının kısa zamanda aşınması (asit etkileşimi) sebebi ile değiştirilmeleridir. Bunların dışında anlık sıcaklık değişimleri olmaması için kalsitin pimli değirmene ulaşana kadar geçirildiği hatların ısıtılması gerekmektedir.

2.2. Raymond Değirmen ile Kaplama Sistemi

Raymond değirmen sisteminde ana donanım pratikte raymond olarak adlandırılan bir çekiçli kırıcıya benzetilmektedir (Şekil 9). Değirmenin rotoru üzerinde hareketli çekiçler bulunmakta ve dönüş hızları 1500 dev/dk'ya kadar çıkabilmektedir. Yapısal olarak çekiçli kırıcıya benzetmekle birlikte kaplama işlemi için uygulamaya sunulmuş bazı değişikliklerde mevcuttur. Değirmenin alt tarafında elek bulunmamaktadır ve kaplama işlemine tabi tutulan malzeme seperatör ve yardımcı fan vasıtasıyla filtreye gönderilmektedir.



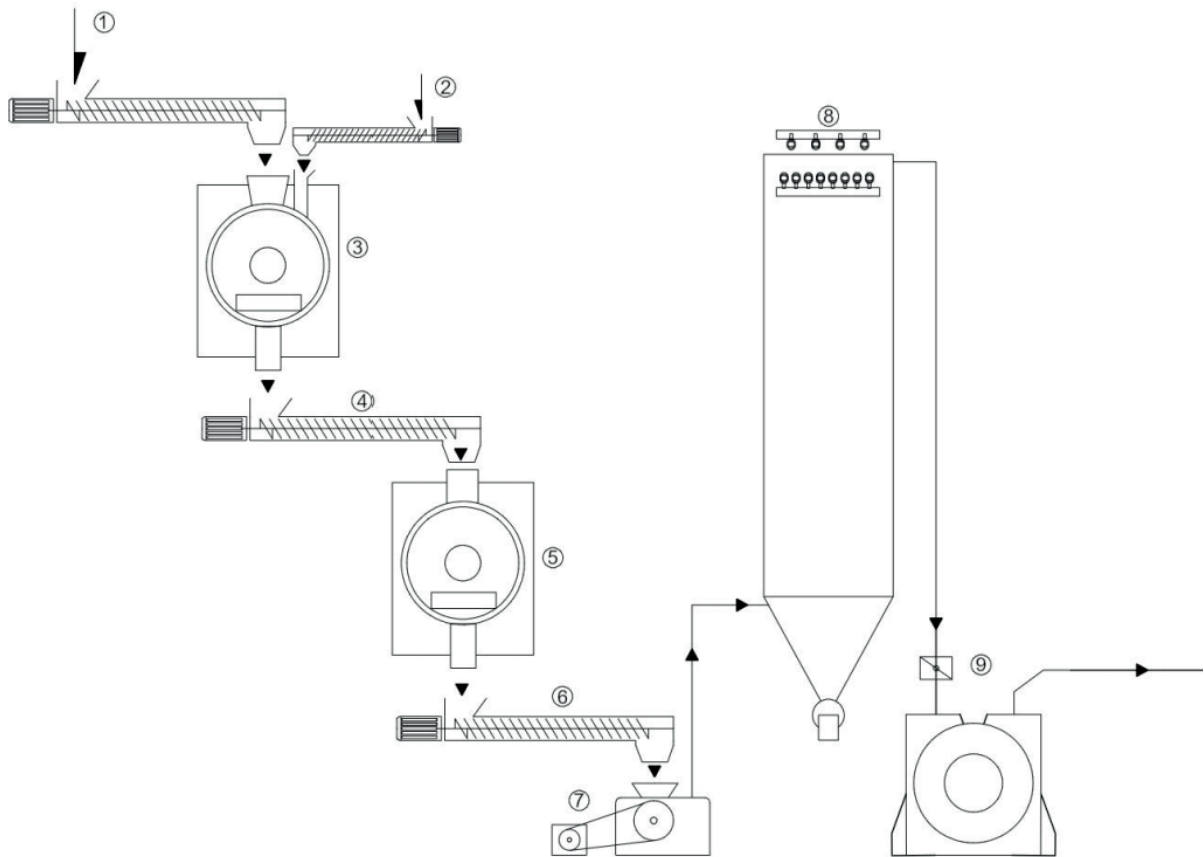
Şekil 9. Raymond değirmeni iç ve dış görünüşü (Egeaymakina, 2019)

Rotordaki kinetik enerji kullanılarak hareketli çekiçlerin malzeme ve stearik asidi değirmen odası içerisinde birbirine çarptırmasıyla kaplama işlemi gerçekleştirilmektedir. Pimli değirmen sisteminden farklı olarak raymond değirmen sisteminde yeterli ısı üretilebilmekte ve bununla birlikte harici ısıya ihtiyaç duyulmamaktadır. Raymond değirmen sisteminde farklı tane iriliğine sahip mikronize kalsit ürünlerinin kaplama işlemi, ortalama % 1 oranında stearik asit kullanımıyla gerçekleştirilmektedir. Bu durum boyut dağılımına bağlı olarak değişmekte olup, tane boyutu küçüldükçe kaplama oranını arttırmak için stearik asit miktarı artırılabilir.

Raymond değirmen sisteminde mikronize kalsit ve granül halde bulunan stearik asit ısıtma ve ergitme işlemine tabi tutulmadan beslenmektedir. Bu sistemde mikronize kalsit ve stearik asit

değirmene beslenmeden önce homojenizasyon için yatay mikserden geçerek bir karıştırmaya tabi tutulmaktadır. Raymond değirmenine beslenen asit ve kalsit yüksek hızda dönen çekiçler tarafından birbirine çarptırılarak kaplanmaktadır. Kaplanan malzeme fan yardımıyla filtrelerde toplanmakta ve kaplanmış kalsit elde edilmektedir (Şekil 10).

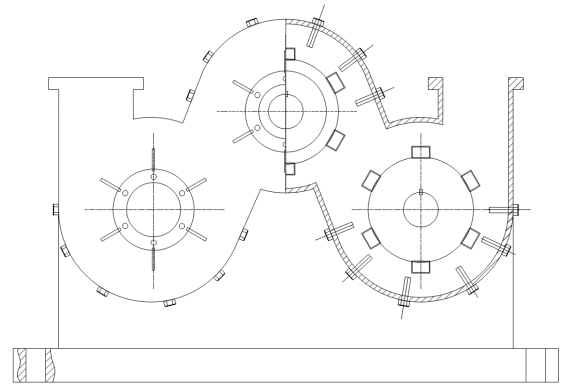
Bu sistemde mikronize kalsit ürünlerinin kaplanmasının en önemli avantajı tesisin basit ve yerli üretim seçeneğinin daha fazla bulunması gösterilebilmektedir. Ayrıca, ilk yatırım maliyeti pimli değirmen sistemine göre daha düşük seviyededir. Pimli değirmen sistemine göre daha basit yapıdadır ve değirmen öncesi asit ve kalsit ısıtma bulunmamaktadır. Raymond değirmende kaplama işleminin en önemli dezavantajı ise çekiç aşınması sayılabilmektedir.



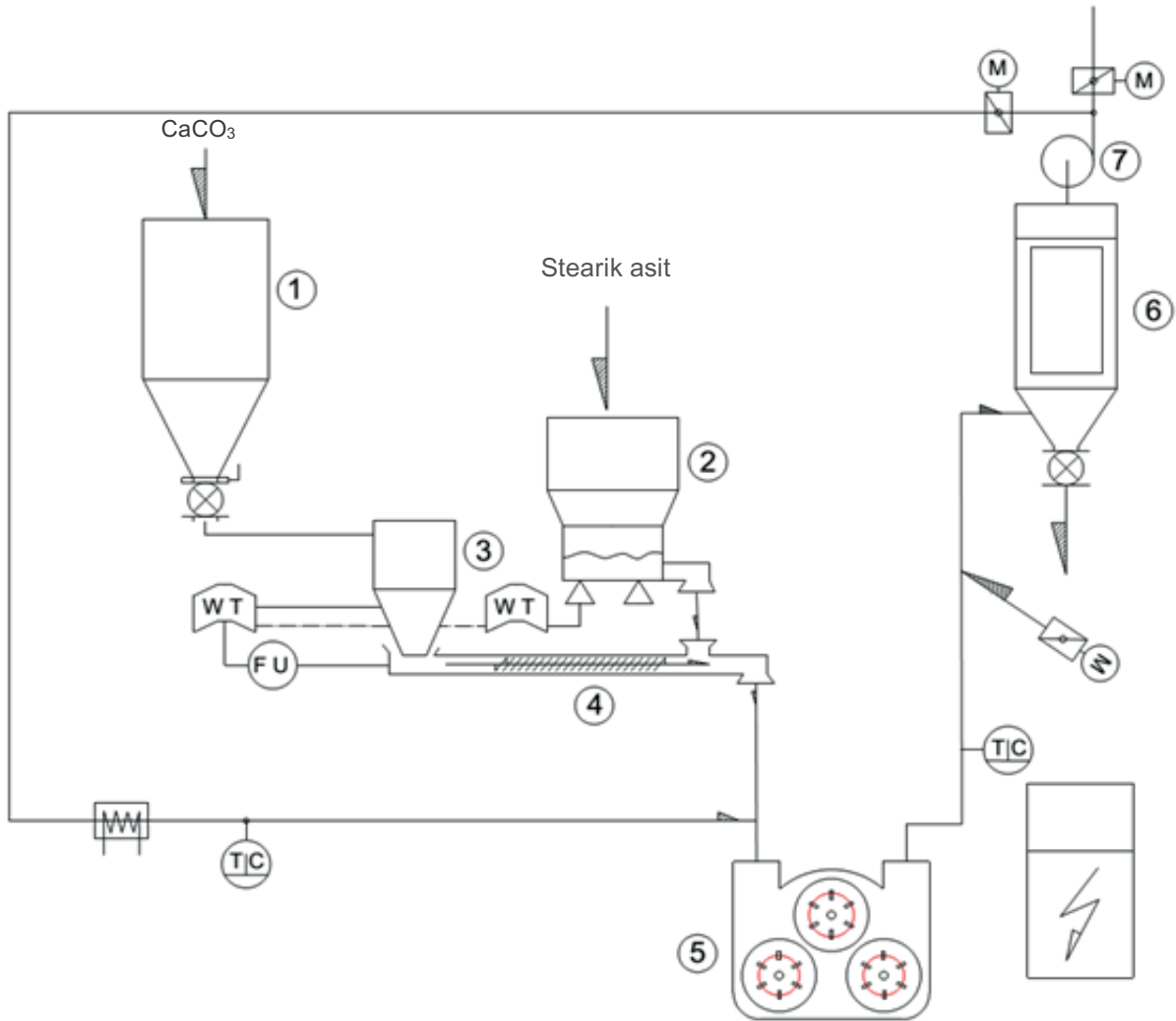
Şekil 10. Raymond değirmen kaplama sistemi (1=Mikronize kalsit besleme helezonu; 2=Stearik asit besleme helezonu; 3=Tartım mikseri; 4=Tartım mikseri çıkış helezonu; 5=Karıştırma mikseri; 6=Değirmen besleme helezonu; 7=Raymond değirmen; 8=Filtre; 9=Fan)

2.3. Rotor Değirmen ile Kaplama Sistemi

Bu sistemde yüzey kaplama işlemi, esas olarak üç adet rotora (merdane şeklinde) sahip bir değirmen vasıtasıyla tamamlanmaktadır (Şekil 11). Kuru toz kalsit ve kaplama kimyasalı aynı anda değirmene beslenmektedir. Kaplama işlemi, rotor, stator ve toz malzeme arasında yüksek hızda kesme, çarpışma ve sürtünme sonucu oluşan ısı ile tamamlanır. Bu sistemde değirmenle birlikte kalsit ve stearik asit tartım silosu ve değirmen sonrası kaplanmış ürünün filtre vasıtasıyla toplandığı basit bir devre tertibatı (daha az yardımcı donanım) bulunmaktadır (Şekil 12).



