

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO SÜLFÜR CEVHERLERİNİN OKSİDASYON
VE REDÜKSİYON KOŞULLARINA MEKANİK
AKTİVASYONUN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Faysal DEMİR

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet ALP

Nisan 2018

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO SÜLFÜR CEVHERLERİNİN OKSİDASYON
VE REDÜKSİYON KOŞULLARINA MEKANİK
AKTİVASYONUN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

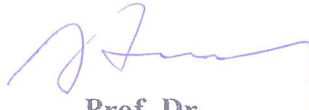
Faysal DEMİR

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**


Bu tez 19/04/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



**Prof. Dr.
Ahmet ALP
Jüri Başkanı**



**Prof. Dr.
Ali Osman AYDIN
Üye**



**Dr. Öğretim Üyesi
Harun GÜL
Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Faysal DEMİR

19.04.2018



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet ALP'e teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle Çinko sülfür cevherini bana temin eden OREKS MADENCİLİK LTD.ŞTİ'den Firma Genel Müdürü Maden Mühendisi Ali ELMAAĞAÇ bey'e şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında olanaklarından faydalandığım Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Başkanlığı'na ve Prof. Dr. Ali Osman AYDIN, Dr. Öğr. Üyesi Harun Gül ve Arş. Gör. Muhammet KARTAL'a ve ayrıyeten XRF analiz çalışmam sırasında bana yardımcı olan Gizem Frit fabrikasına ve tüm yetkililerine teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
TABLO LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
ÇİNKO VE ÜRETİMİ.....	3
2.1. Çinkonun Özellikleri ve Kullanım Alanları	3
2.2. Çinkonun Mineralleri	4
2.2.1. Sfalerit	5
2.2.2. Simitsonit	5
2.2.3. Hemimorfite (Kalamine).....	5
2.2.4. Vurtzit.....	5
2.2.5. Franklinit (Zincoferrit)	6
2.3. Dünya’da ve Türkiye’de Çinko Cevher Potansiyeli ve Ticareti	6
2.4. Çinko Cevherlerinden Çinko Üretimi	12
2.4.1. Pirometalurjik Prosesle Zn Üretimi	13
2.4.2. Hidro-Elektrometalurjik Prosesle Çinko Üretimi	14
BÖLÜM 3.	
MEKANİK AKTİVASYON VE ETKİSİ.....	16
3.1. Mekanik Aktivasyon	16
3.2. Mekanik Aktivasyonun Etkisi	17

3.3. Mekanik Aktivasyon ile ilgili Literatürde Yapılan Bazı Çalışmalar.....	18
---	----

BÖLÜM 4.

TERMAL ANALİZ	21
4.1. Termogravimetrik Analiz	21
4.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	23
4.3. Derivatografik Termogravimetrik Analiz (DTG)	25
4.4. Diferansiyel Tarama (Scanning) Kalorimetresi (DSC).....	26

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOT	28
5.1. Cevherin Temini ve Hazırlanması.....	28
5.2. Kimyasal Analiz	28
5.3. SEM-EDS Çalışmaları	30
5.4. Aktivasyon Çalışmaları	31
5.5. X-Işınları Difraktometresi Çalışmaları.....	32
5.6. Termal Çalışmalar	32

BÖLÜM 6.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34
6.1. Orjinal Cevherle İlgili Yapılan Çalışmalar	34
6.1.1. Aktive edilmemiş cevherle ilgili yapılan çalışmalar	34
6.1.2. Aktive edilmiş cevherle ilgili yapılan çalışmalar	38
6.2. Kavurma Yapılmış Cevherle İlgili Yapılan Çalışmalar	46
6.2.1. Aktive edilmemiş cevherle ilgili yapılan çalışmalar	46
6.2.2. Aktive edilmiş cevherle ilgili yapılan çalışmalar	58

BÖLÜM 7.

SONUÇLAR	100
KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	107

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

- DTA : Diferansiyel termal analiz
- DSC : Diferansiyel tarama (scanning) kalorimetresi
- DTG : Derivatografik termogravimetrik analiz
- EDS : Enerji dağılım spektrometresi
- SEM : Taramalı elektron mikroskobu
- TA : Termal Analiz
- TG : Termogravimetrik Analiz
- XRD : X- Işını difraksiyon spektroskopisi
- XRF : X-ışınları floresans spektrometresi

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Çinkonun genel özellikleri	3
Tablo 2.2. Çinkonun bazı fiziksel özellikleri.....	3
Tablo 2.3. Çinko mineralleri	4
Tablo 2.4. Dünya çinko rezervlerinde metalik çinko miktarı açısından önemli payı olan bazı ülkeler.....	7
Tablo 2.5. Dünya çinko rezervleri.....	7
Tablo 2.6. Dünyada bulunan çinko cevherlerinin 2005-2009 yılları arasında üretim ve tüketim bakımından değerleri.....	8
Tablo 2.7. Türkiye çinko cevher ve konsantresi ihracat miktarı ve değerleri (Mik: ton; Değ:1000 USD).....	9
Tablo 2.8. Türkiye çinko metal ithalatı (Mik:ton; Değ:1000 USD)	10
Tablo 2.9. Türkiye' nin Zn rezervleri bakımından dünyadaki yeri (x1000 t metal)	11
Tablo 4.1. Bazı termal analiz teknikleri	21
Tablo 5.1. Numunenin kimyasal bileşimi.	29