Şekil 11. Rotor değirmen (Cliricchina, 2019)



Şekil 12. Rotor değirmende kaplama sistemi (1=Mikronize kalsit besleme silosu; 2=Stearik asit besleme silosu; 3=Tartım silosu; 4= Değirmen besleme helezonu; 5=Rotor değirmen; 6=Değirmen besleme helezonu; 6= Filtre; 7=Fan) (Alpapowder, 2019)

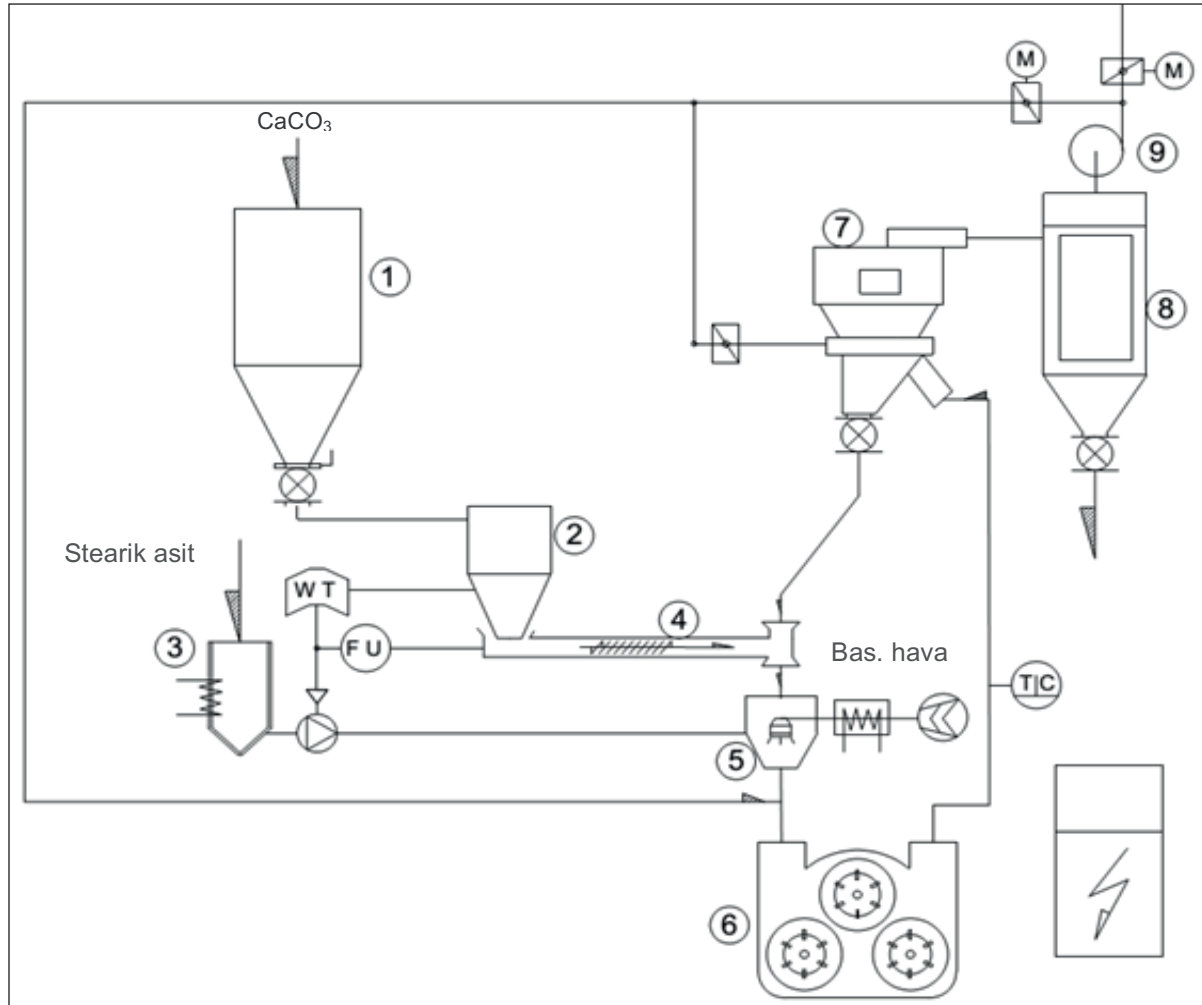
Bir diğer rotor değirmen ile yapılan kaplama sisteminde ise stearik asit ertme işleme tabi tutularak değirmene girmeden önce toz (kalsit) ile karıştırılıp beslenebilmektedir (Şekil 13). Bu sistemde ek olarak stearik asit tankda ertilerek kalsit tozuna püskürtülmektedir. Böylece kaplama verimliliği ve kaplama kalitesi artırılabilir. Ayrıca bu sisteme seperatör de eklenerek tekbiçim bir boyuta sahip kaplanmış kalsit ürünü elde edilebilmektedir. Rotor değirmen sisteminin pimli değirmen sistemine göre ilk yatırımı çok daha düşük seyretektir. eyretmektedi

Buna karşın, rotor değirmen kaplama sisteminin kaplanmış ürün kalitesi pimli değirmen kaplama sistemine göre daha düşük olsa da çoğu

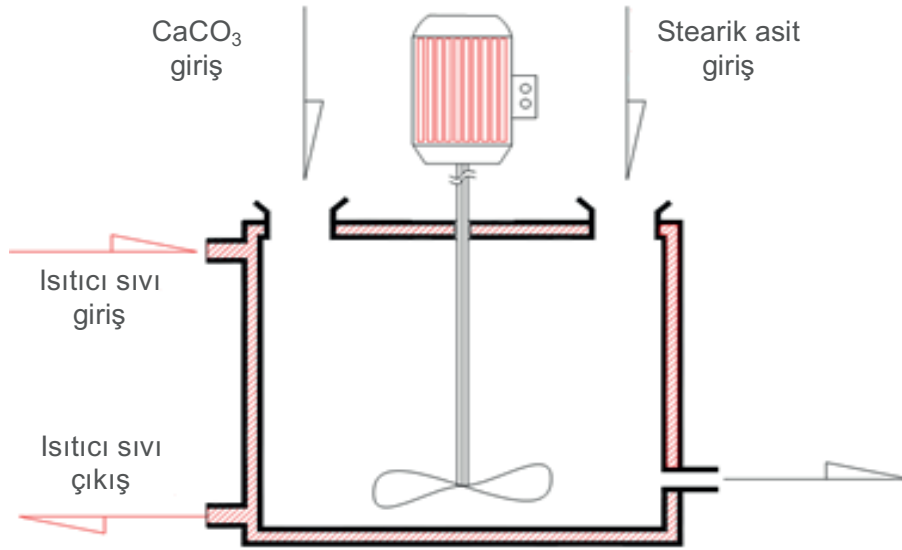
uygulamanın gereksinimlerini karşılayabilmekte olup, bu yüzden Çin'de çok popülerdir. Bunların yanı sıra, rotor değirmen kaplama sistemlerinin rotor ve astarlarında oluşan aşınma masrafları dezavantaj olarak da gösterilebilmektedir.

2.4. Karıştırmalı Kaplama Sistemi

Endüstriyel ölçekte mikronize kalsitin kaplanmasına yönelik uygulanan bir diğer sistemde ısıtmalı+karıştırmalı işlemdir. Bu sistemde kaplama işlemi hem ısıtma hem karıştırma yapan bir tank içerisinde gerçekleştirilmektedir (Şekil 14). Tank cidarında ısıtma ve tank içi sıcaklığın korunmasını sağlayan yağ ceketli bulunmaktadır.



Şekil 13. Rotor değirmende stearik asit ertme ile kaplama sistemi (1=Mikronize kalsit besleme silosu; 2=Tartım silosu; 3=Asit ertme tankı 4=Değirmen besleme helezonu; 5=Püskürtme haznesi; 6= Rotor değirmeni; 7=Seperatör; 8=Filtre; 9=Fan) (Alpapowder, 2019)



Şekil 14. Isıtılmalı+karıştırmalı kaplama makinesi şematik görünümü

Mikronize kalsit ve stearik asit (granül) tank içerisine birlikte besleme yapılmakta, karışım belirli sürelerde ve hızlarda karıştırılarak kaplama işlemine tabi tutulmaktadır. Karıştırma tankları alternatif hızlarda döndürülebilirken karıştırma düzenekleri (pervane, kanat, vb.) farklı yapıda imal edilebilmektedir. Bu sistemler genellikle kesikli olarak çalıştırılmaktadır. Bu sistemin en önemli dezavantajının kesikli çalışması ve kapasitesinin düşüklüğü gösterilirken, kompakt-basit yapıda olması, ilk yatırım-işletme maliyetinin düşüklüğü ve yerli üretiminin yapılabilmesi avantajları olarak kabul edilmektedir.

3. TARTIŞMA

Endüstriyel ölçekte pimli değirmen sistemi, raymond değirmen sistemi, rotor değirmen sistemi ve karıştırmalı kaplama sistemler ülkemizde üreticiler tarafından tercih edilen sistemlerdendir. Mikronize kaplanmış kalsit üreten bu firmalar söz konusu üretim sistemlerinden birini veya bir kaçını bünyesinde bulundurabilmektedirler.

Bu sistemlerden pimli değirmen sistemi en çok bilinen süreçlerden birisi olup özellikle kalsitin hassas ve yüksek verimle kaplanmasında etkin sonuçlar alınabilmektedir. Bunun yanı sıra kullanım ve işletim olarak işlem parametrelerine

duyarlı bir sistem olup özellikle mevsim koşullarına bağlı olarak stearik asidin ve mikronize kalsitin ısısının korunması önem arz etmektedir. Özellikle asit ergitme tankının ve kalsitin taşındığı hatlar (soğuk havalarda) ekstra ısıtılmakta olup bu da işletme maliyetini arttırmaktadır. Bununla birlikte, sistem devamlı çalıştırılmıyor (uç vardiya) ise hatlar içerisinde kalan ve tekrar kristalleşen stearik asit nihai ürüne karışmaktadır. Bu durum da ise seperatör kullanımı tercih edilebilmektedir. Pimli değirmen sistemi daha çok yurt dışı patentli (ithal) olarak tercih edilmekle birlikte yerli firmalar tarafından da üretilebilmektedir. Yurt dışı patentli sistem tercihinde değişmesi gereken parçaların da (özellikle pimler) yurt dışından temini söz konusu olabilmektedir. Sonuç olarak, diğer sistemlere göre ilk yatırım maliyeti üst seviye de seyretmektedir.

Raymond değirmen sistemi de ülkemizde yaygın olarak kullanılan sistemlerde birisi olup pimli değirmen sistemine göre daha basit yapıda, asit ergitme yapılmadan ve mikronize kalsiti ısıtmadan (ilave ısıtma gerekmeden) kaplama işlemi gerçekleştirilmektedir. İlk yatırım maliyeti açısından bakıldığında ise tamamıyla yerli üretimi yapılabilmekte ve daha uygun fiyatlara satın alınabilmektedir. Bunun yanı sıra raymond değirmen sisteminin kapasitesi (kullanılan

değirmen sayısı, filtre ve fanın gücüne bağlı olarak) işletme maliyetini yükseltmektedir.

Bir diğer işletme maliyeti ise çekiç aşınması sayılabilmektedir fakat pimli değirmende bulunan pimlere (genellikle karbon içerikli) kıyasla çekiç aşınması (genellikle mangan içerikli) daha az olabilmektedir.

Alternatif bir diğer kaplama sistemi olan rotor değirmen sistemi daha çok uzak doğu (özellikle Çin) firmaları tarafından geliştirilip kullanılmaktadır. Bunun en önemli nedenlerinden birisi de pimli değirmen sisteminin yatırım maliyetinin çok yüksek olması ve mikronize kalsit kaplama sürecinden üretilen ürünlerin karlılığının düşük olması gösterilebilmektedir. Öte yandan, bu kaplama sisteminden çıkan ürünlerin kalitesi çok iyi olmasada birçok sektörün ihtiyacını karşılayabilmektedir.

Karıştırmalı kaplama sistemi; bu süreçler arasında daha düşük yatırım maliyetine sahip bir sistem olup diğerlerine göre kesikli çalışmakta ve daha düşük kapasitelerde üretim yapan tesislere hitap etmektedir.

Sonuç olarak, üretici firmalar kapasite ve ilk yatırım maliyetlerini de düşünerek kaplanmış kalsit üretim tesislerini kurma ve/veya büyütme yoluna gitmektedirler. Bunların dışında kaplanmış kalsitin hangi sektörde kullanılacağı (tüketici isteği) özellikle dikkate alınmakta ve istenilen özelliklere göre üretim yöntemi ve işlem parametreleri ayarlanmaktadır. Mikronize kaplanmış kalsit ürününde olması istenen özellikler (CaCO_3 yüzdesi, beyazlık, tane boyut dağılımı yüzey alanı, aktivasyon oranı, kaplama oranı vb.) firmalar tarafından üretim öncesinde-sırasında-sonrasında ar-ge laboratuvarlarında kontrol edilmekte ve bu özelliklerin geliştirilmesi için bazı proje ve çalışmalar yürütülebilmektedir.

Öte yandan, mikronize kaplanmış kalsit sektöründe gerçekleştirilen testler, kalite kontrol süreçleri ve yapılan çalışmalar Bölüm II'de detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ülkemizde ve dünyada kalsit birçok sanayi sektöründe dolgu minerali olarak kullanılmakta olup, kullanıldığı alana göre granül, mikronize ve mikronize+kaplanmış olarak tercih edilmektedir. Ocak çıkışı itibariyle fiyatı çok düşük seyreden kalsitin mikronize üründe ve özellikle mikronize+kaplanmış üründe katma değeri giderek artmaktadır. Kplama işlemi kalsitin yüzeyinin bir kaplama kimyasalı (stearik asit vb.) yardımıyla modifiye edilmesi metoduna dayanmakta olup, endüstriyel ölçekte farklı kaplama sistemleri geliştirilmiştir. Pimli değirmen sistemi, raymond değirmen sistemi, rotor değirmen sistemi ve karıştırmalı kaplama sistemi gibi kaplama teknolojilerinin biri veya birkaçı ithal ya da yerli üretim olarak tesislerde kullanılmaktadır.

Plastik sektörü başta olmak üzere birçok sanayi dalında kalsit aktif olarak kullanılmakta ve bu sektörlere mikronize+kaplanmış kalsit tedarik eden fabrikalar rekabet nedeniyle kaliteli ve yüksek kapasiteli ürünleri elde etmek için yoğun çaba içerisinde bulunmaktadırlar. Bu tesislerde mikronize+kaplanmış kalsitin tüketileceği sektöre ve ihtiyaca göre üretimler yapılmakta bunun yanı sıra makine ve donanımlar en iyi şekilde kullanılmaktadır.

Bu rekabet koşulları altında kaliteli ve tekbiçim kaplanmış mikronize kalsitin üretilmesi ve sürecin iyileştirilerek işletme maliyetinin azaltılması için ar-ge faaliyetlerinin hem laboratuvar hem de endüstriyel ölçekte artarak yürütülmesi önem arz etmektedir. Bu kapsamda; üniversite-sanayi işbirliğinin kuvvetlendirilerek daha fazla araştırmanın yapılmasının faydalı olacağı düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Yazar, bu makaleye bilgi birikimi ve tecrübesiyle önemli değerlendirme ve önerilerde bulunan Anadolu Mikronize Şirketi Fabrika Müdürü Oğuz KALKAN, Micron'S Şirketi Proje ve Yatırımlar Müdürü Mustafa ELER ve Nimak/Pronimak Şirket

Müdürü Mustafa AVŞAR'a, tesis örneklerinin çizilmesinde katkı sağlayan Makine Mühendisi Erhan UZUNKOL'a teşekkürlerini sunar.

KAYNAKLAR

- Alpapowder, 2019. Kaplama sistemleri. www.alpapowder.com/product/continuous-coatingprocess/ (Erişim Tarihi: 12.03.2019).
- Cao, Z., Daly, M., Clemence, L., Geever, L. M., Major, I., Higginbotham, C. L. ve Devine, D. M., 2016. Chemical Surface Modification of Calcium Carbonate Particles with Stearic Acid Using Different Treating Methods. *Applied Surface Science*, 378, 320-329.
- Clirikchina, 2019. Rotor değirmen. www.clirikchina.com/products/Auxiliary_Equipment/Powder-Surface-Coating-Machine.html (Erişim Tarihi: 12.03.2019).
- Çayırılı, S., 2015. Kalsit ve Teknolojisi Dersi Ders Notu. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Yayınlanmamış.
- Çayırılı, S., 2017. "Kalsitin Karıştırmalı Bilyalı Değirmende Kuru Mikronize Öğütülmesinde Bazı İşlem Parametrelerinin Etkisinin Araştırılması. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 6, 166-173.
- Ding, H., Lu, S., Deng, Y. ve Du, C. X., 2007. Mechano-activated Surface Modification of Calcium Carbonate in Wet Stirred Mill and its Properties. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17, 1100–1104.
- Ding, H., Lu, S. ve Du, G., 2011. Surface Modification of Wollastonite by the Mechano-Activated Method and its Properties. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 18 (1), 83-88.
- Egeaymakina, 2019. Raymond değirmen.
- Elshereksi, N. W., Ghazali, M., Muchtar, A. ve Azhari, C. H., 2017. Review of Titanate Coupling Agents and their Application for Dental Composite Fabrication. *Dental Materials Journal*, 36(5), 539-552.
- Fekete, E., Pukánszky, B., Tóth, A. ve Bertóti, I., 1990. Surface Modification and Characterization of Particulate Mineral Fillers. *J. Colloid Interface Sci.*, 135, 200–208.
- Hosakawa Alpine, 2006. Handbook Powder and Particle Processing. Germany, 182-185.
- Jeong, S., Yang, Y., Chae Y. ve Kim, B., 2019. Characteristics of the Treated Ground Calcium Carbonate Powder with Stearic Acid Using the Dry Process Coating System. *Materials Transactions*, 50(2), 409-414.
- Kiss, A., Fekete, E. ve Pukánszky, B., 2007. Aggregation of CaCO₃ Particles in PP Composites: Effect of Surface Coating. *Compos. Sci. Technol.*, 67, 1574–1583.
- Li, Y., Zhao, Z-f., Lau, Y-T.R., Lin, Y. ve Chan, C-m., 2010. Preparation and Characterization of Coverage-controlled CaCO₃ Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.*, 345, 168–173.
- Lin, Y., Chen, H., Chan, C. M. ve Wu, J., 2011. Effects of Coating Amount and Particle Concentration on the Impact Toughness of Polypropylene/CaCO₃ Nanocomposites. *Eur. Polym. J.*, 47, 294–304.
- Mertlermakina, 2019. Pimli değirmen. www.ertlermakina.com/kategori/8/pimli-degirmenler (Erişim Tarihi: 13.03.2019).
- Mikrokal, 2019, Kalsit kullanım alanları. <http://www.mikrokal.com.tr/kullanim-alanlari.php> (Erişim Tarihi: 20.03.2019).
- Mihajlović, S., Sekulic, Z., Daković, A., Vucinic, D., Jovanović, V. ve Stojanović, J., 2009. Surface Properties of Natural Calcite Filler Treated with Stearic Acid. *Ceramics – Silikáty* 53 (4) 268-275.
- Mihajlović, S., Vucinic, D., Sekulic, Z., Milicevic, S. ve Kolonja, B. M. 2013. Mechanism of Stearic Acid Adsorption to Calcite. *Powder Technology*, 245, 208-216.
- Mikrokal Kalsit San. Ltd. Şti. 2012. Düşük Enerjili Yüksek Kapasiteli Kalsit Kaplama Prosesi Geliştirme. Kuruluş Proje No: 3100352, TÜBİTAK.
- Mishra, S., Shimpi, N. G. ve Mali, A. D., 2011. Influence of Stearic Acid Treated nano-CaCO₃ on the Properties of Silicone Nanocomposites. *J. Polym. Res.*, 18, 1715–1724.
- Osman, M., Atallah, A. ve Suter, U. W., 2004. Influence of Excessive Filler Coating on the Tensile Properties of LDPE–Calcium Carbonate Composites. *Polymer*, 45, 1177–1183.
- Özen, İ. ve Şimşek, S., 2015. Vital importance of Moisture Level in All Stages of Processing from Calcium Carbonate Coating through Polyethylene/

Calcium Carbonate Compounding to Film Generation. *Powder Technol.*, 270, 320–328.

Uçurum, M., 2014. Kaplı Kalsit Üretimi Ve Ürün Özellikleri. *MT Bilimsel Yer Altı Kaynakları Dergisi*, 3(6), 1-10.

Uçurum, M., Toraman, Ö. Y. ve Çayırılı, S., 2015. Dolgu Minerali Kalsitin Yüzey Modifikasyonunda Kullanılan Pimli Değirmen ve Prosesi. *V. Maden Makinaları Sempozyumu*, 8-13, Eskişehir, Türkiye.

Wang, C., Sheng, Y., Zhao, X., Pan, Y., Bala, H. ve Wang, Z., 2006. Synthesis of Hydrophobic CaCO₃ Nanoparticles. *Mater. Lett.*, 60, 854–857.

Wang, C., Piao, C., Zhai, X., Hickman, F. N. ve Li, J., 2010. Synthesis and Characterization of Hydrophobic Calcium Carbonate Particles Via

a dodecanoic Acid Inducing Process. *Powder Technology*, 198, 131–134.

Wu, W. ve Lu S. C., 2003. Mechano-Chemical Surface Modification of Calcium Carbonate Particles by Polymer Grafting. *Powder Technol.* 137, 41–48.

Xanthos, M., 2010. *Functional Fillers for Plastics*, 2nd update, Wiley-VCH.Weinheim.

Yener, L., 2015. Kalsit (Agregal, Mikrokal, Nanokal) Katkılı Malzemelerin Kullanımı Farklı Sektörlerde Yaygınlaşarak Hızla Artıyor. *Sektörden Haberler Bülteni*, 40-54.