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Bazı çinko minerallerin görüntüsü.....	6
Şekil 2.2. Türkiye Cu, Zn, Pb rezervlerinin haritası	9
Şekil 2.3. 2012-2016 yılları arasında çinko cevheri ihracatımız (x1000 USD).	11
Şekil 2.4. Pirometalurjik çinko üretimi akım şeması	13
Şekil 2.5. Hidro-elektrometalurjik yolla çinko üretim metodu akım şeması	15
Şekil 3.1. Mekanik aktivasyon değirmen çeşitleri	16
Şekil 3.2. Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme.....	17
Şekil 4.1. Tek kademeli ağırlık kaybı eğrisi.	22
Şekil 4.2. Bir DTA eğrisinin karakteristikleri	23
Şekil 4.3. TG ve DTG eğrilerinin karşılaştırılması	26
Şekil 4.4. DSC hücresinin kesiti (Levy ve arkadaşlarının DSC'si)	26
Şekil 5.1. BRUKER AXS in S8 tiger dalgaboyu dağılımlı XRF analiz cihazı.....	29
Şekil 5.2. Jeol JSM 6060 LV marka SEM cihazı.....	30
Şekil 5.3. Gezegensel bilyalı değirmen.....	31
Şekil 6.1. Aktive edilmemiş orjinal cevherin SEM, EDS ve mapping analizi.	35
Şekil 6.2. Orjinal çinko cevherinin X-ray analizi	36
Şekil 6.3. Orjinal çinko cevherinin termal analizi	37
Şekil 6.4. 30 dk aktive edilmiş ve kavrulmamış cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	39
Şekil 6.5. 30 dk aktive edilmiş cevherin X-ray analizi	40
Şekil 6.6. 60 dk aktive edilmiş ve kavrulmamış cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	42
Şekil 6.7. 60 dk aktive edilmiş cevherin X-ray analizi	43
Şekil 6.8. 120 dk aktive edilmiş ve kavrulmamış cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	44
Şekil 6.9. 120 dk aktive edilmiş cevherin X-ray analizi	45

Şekil 6.10. Aktive edilmemiş 600°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	47
Şekil 6.11. 600°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi	48
Şekil 6.12. Aktive edilmemiş 700°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	49
Şekil 6.13. Aktive edilmemiş 700°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi	50
Şekil 6.14. Aktive edilmemiş, 800°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	52
Şekil 6.15. Aktive edilmemiş 800°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi	52
Şekil 6.16. Aktive edilmemiş, 900°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	54
Şekil 6.17. Aktive edilmemiş 900°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi	55
Şekil 6.18. Aktive edilmemiş orijinal cevherin 900°C’de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin termal çalışma sonucu elde edilen TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri	56
Şekil 6.19. 30 dk aktive edilmiş, 600°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	59
Şekil 6.20. 30 dk aktive edilmiş ve 600°C’de kavrulmuş ürünün X-ray analizi.....	60
Şekil 6.21. 30 dk aktive edilmiş, 600°C’de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin termal çalışma sonucu elde edilen TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri.....	61
Şekil 6.22. 60 dk aktive edilmiş, 600°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	64
Şekil 6.23. 60 dk aktive edilmiş, 600°C’de 4 saat kavrulmuş numunenin X-ray analizi	65
Şekil 6.24. 120 dk aktive edilmiş, 600°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	67
Şekil 6.25. 120 dk aktive edilmiş, 600°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi	67

Şekil 6.26. 30 dk aktive edilmiş, 700°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	69
Şekil 6.27. 30 dk aktive edilmiş, 700°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi	70
Şekil 6.28. 30 dk aktive edilmiş cevherin 700°C’de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri	71
Şekil 6.29. 60 dk aktive edilmiş, 700°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	74
Şekil 6.30. 60 dk aktive edilmiş, 700°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi	75
Şekil 6.31. 120 dk aktive edilmiş, 700°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	77
Şekil 6.32. 120 dk aktive edilmiş, 700°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi	77
Şekil 6.33. 30 dk aktive edilmiş, 800°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	79
Şekil 6.34. 30 dk aktive edilmiş, 800°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi	80
Şekil 6.35. 30 dk aktive edilmiş cevherin 800°C’de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri	81
Şekil 6.36. 60 dk aktive edilmiş, 800°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	85
Şekil 6.37. 60 dk aktive edilmiş, 800°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi	86
Şekil 6.38. 120 dk aktive edilmiş, 800°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	88
Şekil 6.39. 120 dk aktive edilmiş, 800°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi	88
Şekil 6.40. 30 dk aktive edilmiş, 900°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	90