Yoğurtcuoğlu, E., 2010. Karıştırmalı Bilyeli Değirmende Kalsitin Yüzey Modifikasyonu Ve Ürün Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye.



Derleme / Review

KALSİTİN YÜZEY MODİFİKASYONU: BÖLÜM II. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ VE KALİTE KONTROL SÜREÇLERİ

SURFACE MODIFICATION OF CALCITE: PART II. CHARACTERIZATION METHODS AND QUALITY CONTROL PROCESSES

Serkan Çayırılı^{a,*}

^a Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Niğde, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 21 Mayıs / May 2019

Kabul Tarihi / Accepted : 11 Aralık / December 2019

Anahtar Sözcükler:

Kaplanmış kalsit,
Karakterizasyon,
Analiz yöntemleri.

Keywords:

Coated calcite,
Characterization,
Analysis methods.

ÖZ

Kalsitin dolgu malzemesi olarak kullanıldığı sektörlerde yapıya uyumluluk ve kazandırdığı avantajlar açısından yüzeyinin modifiye edilmiş (kaplanmış) olması istenmektedir. Hem laboratuvar çalışmalarında hem de endüstriyel ölçekte mikronize kaplanmış kalsit üretimi öncesinde, sırasında ve sonrasında cevheri karakterize etmek için birçok yöntem ve süreç uygulanabilmektedir. Kullanılan bu yöntem ve analizler oldukça faydalı bilgiler sunarken kalsitin kullanım yerinin teknolojik gereksinimine uygun sürecin seçimine, mevcut sürecin sağlıklı bir şekilde kontrolüne ve ar-ge çalışmalarının gerçekleştirilmesine olanak sağlamaktadır. Mikronize kalsitin yüzey modifikasyon mekanizması, kullanılan sistemler ve donanımlar Bölüm I'de aktarılırken, karakterizasyon yöntemleri, kalite kontrol süreçleri ve yapılan çalışmalar bu derleme kapsamında sunulmuştur.

ABSTRACT

In the sectors where calcite is used as filling material, it is desirable to have the surface modified (coated) in terms of compatibility with the structure and its advantages. Many methods and processes can be applied to characterize the ore both in laboratory scale and industrial scale before and after industrial micronized calcite production. These methods and analyzes provide useful knowledge. In addition, they allow the selection of the process appropriate to the technological requirement of usage of calcite, the proper control of the existing process and the realization of R & D studies. Surface modification mechanism of micronized calcite, processes and equipment used are explained in Part I, characterization methods, quality control processes and some of the previous studies are presented in this review.

* Sorumlu yazar / Corresponding author : scayirli@ohu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-3348-6601>

GİRİŞ

Sanayinin birçok alanında dolgu malzemesi olarak kullanılan mikronize kalsitin hidrofilik yapısı, düşük yüzey enerjisi, kolay dağılım karakteri, yüksek homojenizasyon, mukavemet artışı, kimyasal dayanım, organik ortamlara uyumluluk, daha parlak ve düzgün yüzey, daha az kalıp aşınması, makine verimliliklerinde artış gibi avantajlar sağlaması nedeniyle bir yağ asidi ile (genellikle stearik asit) kaplanması yoluna gidilmektedir. Kalsit tesislerinde elde edilen mikronize ürünlerin katma değerinin yükseltilmesi ve özellikle plastik gibi bazı sanayi kollarında kullanılabilmesi için hidrofil (su sever) yüzey yapısının hidrofob (su sevmez) hale getirilmesi zorunluluk arz etmektedir (Uçurum vd, 2015). Polimerler (organik) ile inorganik olan kalsit mineralinin (doğal) yüzey gerilim ve polarite farkı nedeniyle, özellikle plastik veya kompozit üretim sürecinde önemli sorunlar oluşmakta, son ürünlerde topaklanmalar ve buna bağlı olarak kırılabilirliği artırıcı zayıflık noktaları oluşmaktadır. Buna karşın yüzeyi kaplanmış kalsitin kullanılmasıyla son üründe daha iyi mekanik özellik değerleri elde edilmekte, düşük yüzey enerjisi oluşmakta, kolay dağılılabilen, akıcılığı artırılmış ve daha parlak düzgün yüzey oluşumları elde edilebilmektedir (Toraman vd, 2017).

Kalsit ürünleri içinde önemli bir yer tutan ve mikronize kalsit üreten fabrikalar için anahtar ünitelerden biri olan kalsit kaplama, ülkemizde yaygın olarak iki sistemle gerçekleştirilmektedir. Bunlardan biri raymond değirmen sistemi diğeri ise pimli değirmen sistemidir (Uçurum, 2014). Bunların dışında da nadiren kesikli sistemler kullanılmakta, farklı ülkelerde ise geliştirilmiş kaplama sistemleri (rotor değirmen sistemi vb.) ile kaplanmış kalsit üretilmektedir.

Mikronize kalsitin kaliteli ve ihtiyaca göre kaplanması süreç olarak önemli parametreler içerirse de, ürün özelliklerinin ortaya konması, geliştirilmesi ve kalite kontrolünün yapılması da önem arz etmektedir. Kaynaklarda birçok araştırmacı tarafından farklı testler kullanılarak kaplanmış kalsitin ürün özelliklerinin karakterize edildiği birçok çalışma yapılmıştır. Bu testlerin

bazıları ve/veya basitleştirilmiş halleri fabrikaların ar-ge laboratuvarlarında kalite kontrol sürecinde de (hammaddeden başlayarak son ürüne kadar) gerçekleştirilmektedir.

Bu çalışmada, mikronize kaplanmış kalsit üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon yöntemleri ile kalite kontrol süreçleri hakkında bilgiler sunulmuş, bu konuda ar-ge çalışmaları yürüten firmalara ve araştırmacılara fayda sağlayacak bilgilerin aktarılması amaçlanmıştır.

1. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ VE KALİTE KONTROL SÜREÇLERİ

Kaplanmış kalsit üretiminde, mikronize kalsit yüzeyi bir kaplama ajanı kullanılarak (genellikle stearik asit) hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya dönüştürülmektedir. Kalsitin kaplanmasından önce (hammadde aşamasında) ve sonra karakterize edebilmek ve satışa sunmadan kontrolünün yapılması için birçok test gerçekleştirilmektedir. Bu testler arasında kimyasal analiz, tane boyutu analizi, yüzey alanı analizi, renk analizi, aktivasyon oranı, kaplama oranı, yığın ve gerçek yoğunluk analizi ve yağ emme analizi hem akademik çalışmalarda hem de kalite kontrol süreçlerinde, SEM analizi (Taramalı Elektron Mikroskobu), FTIR analizi (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), XPS analizi (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi), TGA analizi (Termogravimetrik Analiz), temas açısı ölçümü gibi analizler ise akademik ve ar-ge çalışmalarında yer almaktadır.

1.1. Kimyasal Analiz

Kalsit sektöründe en çok kullanılan kimyasal analiz yöntemi X-Işınları Floresans (XRF) spektroskopisidir. Bu metot bir malzemenin kalitatif ve kantitatif analizini belirleme imkânı sağlar. Genellikle mikronize kalsit öğütme yapan tesislerde en çok pelet veya eritiş yöntemleriyle numunenin elementel konsantrasyonu belirlenmektedir. İlk yatırım olarak pahalı olan bu analiz cihazları, yüksek kapasiteli kalsit ve kalsitten farklı endüstriyel hammadde

(talk, barit vb.) üretimi yapılan tesislerde bulundurulmaktadır. Kalsitin kullanıldığı sektörler tarafından teknolojik gereksinimlerine bağlı olarak belirli kalsiyum karbonat oranına sahip ürünler talep edilmektedir. %98 CaCO₃ oranına sahip kalsit ürünler iyi kalitede, %99 üstü orana sahip olanlar çok yüksek saflık sınıfına dahil edilmektedirler. Bunun yanı sıra içerisinde MgO, SiO₂ ve Fe₂O₃ gibi safsızlığı bozan bileşenlerle karşılaşmaktadır. Özellikle kalsit yapısında bulunan Fe₂O₃ gibi bileşenlerin varlığı ve oranı kalsitin rengini etkilemektedir. Boya, cam ve kağıt gibi sektörlerde kullanılmak istenen kalsitin demir içeriği önem arz etmektedir. Bu gerekçelerle kalsitin kimyasal analizi hammadden başlayarak kontrol edilmekte ve teknolojik gereksinime göre kullanıma sunulmaktadır.

1.2. Tane Boyutu Analizi

Mikronize kaplanmış kalsit ürünlerine en çok uygulanan tane boyutu analizi metodu lazer kırınım yöntemidir. Lazer kırınım yöntemiyle tane boyutunun ve dağılımının hesaplanması için Fraunhofer ve Mie kuramı olmak üzere iki farklı optik kuram bulunmaktadır. Günümüzde mikronize kalsit ürünlerinin tane boyu analizleri Mie kuramı esas alınarak yapılmaktadır. Bu kuramda ölçülecek malzemenin (kalsit) ve ortamın indislerinin ve ışın emme katsayısı değerlendirilmeye alındığı için daha sağlıklı ölçümler yapılabilmektedir. Farklı marka ve özelliklerde kuru ve yaş ölçüm yapabilen cihazlar kullanılmakta olup hemen hemen bütün kalsit firmaları bu cihazların tümünü laboratuvarlarında bulundurmaktadırlar (Şekil 1). Her firma laboratuvarlarında kendi tecrübe ve satış portföylerine göre ölçüm tekniklerini bu cihazlarda geliştirerek tane boyu analizlerini gerçekleştirmektedir. Söz konusu kalsit tesislerinde d₅₀: 1-100 µm ve mikron altı boyutundaki mikronize ürünlerin (kaplanmış veya kaplanmamış) ölçümleri sıklıkla yapılmaktadır. Ayrıca ürünler dışında, sistemde bulunan akış kollarından geçen malzemelerin de tane boyu ölçümleri gerçekleştirilerek sistemin denge durumu kontrol altında tutulmaktadır.



Şekil 1. Farklı marka ve modelde tane boyutu analiz cihazları, (Malvernpanalytical, 2019; Symatec, 2019)

Kaplanmış mikronize kalsit ürünleri genellikle d₅₀: 1-20 µm ve mikron altı boyutlarında satışa sunulmaktadır. Söz konusu ürünlerin tane boyutu analizleri eğer yaş ölçüm yöntemine tabi tutularak gerçekleştirilecek ise hidrofobik yapıda oldukları için yüzey geriliminin düşürülmesi amacı ile bazı yüzey aktif maddelerin kullanılmasına ihtiyaç duyulur. Böylelikle sulu ortamda iyi dağılırlar ve ölçümleri gerçekleştirilebilir. Kuru ölçüm yönteminde ise kaplanmış kalsitin hiçbir ön işleme tabi tutulmadan doğrudan ölçümü gerçekleştirilmektedir. Tesislerde kullanılan kaplanmış kalsit ürünleri bir havalı sınıflandırıcı ürünü oldukları için dar tane boyutundadırlar ve d₁₀, d₅₀, d₉₇ ve d₁₀₀ değerleri tüketici için önem arz etmektedir. Ayrıca iri tanelerin varlığı (kaçak olarak nitelendirilen) tane dağılımını bozan faktörler arasında değerlendirilmekte ve söz konusu ölçümlerle tespit edilmektedir.

1.3. Yüzey Alanı Analizi

Kırma ve öğütme gibi boyut küçültme işlemleri sonucunda elde edilen bir ürünün belli ağırlığı ve hacmindeki yüzey miktarı yüzey alanı olarak ifade edilir (cm^2/g , m^2/kg , m^2/g , m^2/cm^3). Mikronize öğütme yapan tesislerde ürünün tane boyutu ile birlikte yüzey alanı da tespit edilmektedir. Bunun dışında ürünün kullanıldığı sektörlerde de yüzey alanı özellikleri bilinmek istenmektedir. Özellikle, boya sektöründe kullanılan mikronize kaplanmış kalsitin yüzey alanının bilinmesi önem arz etmektedir ve bu firmalar üretici firmadan bu değerleri talep etmektedirler. Öte yandan, aynı tane dağılımdaki kaplanmış kalsit ile kaplanmamış olanı arasında yüzey alanı farkı oluşmaktadır. Kaplanmış kalsitin yüzeyinde adsorblanmış asidin varlığı toplam yüzey alanını artırmaktadır.

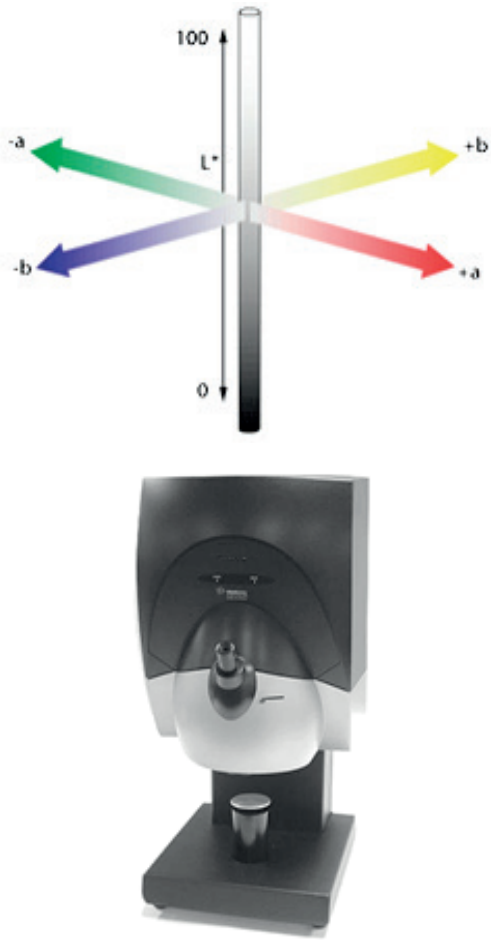
Malzeme boyutu küçüldükçe toplam yüzey alanında artış görülmekte ve yüzey alanı değerleri çoğu tane boyutu cihazında belirli bir hesaplama elde edilmektedir. Buna karşın, BET (Brunauer-Emmett-Teller) cihazı kullanılarak yapılan yüzey alanı ölçüm yöntemi (gaz adsorblama tekniğine dayanan) daha doğru sonuç verirken, gözenek boyutu ve dağılımı hakkında da sayısal sonuçlar göstermektedir (Şekil 2). Dihayati vd. (2007) yaptıkları çalışmada kalsiyum karbonat nanopartiküllerinin stearik asitle kaplanmasında, asit miktarı arttıkça yüzey alanının arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca ticari uygulamalarda kaplanmış kalsit kullanımı için yeterli yüzey alanına %3 stearik asit kullanımıyla ulaşılabileceğini öne sürmüşlerdir. Uçurum vd. (2016) endüstriyel ölçekte yaptıkları çalışmada mikronize kalsitin (kaplanmadan önce) yüzey alanı (BET cihazı ile) değerini $5,67 \text{ m}^2/\text{g}$ ölçmüş olup, pimli değirmende stearik asit ile kaplanmasından sonra yüzey alanı değerinin $7,26 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a yükseldiğini gözlemlemişlerdir. Buna ilaveten, mikronize kalsitin gözenek hacmi ve gözenek çapı $0,027 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve $0,83 \text{ nm}$ bulunurken, kaplanmış kalsit için değerler sırasıyla $0,019 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve $1,44 \text{ nm}$ olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, yüzey modifikasyonunun gözenek hacmini düşürürken, gözenek çapını arttırdığı tespit edilmiştir.



Şekil 2. Yüzey alanı ölçüm cihazı (Quantachrome, 2019)

1.4. Renk Analizi

Günümüzde hemen hemen tüm modern renk ölçümü, renk spesifikasyonu, CIE (Uluslararası Aydınlatma Komisyonu) sistemine dayanmaktadır. Renk ölçümünde, ışık kaynağı, gözlemci ve yüzey daima göz önünde tutulmalıdır. CIELAB koordinat sisteminde rengin tanımı L^* , a^* ve b^* şeklindeki üç koordinatı bulunan bir düzlemle yapılmıştır. Bu parametrelerdeki "*" işareti, daha önce geliştirilmiş farklı renk sistemlerindeki benzer formüllerden CIE formüllerini ayırt edebilmek için kullanılmaktadır (Yeşil, 2010). CIELAB renk sisteminde; renklerdeki farklılıklar ve bunların yerleri L^* , a^* , b^* renk koordinatlarına göre tespit edilmektedir. Burada, L^* siyah-beyaz (siyah için $L^*=0$, beyaz için $L^*=100$) ekseninde, a^* kırmızı-yeşil (pozitif değeri kırmızı, negatif değeri yeşil) ekseninde, b^* ise sarı-mavi (pozitif değeri sarı, negatif değeri mavi) ekseninde yer almaktadır (Oliver vd, 1992; McGuire, 1992). CIELAB koordinat sistemi ve kalsit sektöründe en çok tercih edilen renk tayini cihazı Şekil 3'de gösterilmiştir. Bunlarla birlikte, ışıklılık veya reflektans olarak da adlandırılabilen parlaklık değeri de (R_y) beyazlık ölçüm sonuçlarından elde edilebilmektedir (Uçurum, 2014).



Şekil 3. CIELAB renk koordinat sistemi ve renk tayini cihazı (Datacolor, 2019)

Gerek mikronize kalsitte gerekse kaplanmış kalsitte en önemli kalite parametrelerinin başında beyazlık derecesi gelmektedir. Genel olarak kalsit kaplanmasından sonra beyazlık değerlerinde kısmen düşmeler meydana gelmektedir. Bu durum kaplama süreçlerinin kaçınılmaz bir sonucudur. Meydana gelen renk değişikliğinin daha somut ve bilimsel hale getirilebilmesi için renk bilimcileri tarafından kullanılan "Toplam Renk Değişimi, ΔE " değerinin mikronize kalsit sektöründe de kullanılması ürün özelliklerinin ortaya konmasında yararlı bir parametre olmaktadır. Bu değer hesaplanmasına ait formül Eşitlik 1'de verilmiştir (Lakatos vd, 2005; Toraman vd, 2016).

$$\Delta E: [(L^f - L^i)^2 + (a^f - a^i)^2 + (b^f - b^i)^2]^{1/2} \quad (1)$$

Burada, formül parametreleri mikronize ve kaplanmış kalsit için yorumlanırsa;

ΔE : Toplam Renk Değişimi

L^i : Mikronize kalsit numunesinin değeri

L^f : Kaplanmış kalsit numunesinin değeri

a^i : Mikronize kalsit numunesinin değeri

a^f : Kaplanmış kalsit numunesinin değeri

b^i : Mikronize kalsit numunesinin değeri

b^f : Kaplanmış kalsit numunesinin değeri olarak tanımlanır.

Örneğin kaplanmamış ve kaplanmış kalsit renk parametreleri (L^* - a^* - b^*) sırası ile 98,70-0,03-1,06 ve 97,90-0,05-1,15 olan bir ürünün toplam renk farkı $\Delta E=0,81$ olarak bulunur. Bu değer 1'in altında olması, "çok küçük değişikliğin" olduğu anlamını taşımaktadır (Özcan, 2008). Renk ölçüm parametre değerleri kullanılarak elde edilen renk farklılıklarının ΔL^* , Δa^* ve Δb^* şeklinde üç bileşene ayrılmasına rağmen, ΔL^* değeri daha önemli bir yer tutmakta olup bu değer pozitif olması numunenin referans numuneden daha açık olduğunu, negatif olması ise daha koyu olduğunu göstermektedir (Yeşil, 2010). Bununla birlikte kaplanmış kalsit için L^* den sonra en önemli renk parametresi olan b^* 'nin ise yükselmesi kaplanmış kalsitte sarılık değerinde artış olduğunu bir göstergesidir. a^* değerindeki artış ise söz konusu üründe yeşilden kırmızıya geçiş olduğunu simgelemektedir (Uçurum, 2014). Bu bilgilere ek olarak; renk tayini cihazları L , a , b değerleri dışında diğer sistemlerde ve standartlarda (Hunter Lab., ISO vb.) kabul görmüş bazı değerleri (R_y , R_{457} , E_{313} , $DIN 6167$) de hesaplamaktadır. Özellikle sektörde renk faktörünün önemli olduğu kullanımlarda ve mikronize boyutlar göz önünde bulundurulduğunda kaplanmış kalsitin R_y : 96 ve üstü, L : 98 ve üstü $a < 0,10$ ve $b < 0,10$ olması istenmektedir. Kalsitin kullanıldığı tüketim alanının teknolojik gereksinimine göre bu değerler farklılaşabilmektedir.

1.5. Aktivasyon Oranı

Kaplanmış mikronize kalsitin ne kadar kaplandığını yani hidrofobik yapının bir ölçüsü olarak sayısal değerle ifade etmek için aktivasyon oranı olarak adlandırılan standardı olmayan bir test yapılmaktadır. Kalsit firmalarında bu test bardak testi olarak da adlandırılmaktadır. Belirli bir miktar kalsitin yarısına kadar su dolu behere ya da bardağa atılıp hızlı ve sert bir şekilde bir süre çalkalanmasıyla yapılan testtir. Bu işlem sonucunda kaplanmış kalsitin bardak ya da beher de çökme durumu başka bir değişle suyun bulanıklık durumu gözlemlenerek fikir edinilmektedir. Bilimsel alanda ise aktivasyon testi ya da yüzdürme testide olarak bilinen bir işlemle gerçekleştirilmektedir (Sheng vd, 2004). Bu test, 3-5 g kalsitin 250-300 cc (beher) suda mekanik bir karıştırma cihazı yardımıyla yüksek hızda belirli bir süre karıştırılması ile yapılmakta olup, deney sonucunda yüzen ve batan kısımların birbirinden ayrılarak tartılması esasına dayanmaktadır (Toraman vd, 2017). Kalsitin ve modifiye kalsitin suda dağılılırlıklarının irdelendiği aktivasyon testi Şekil 4'de resmedilmiştir.



Şekil 4. Suya bırakılan kaplanmamış (solda) ve kaplanmış (sağda) mikronize kalsitin davranışı

Bu testte aktivasyon oranı aşağıda verildiği şekilde hesaplanmaktadır;

$$AO (\%) = [Mp / (Mp + Mt)] * 100$$

Burada, Mp: Yüzen ürün miktarı (gr) ; Mt: Batan ürün miktarı (gr)

Bu test kalsit sektöründe önemli olup sayısallaştırılması kalsitin stearik asitle ne kadar kaplandığı hakkında bilgi vermektedir. Bu değer %100'e ne kadar yakınsa o kadar iyi kaplandığını göstermektedir. Genellikle tesislerden elde edilen ürünlerin aktivasyon oranı %99 üstü değerlerde elde edilmektedir.

Bu test ayrıca literatür de birçok araştırmacı tarafından çalışmalarında kullanılmış ve sonuçlara katkı sağlamıştır. Wu ve Lu (2003) tarafından karıştırmalı değirmende kalsiyum karbonatın polimer aşılama (grafting) tekniği ile yüzey modifikasyonu kuru olarak gerçekleştirilmiştir. Kimyasal reaktif olarak benzen (C₆H₆), styren (C₆H₅C₂H₃) ve benzil peroksit (C₁₄H₁₀O₄) kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, aktivasyon oranının öğütme zamanına, kimyasal dozajına, süreye ve sıcaklığa göre nasıl değiştiği gözlemlenmiştir. Ding vd. (2007) kalsiyum karbonatın sodyum stearat ile yüzey modifikasyonunda yüzeylerin hidrofobiklik özellikleri hakkında aktivasyon oranını kullanarak değerlendirmede bulunmuşlardır. Yoğurtcuoğlu (2010) ise yaptığı tez çalışmasında kalsitin sodyum oleat ve stearik asit ile yüzey modifikasyonunu test etmiştir. Çalışmada kullanılan parametrelerin etkileri aktivasyon oranı ile belirlenmiştir.

1.6. Kaplama Oranı

Kaplama oranı analizi mikronize kalsit tesislerinde belirli periyotlarda kaplanmış kalsit ürünleri için kalite kontrol amaçlı yapılan bir testtir. Tesislerde kaplama veriminin artırılması için tane boyutu küçüldükçe (yüzey alanı büyüdükçe) ton başına kullanılan stearik asit miktarı artırılabilir. Yüzeyi stearik asit kaplanmış mikronize kalsit ürünlerinin kaplama oranı sıcaklık karşısında kütle kaybına dayalı olarak hesaplanmaktadır. Bu test basit olarak kaplanmış kalsitin nemi alındıktan sonra seramik krozelere kullanılarak kül fırınında 400°C (stearik asidin ortalama buharlaşma ısısı 383°C) bekletilmesiyle gerçekleştirilmektedir (Şekil 5). Kaplama oranının hesaplanmasına ait formül Eşitlik 2'de verilmiştir.

Kaplama oranı: $[(\text{Toplam kütle kaybı}/\text{Numune miktarı})] \times 100$ (2)

Elde edilen sonuçlar kaplamada kullanılan ton başına stearik asit baz alınarak değerlendirilmektedir. Örneğin; 6 kg/ton stearik asit kullanılarak kaplanmış bir mikronize kalsit ürünün, kaplama oranının % 0,6 civarında çıkması beklenir. Bu test TGA (Termogravimetrik analiz) analizinin tesis ölçeğinde basitleştirilmiş bir versiyonu olarak değerlendirilebilmektedir (Uçurum, 2014; Toraman vd, 2017). Mikronize kalsit kaplama yapılan tesislerde bu test yöntemi aktif olarak kullanılmakta, kaplama oranının ölçülmesiyle birlikte kaplama işleminde açığa çıkan serbest asit miktarı da (istenmeyen) ortaya çıkmaktadır. Serbest asit miktarı çoğu sektörde tüketici tarafından istenmemekte ve kaplamanın başarılı bir şekilde yapılmadığının da göstergesini ortaya çıkartmaktadır.



Şekil 5. Kül fırını

1.7. Yığın ve Gerçek Yoğunluk Analizi

Cevher hazırlama tesislerinde malzemelerin stoklanmasında, zenginleştirilme sırasında ve depolanmasında yoğunluk değerlerinin bilinmesi önem arz etmektedir. Bu yoğunluk değerlerine göre kullanılacak silolar, nakliye makineleri, depolar ve tertibatlar boyutlandırılarak kurulmaktadır. Bir yığını oluşturan malzemenin yoğunluğuna “Yığın yoğunluğu” veya “Bulk yoğunluğu” denir. Yığın yoğunluğu, yığını oluşturan parçaların ağırlığının hacmine oranıdır

(Ergin vd, 1996). Kalsit sektöründe mikronize boyutlara öğütülen ve kaplanan kalsitin yığın yoğunluğu sanayide Tap yoğunluk olarak adlandırılmakta, Autotap tap density tipi cihazlar ile ölçülmektedir (Şekil 6). Bu testte, ağırlığı bilinen (M) ortalama 100 cc numune dereceli bir silindire konulduktan sonra Autotap tap density tipi cihazına yerleştirilerek 1250 vuruş işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra yeni hacim (Vson) okunarak $g_{tap} = M/V_{son}$ formülü ile tap yoğunluk (gr/cm^3) elde edilmektedir (Uçurum, 2014; Çayırılı, 2015). Öte yandan, öğütme hesaplamalarında da kullanılan, bazı tüketiciler tarafından istenmekte olan ve cevherin ocak çıkışı veya yerinde gerçek yoğunluğunun bilinmesi gerekmektedir. Gerçek yoğunluğun pratik olarak ölçümü helyum piknometresi olarak da adlandırılan cihazlarda gerçekleştirilmektedir (Şekil 7). Bu cihaz, Arşimet'in akışkan taşması prensibini ve Boyle Kanunu'nu kullanarak hacim ve gerçek yoğunluğu bulmaktadır. Piknometrede kullanılan gazın helyum olması, helyumun ideal gaz davranışı sergilemesi ve analiz edilecek numunenin en küçük gözeneklerine dahi girebilen etkisiz bir gaz oluşu sebebiyle tercih edilmektedir (Çayırılı, 2014). Kalsitin gerçek yoğunluğu içerisindeki farklı bileşenlere de bağlı olmak koşuluyla genellikle $\sim 2,70 g/cm^3$ değerindedir.



Şekil 6. Autotap™ and Dual Autotap™ yoğunluk ölçer (Quantachrome, 2019)



Şekil 7. Piknometre cihazı (Çayırılı, 2014)

1.8. Yağ Emme Analizi

Mikronize kalsit stearik asit ile işlem gördükten sonra hidrofobik hale geçer. Kalsitin bu yüzey özelliğinin değişikliği ile dop ve/veya keten yağı emme oranlarındaki azalmalar oluşmaktadır. Bu azalma oranı kaplama kalitesinin de bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Kaplanmış kalsit ürünlerinin kaplama oranlarına dolayısı ile kaplama kalitesine bağlı olarak dop ve keten yağı emme miktarlarında %50 ve daha fazla oranlarda düşüşler kendini gösterebilmektedir (Uçurum, 2014).

1.9. SEM Analizi

Taramalı elektron mikroskopları temelde bir elektron kaynağından salınan elektronların numune ile etkileşimleri sonucunda elde edilen verilerin algılayıcılar tarafından işlenerek görüntü oluşumunu sağlarlar. Bu görüntüleme sayesinde taranan numune alanı üzerindeki tanelerin ortalama çapları, topaklanma durumları, bir takım yüzey özellikleri (dağılımları,

oluşumları, tabakaları, hataları), tane şekilleri gözlemlenebilmektedir. Kalsit sektöründe SEM cihazları kalite kontrol laboratuvarlarında kullanım alanı bulmamaktadır. İlk yatırımı ve işletilmesi pahalı bir yöntem olmakla birlikte belirli bir düzeyde operatör becerisi gerektiren bir analiz yöntemidir. Bununla birlikte sektörün daha çok arge faaliyetlerinde veya rutini dışın da gözlemek istediği çalışmalarda yer verdiği bununla birlikte akademik çalışmalarda çok sık kullanılan bir yöntemdir. Kim ve Lee (2002) çöktürülmüş kalsiyum karbonatın (PCC) fluosilik asit (FA) ile yüzey modifikasyonu işleminde kaplanmış ürünler ile kaplanmamış ürün arasındaki farkı SEM analizi ile ortaya koymuşlardır (Şekil 8). Oluşan morfolojik değişiklikler gözlemlendiğinde 0,1 mol ve 0,2 mol FA ile yapılan kaplama işleminde (Şekil 8a ve 8b) küresel amorf silika ve kübik kristalli CaF_2 'den oluşan mikron altı büyüklükteki partiküllerin kaplanmış PCC yüzeyi boyunca dağıldığı ortaya çıkmıştır. Bir diğer çalışmada Dihayati vd. (2007) kalsiyum karbonat nanopartiküllerinin stearik asitle kaplanmasında asit miktarı arttırıldıkça (%3-%6-%9) elde edilen SEM görüntüleri ve kaplanmamış ürünün SEM görüntüsünü karşılaştırmışlardır. Bu görüntülerden, aglomeratların boyutunun % 3 stearik asit ile kaplandığında en küçük olduğu gözlenmiştir. Stearik asit miktarının % 3'den % 6 ve 9 arttırılması ile topaklanmanın daha da arttığı tespit edilmiştir. Bir diğer çalışmada Sayan (2005) kalsiyum karbonat tanelerinin Na-oleat ile kaplanması sonucunda, Na-Oleat konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, $CaCO_3$ kristallerinin yüzeyinin ilk önce pürüzsüzlüğünü kaybetmeye başladığını daha sonra ise, yüzeyin küçük Ca-Oleat çekirdekleriyle kaplandığını gözlemlemiştir.



Şekil 8. PCC'nin kaplamadan (a) önce ve sonraki (b-0,1 mol FA; c-0,2 mol FA) SEM görüntüleri (Kim ve Lee, 2002)

1.10. FTIR Analizi

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır (Şekil 9). Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışın şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmez hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir. Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir.



Şekil 9. FTIR cihazı (Perkinelmer, 2019)

FTIR analizi akademik alanda yapılan çalışmalarda daha çok kullanılan, kaplama ajanın malzeme yüzeyine olan adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesine katkı sunan bir yöntemdir. Sayan (2005) yaptığı çalışmada Na-Oleat'ın adsorpsiyon mekanizmasının kalsiyum karbonat üzerinde incelenmesinde FT/IR spektroskopisi yöntemini kullanmıştır. Sonuç olarak, Na-Oleat'ın oleat iyonlarıyla etkileşime giren CaCO_3 yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olduğunu ve yüzeye Ca-Oleat ürünü verdiğini bulmuştur. İlaveten, bu çalışmada ve benzer sonuçlar içeren diğer çalışmalarda (Kawashima vd, 1986; Yoğurtcuoğlu ve Uçurum, 2011) kalsiyum karbonat yüzeyinde oluşmuş kimyasal reaksiyon yazılabilmektedir. Bir başka çalışmada Yang vd. (2013) silan kaplama ajanının, modifikasyondan sonra CaCO_3 nanopartiküllerinin yüzeyine başarıyla aşılacağını FTIR analizi ile ortaya koymuşlardır.

1.11. XPS Analizi

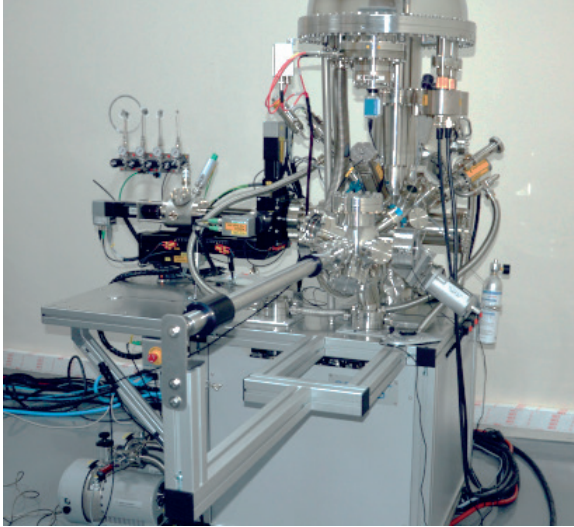
X-Ray fotoelektron spektroskopisi katı malzemelerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir (Şekil 10). XPS ölçümleri ile malzeme yüzeyi X-ışınlarına maruz bırakılarak, yüzeydeki atomlardan elektronların sökülmesi ile fotoelektronlar oluşturulur. Oluşan fotoelektronlar elektron analizöründe ölçülerek elektron bağlanma enerjileri belirlenir. Bağlanma enerjisi; elementin türüne, elektronun söküldüğü orbitale, elementin kimyasal durumuna bağlıdır (daytam. atauni.edu.tr). Mineral yüzey çalışmalarında ise kaplanmış olan yüzeyin kalınlığı, düzenli olup olmadığı ve kimyasal bileşimi hakkında bilgiler edinilebilmektedir.

Bu analiz yöntemi özellikle akademik alandaki çalışmalarda tercih edilmekte olup, spesifik araştırmalarda kullanılmaktadır. Ding vd. (2007) yaptıkları çalışmada kalsiyum karbonatın sodyum stearatla yüzey modifikasyonu işleminde adsorpsiyon mekanizmasını XPS yöntemiyle açıklamışlardır. Yapılan çalışmanın sonuçlarına göre; modifiye edilmiş kalsiyum karbonatın yüzeyindeki bağlanma enerjisi, modifikasyon öncesi 346,75 eV ölçülürken modifikasyon sonrası 346,30 eV ölçülmüştür. Bu verilere göre Ca'nın yüzey kimyası değiştiği için sodyum stearat adsorpsiyonunun kalsiyum karbonatın yüzeyinde gerçekleştiği düşünülmüştür.

1.12. TGA Analizi

Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlede meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmektedir. Bu analizden elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termal bozunma eğrileri denmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte oluşan kütle kayıpları genel olarak su gibi bileşiklerin buharlaşması veya maddenin ayrışmasıdır. Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, bir fırın, otomatik olarak kütle ve sıcaklık değişimini kayıt eden ve inert gazlı bir temizleyici parçadan oluşmaktadır (Şekil 11). Kullanılan numune

miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Sistemdeki fırın sıcaklığı 25-1600°C arasında, istenilen sürede istenildiği kadar arttırılabilecek şekilde programlanabilmektedir (Yoğurtcuoğlu, 2010).



Şekil 10. XPS cihazı, (Daytam, 2019)

TGA cihazı kullanılarak yapılan analizler DTA (Diferansiyel Termal Analiz) cihazı kullanılarak da gerçekleştirilebilir. DTA analizi TG analizinin diferansiyel görünümüdür. Daha önceki bölümlerde de anlatıldığı üzere termogravimetrik analiz kaplanmış kalsit bünyesindeki asit miktarının tespiti için basit bir kül fırını ve krozelere gerçekleştirilebilmektedir. TGA cihazlarında ise farklı olarak sıcaklık karşısında zamana karşı olan hassas kütle kayıpları tespiti yapılmaktadır. Böylelikle yapı bozunmaları da daha net tespit edilebilmektedir. Çoğunlukla literatürde kaplama ajanlarının miktarının tespiti bu analiz yöntemiyle tespit edilmiştir. Bu yöntem sonucunda çizilen eğrilerden 25°C ile 200°C arasında fiziksel adsorbe olan suyun kaybı ortaya çıkmıştır. 200 °C ile 600°C arasında kalsit yüzeyinde kimyasal bağlı (-OH) hidroksil grupların ve kaplama ajanlarının uzaklaştırılması gerçekleşmiş ve 600 °C üzerinde ise kalsitin bozunduğu tespit edilmiştir (Mihajlović vd, 2009a; 2009b; Yoğurtcuoğlu ve Uçurum, 2011; Mihajlović vd, 2013; Deepika ve Chen, 2014).



Şekil 11. TGA cihazı (Mt, 2019)

1.13. Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi Ölçümü

Mikronize kaplanmış kalsitin, temas açısı ölçüm yöntemlerinden birisi durağan damla yöntemi olup genellikle gonyometre olarak adlandırılan cihazlar kullanılarak yapılmaktadır. Genellikle belirli bir basınç altında hazırlanan toz peletlerin (kaplanmış ve kaplanmamış) üzerine su ya da başka bir kimyasalın damlatılmasıyla hava ara yüzeyin de oluşturdukları açı ölçülür. Ayrıca ölçülen temas açısı değerlerinden (kuvvet bileşenleri kullanılarak) fazların yüzey enerjileri de (gerilimleri) hesaplanabilmektedir (Çilek, 2006; Jeong vd, 2009; Ding vd, 2013; Yang vd, 2013). Mikronize taneler için uygulanabilecek bir diğer alternatif temas açısı ölçüm yöntemi ise kılcal yükselme yöntemidir (Washburn). Bu yöntem sıvının katı taneler üzerine adsorpsiyonu sırasında numunenin/toz kütlelerinin ağırlığının ölçümüne dayanmaktadır (Dang-Vu ve Hupka, 2005; Thakker vd, 2013). Öte yandan, günümüzde hem temas açısı hem de yüzey gerilimini yüksek duyarlılık ve hızla ölçebilen tam otomatik veya yarı otomatik cihazlarda bulunmaktadır. Mikronize kaplanmış kalsit sektöründe temas açısı ve yüzey gerilimi ölçümü rutin kalite ve kontrol süreçlerinde uygulanmamakta olup, akademik çalışmalarda sıklıkla uygulama alanı bulmaktadır.

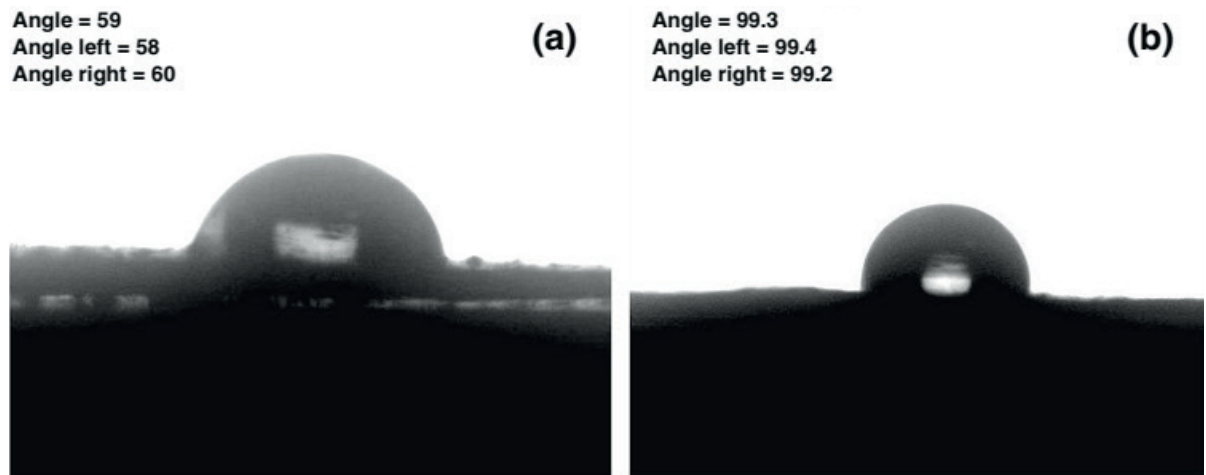
Literatürde yapılan araştırmalarda temas açısı ve yüzey geriliminin belirlenmesiyle mikronize malzemenin ıslanabilirliği sayısallaştırılabilmektedir.

Deepika ve Chen (2014) yaptıkları çalışmada kalsit nanopartiküllerinin peletleri üzerine su damlatılmasıyla birlikte oluşan açının ölçülmesiyle yüzeylerin hidrofobiklik özelliklerini belirlemişlerdir (Şekil 12). Sonuç olarak; yüzeyi kaplanmamış kalsit numunesinin üzerine düşen su, emilmiş ve temas açısının düşük olduğu tespit edilmiştir. Yüzeyi kaplanmış numunede ise yüzeyin stearat ile kaplanması nedeniyle temas açısı 99,3 olarak ölçülmüştür.

Bir diğer çalışmada Yang vd. (2013) silan ajanı kullanarak kalsitin yüzey modifikasyonu işlemini gerçekleştirmişlerdir. Temas açısı ölçümleri için hazırlanan peletlerin üzerine ayrı ayrı su ve benzen damlatmışlar, gonyometre ile açı ölçümleri yapmışlardır. Ayrıca kaplanmış kalsitin yüzeyi ile benzen arasında yapmış olduğu temas açısı değerlerinden yüzey enerjileri de hesaplanmıştır (Çizelge 1). Çizelge 1 incelendiğinde kaplama ajanı miktarı arttıkça su ile yapılan testte temas açısının arttığı benzen ile yapılan da ise düştüğü gözlemlenmektedir. Bununla birlikte silan miktarı arttıkça polar kuvvet bileşeninin düştüğü (g_S^P) dağılma kuvvet bileşeninin (g_S^D) arttığı ve kalsit yüzey enerjisinin (g_S) de düştüğü tespit edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak kalsit tanelerinin yüzeylerinin ajan miktarı arttıkça hidrofobiklik özelliklerinin arttığı söylenebilmektedir. Benzer sonuçlar kalsitin kuru endüstriyel ölçekte stearik

asitle yapılan yüzey modifikasyon çalışmasında da elde edilmiştir (Jeong vd, 2009).

Gomari ve Hamouda (2006) yaptıkları çalışmada kalsit yüzeyinin ıslanabilirlik alterasyonu üzerinde yağ asitleri, su bileşikleri ve pH'ın etkisini temas açısı ölçümü ile incelemişlerdir. Temas açısı ölçümü tasarımı yapılan yüksek sıcaklık/yüksek basınç özelliklerine sahip bir hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir. Uzun zincirli yağ asidinin (stearik asit), güçlü temas açısı değerleri gösterdiği, yağ/su/kalsit sisteminde yağ fazından kalsit yüzeyine adsorbe olduğu, diğer taraftan, kısa zincirli yağ asidinin (heptanoik asit) kalsit yüzeyine daha az ölçüde adsorbe olduğu belirtilmiştir. Ayrıca NaCl, MgCl₂ ve Na₂SO₄ çözeltileri varlığında temas ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sonucunda Mg²⁺ ve SO₄²⁻ iyonlarının varlığı kalsitin suyla ıslanabilirliğinin arttığını göstermiştir. Islanma derecesinin pH'a bağlı olduğu ve pH<7 stearik asit/n-dekan/su/kalsit sisteminde iyonların her ikisinin de temas açısını azalttığı, daha yüksek azalmanın Mg²⁺ ile kıyaslandığında SO₄²⁻ varlığında elde edildiği tespit edilmiştir. SO₄²⁻ ve Mg²⁺ varlığında temas açıları sırasıyla pH 5'te 95° ve 108° ve pH'7 de 88°, 82° olarak bulunmuştur. Mg²⁺ varlığında pH'ın 10'a yükseltilmesi temas açısının 68°e azalmasına neden olmuş, SO₄²⁻ iyonları varlığında ise 100°e yükselmiştir.



Şekil 12. Temas açısı ölçümü (a: kaplanmamış kalsit, b: kaplanmış kalsit)

Çizelge 1. Farklı miktarlarda silan ajanı ile modifiye edilmiş CaCO₃ yüzeylerinin su ve benzen ile yaptıkları temas açısı ve yüzey enerjisi değerleri (Yang vd, 2013)

Silan miktarı (%)	Temas açısı (°)		g _S ^P (mJ.m ⁻²)	g _S ^D (mJ.m ⁻²)	g _S (mJ.m ⁻²)
	Benzen	Su			
0	62,8	0	58,23	15,34	73,57
1	43,1	61,3	20,28	21,63	41,90
3	29,2	85,6	4,82	25,34	30,17
5	23,5	95,4	1,56	26,55	28,11
7	19,6	103,2	0,27	27,25	27,52

2. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Birçok sanayi dalında önemli avantajlarından dolayı kalsit dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Özellikle polimer sanayinde kalsit mikronize boyutlarda ve yüzeyi bir modifikasyon işlemine tabi tutulmuş olarak tercih edilmektedir. Ülkemizde yüksek kalitede ve yüksek kapasitede üretilen kaplanmış kalsit ürünlerinin hammaddeden son ürüne kadar tüketicinin ihtiyacına (teknolojik gereksinime bağlı olarak) göre süreçleri belirlenmekte, bu doğrultuda istenen özellikleri kontrol altında tutulmaktadır. Mikronize kaplanmış kalsit ürünleri birbirinden çok farklı endüstriyel alanlarda kullanılmakla birlikte çoğunlukla CaCO₃ oranı ve beyazlığı yüksek, tane boyutu sürece uygun ve yüzeyi iyi kaplanmış olarak tercih edilmektedir. Bu özelliklerin dışında ürün geliştirme ve farklı teknolojilerin sisteme uyarlanabilmesi için firmaların ve araştırmacıların ar-ge çalışmaları devam etmekte, farklı analiz yöntemleri ve cihazlar kullanılmaktadır.

Ülkemiz kalsitlerinin dünya çapında kullanılabilirliğinin artırılması, uç üründe ürün özelliklerinin iyileştirilmesi ve farklı ürünlerin üretilmesi için ar-ge çalışmalarının aralıksız firmalar ve araştırmacılar tarafından iş birliği ile yürütülmesi önem arz etmektedir. Bununla birlikte, farklı analiz yöntem ve yeteneklerin kazanılması, kalite kontrol süreçlerine de adapte edilerek simülasyonunun sağlanması ile firmaların tüketicilere sunduğu teknik destek gelişecek rekabetin artmasına katkıda bulunacaktır.

KAYNAKLAR

- Çayırılı, S., 2014. Mikanın Karıştırmalı Bilyalı Değirmende Öğütülmesinde Öğütme Parametrelerinin Etkisinin Araştırılması. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Ü. Fen Bil. Ens., Türkiye.
- Çayırılı, S., 2015. Kalsit ve Teknolojisi Dersi Ders Notu. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Yayınlanmamış.
- Çilek, E. C., 2006. Mineral Flotasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi Yayını (Yayın No: 59), Isparta, 159.
- Dang-Vu, T. ve Hupka, J., 2005. Characterization of Porous Materials by Capillary Rise Method. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 39, 47-65.
- Datacolor, 2019. Renk tayini cihazı. www.datacolor.com/business-solutions/productoverview/datacolorelrepho/ (Eriim Tarihi: 03.05.2019).
- Daytam, 2019. XPS cihazı. <http://daytam.atauni.edu.tr/cihazlar/x-isini-fotoelektron-spektroskopi-xps/> (Erişim Tarihi: 08.05.2019).
- Deepika, S. K. H. ve Chen, Y., 2014. Optimization of Milling Parameters on the Synthesis of Stearic acid Coated CaCO₃ Nanoparticles. J. Coat. Technol. Res., 11(2), 273-282.
- Dihayati, Y., Aziz, A.R., Abdullah, E. C., Leong, Y. C. ve Harcharan, S., 2007. Encapsulation Method for CaCO₃ Nanoparticles. Journal of Applied Sciences, 7 (15): 2046-2050.
- Ding, H., Lu, S., Deng, Y. ve Du, C. X., 2007. Mechano-activated Surface Modification of Calcium Carbonate in

- Wet Stirred Mill and its Properties. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 17, 1100–1104.
- Ding, H., Zhou, H., Zheng, Y. X. ve Wang, M. M., 2013. Effect of Sodium Stearate on Grinding Behaviour of Calcium Carbonate in Wet Stirred Mill. Materials Research Innovations, 17, 292-296.
- Ergin, Z., Semerkant, O. ve Cöcen, İ., 1996. Cevher Hazırlama - 1 (Laboratuvar ders notları ve deney föyleri). Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fak. Yayınları (No: 169), İzmir, 159.
- Gomari, K., A., R. ve Hamouda, A., A., 2006. Effect of Fatty Acids, Water Composition and pH on the Wettability Alteration of Calcite Surface. Journal of Petroleum Science and Engineering, 50, 140 – 150.
- Jeong, S., Yang, Y., Chae Y. ve Kim, B., 2009. Characteristics of the Treated Ground Calcium Carbonate Powder with Stearic Acid Using the Dry Process Coating System. Materials Transactions, 50(2), 409-414.
- Kawashima, Y., Handa, T., Takeuchi, H., Li, Y., Takenaka, H. ve Lin, S. Y., 1986. Spherical Agglomeration of Calcium Carbonate Dispersed in Aqueous Medium Containing Sodium Oleate. Powder Technol., 46 61–66.
- Kim, D., S. ve Lee, C., K., 2002. Surface Modification of Precipitated Calcium Carbonate Using Aqueous Fluosilicic Acid. Applied Surface Science, 202, 15–23.
- Lakatos, S., Burda, C., Sinescu, C. ve Negrutiu, M. 2005. Shade Matching of Titanium Porcelain. TMJ, 55(1), 74-79.
- Malvern analytical, 2019. Tane boyutu analiz cihazı. www.malvernanalytical.com/en/support/productsupport/mastersizer-range/mastersizer-3000/index.html (Erişim Tarihi: 02.05.2019).
- McGuire, R. G., 1992. Reporting of Objective Color Measurements. HortScience, 27, 1254-1255.
- Mihajlovic, S., Daković, A., Sekulic, Z., Jovanović, V. ve Vucinic, D. 2009a. Influence of the Modification Method on the Surface Adsorption of Stearic Acid by Natural Calcite. Journal of the Serbian Chemical Society.
- Mihajlovic, S., Sekulic, Z., Daković, A., Vucinic, D., Jovanović, V. ve Stojanović J., 2009b. Surface Properties of Natural Calcite Filler Treated with Stearic Acid. Ceramics – Silikáty, 53 (4) 268-275.
- Mihajlovic, S., Vucinic, D., Sekulic, Z., Milicevic, S. ve Kolonja, B.M. 2013. Mechanism of Stearic Acid Adsorption to Calcite. Powder Technology, 245, 208-216.
- Mt, 2019. TGA cihazı. www.mt.com/us/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/TGA.html(Eriim Tarihi: 08.05.2019)
- Oliver, J. R., Blakeney, A. B. ve Allen, H. M., 1992. Measurement of Flourcolor in Color Space Parameters. CerealChem, 69, 546-551.
- Özcan, A., 2008. Kağıt Yüzey Pürüzlülüğünün $L^*a^*b^*$ Değerleri Üzerine Etkisinin Belirlenmesi. İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 14, 53-61.
- Perkinelmer, 2019. FTIR cihazı. www.perkinelmer.com/category/infrared-spectroscopyft-ir (Erişim Tarihi: 08.05.2019).
- Quantachrome, 2019. Yüzey alanı ölçüm cihazı. www.quantachrome.com/product_listing/surface_area_analyzers.html (Eriim Tarihi: 02.05.2019).
- Sayan, P., 2005. Effect of Sodium Oleate on the Agglomeration of Calcium Carbonate. Cryst. Res. Technol., 40(3), 226 – 232.
- Sharafudeen, R., 2012. The Manufacturing Process Parameters Affecting Color and Brightness of TiO₂ Pigment. International Journal of Industrial Chemistry, 3(26), 1-7.
- Sheng, Y., Zhou, J., Tao, N., Yu, K., Tian, Y. ve Wang, Z., 2004. Influence of Octadecyldi Hydrogen Phosphate on the Formation of Active Super-Fine Calcium Carbonate. Journal of Colloid and Interface Science, 272, 326-329.
- Symatec, 2019. Tane boyutu analiz cihazı. www.sympatec.com/en/particle-measurement/sensors/laser-diffraction/helos/ (Eriim Tarihi:02.05.2019)
- Thakker, M., Karde, V., Shah, D. O., Shukla, P. ve Ghoroi, C., 2013. Wettability Measurement Apparatus for Porous Material Using the Modified Washburn Method. Meas. Sci. Technol., 24.

Toraman, Ö. Y., Çayırılı, S. ve Uçurum, M., 2016. The Grinding Aids Effect of Moisture Triethanolamine TEA and Ethylene Glycol EG on Grinding Performance and Product Quality of Calcite. *International Journal of Engineering Research Science*, 2(12), 121-128.

Toraman, Ö. Y., Orkun, E., Çayırılı, S. ve Uçurum, M., 2017. Mineral Endüstrisinde Mekanokimyasal Yüzey Modifikasyonu. *Proceedings of 6th International Congress of Mining Machinery Technologies*, 245-254.

Uçurum, M., 2014. Kaplı Kalsit Üretimi ve Ürün Özellikleri. *Yer Altı Kaynakları Dergisi*, 6, 1-10.

Uçurum, M., Toraman, Ö. Y. ve Çayırılı, S., 2015. Dolgu Minerali Kalsitin Yüzey Modifikasyonunda Kullanılan Pimli Değirmen ve Sistemi. *V. Maden Makinaları Sempozyumu*, 8-13, Eskişehir, Türkiye.

Uçurum, M., Malgır, E., Deligezen, H., Karaer, N. ve Avsar, M., 2016. Applicability of Statistical Process Control for Surface Modification Plant and Properties of

Coated Calcite. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 52(2), 803–820.

Wu, W. ve Lu S.C., 2003. Mechano-Chemical Surface Modification of Calcium Carbonate Particles by Polymer Grafting. *Powder Technol.*, 137, 41–48.

Yang, Z., Tang, Y. ve Zhang, J., 2013. Surface Modification of CaCO₃ Nanoparticles with Silane Coupling Agent for Improvement of the Interfacial Compatibility with Styrene-Butadiene Rubber (Sbr) Latex. *Chalcogenide Letters*, 10 (4), 131 – 141.

Yeşil, Y., 2010. Melanj Elyaf Karışımlarında Renk Değerlerinin Yeni Bir Algoritma Geliştirilerek Tahmin Edilmesi. *Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Türkiye.*

Yoğurtcuoğlu, E., 2010. Karıştırmalı Bilyeli Değirmende Kalsitin Yüzey Modifikasyonu Ve Ürün Özellikleri. *Yüksek Lisans Tezi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye.*

Yoğurtcuoğlu, E. ve Uçurum, M., 2011. Surface Modification of Calcite by Wet-Stirred Ball Milling and its Properties. *Powder Technology*, 214, 47–53.

ISSN 2564-7024



9 772564 702003