Şekil 6.41. 30 dk aktive edilmiş, 900°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi	91
Şekil 6.42. 30 dk aktive edilmiş cevherin 900°C’de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri	92
Şekil 6.43. 60 dk aktive edilmiş, 900°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	95
Şekil 6.44. 60 dk aktive edilmiş, 900°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi	96
Şekil 6.45. 120 dk aktive edilmiş, 900°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin SEM, EDS ve mapping analizi	98
Şekil 6.46. 120 dk aktive edilmiş, 900°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi	99

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Çinko konsantresi, mekanik aktivasyon, kavurma, redüksiyon, termal analiz

Dünyada demirdışı metaller arasında tüketimi en çok yapılan dördüncü metal çinko olup, çeliğin galvanizlenmesinde %50, pirinç üretiminde %20, döküm sektöründe %15, çinko oksit üretiminde ise %8'i kullanılmaktadır.

Sfalerit (ZnS), çinko üretiminde en çok kullanılan cevher türü olup yaklaşık %40-50 oranında çinko içermektedir. Üretim yöntemi olarak dünyada hali hazırda prometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır. Her iki yöntemde de ortak olan uygulamalar, çinko cevherinin konsantre hale getirilmesi ve konsantre cevherin kavurma ile okside dönüştürülmesidir.

Türkiye'de çinko cevherleri daha çok kompleks cevherler halindedir. Türkiye'nin metalik çinko olarak toplam rezervi 5,471,338 tondur. Dünya çinko rezervleri 350 milyon ton metalik çinko civarındadır.

Teze konu olan çinko cevheri Oreks Madencilik Ltd.Şti'den konsantre halde temin edilmiştir. Konsantre cevher analiz edildikten sonra bilyalı ve halkalı değirmende öğütülmüştür. Daha sonra gezegensel değirmende 30, 60 ve 120 dk aktive edilmiştir. Aktive edilmiş ve edilmemiş konsantre 600, 700, 800 ve 900°C'de kavurulmuştur. Kavurma yapılmış numuneler grafitle karıştırılarak, redüksiyon çalışmaları simültane termal analiz ile azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Numunelere oda sıcaklığından 1300°C ye kadar dinamik bir termal işlem uygulanmıştır.

Çalışmalarda analiz ve karakterizasyon amaçlı olarak XRF, SEM-EDS, mapping, termal analiz, X-ray cihazları kullanılmıştır.

THE EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON OXIDATION AND REDUCTION CONDITIONS OF ZINC SULPHIDE ORE

SUMMARY

Keywords: Zinc concentrate, mechanical activation, roasting, reduction, thermal analysis

Zinc is the most consumed fourth non-ferrous metal. 50%, 20%, 15%, 8% and 7% of zinc metal is used respectively for the production of galvanized steel, rice, casting, zinc oxide and semi-fabricated product.

The most commonly used ore in zinc production is sphalerite (ZnS), which contains 40-50% zinc and about 10% iron. Prometallurgical and hydrometallurgical methods are used as production methods of the zinc in the World. Common practices in both methods are the concentration of the zinc ore and converting the concentrated ore to the oxides by roasting.

Zinc ores in Turkey in case of more complex ores. Turkey's total zinc reserves, the metal zinc was 5,471,338 tons. World's zinc reserves are around 350 million tons as metallic zinc.

The zinc ore, which is the subject of this study, has been supplied in concentrated form from Oreks Madencilik Ltd.Şti. Concentrated ore is analyzed and then milled into ball and ring mill. Then the ores has been activated for 30, 60, 120 min with the planetary mill. Activated and unactivated concentrate was roasted at 600, 700, 800 and 900°C. The roasted specimens were mixed with graphite and the reduction work was carried out in a nitrogen atmosphere by simultaneous thermal analysis. The samples were subjected to a dynamic thermal process from room temperature to 1300 °C. XRF, SEM-EDS, mapping, thermal analysis, X-ray studies were used for analysis and characterization.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

M.Ö. 2000 yıllarında Çinliler ve Romalılar tarafından alaşım malzemesi olarak çinko metali arkeolojik kalıntılar yoluyla bilinen en eski metal olarak pirinç yapımında kullanıldığı bilinmektedir. MS. 1000-1300 yıllarında Hindistan'da kullanıldığı, 14. yy.'da ticaret için izabesinin yapıldığı bulunmuştur. Avrupa'da ise 17. ve 18. yy.da kullanıldığı görülmektedir. İlk çinko üretimi 1860 yıllarında ABD, Washington'da yapılmıştır.

Çinko kimyasal olarak aktif bir metal olması hasebiyle diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmektedir. Ayrıca kuvvetli elektropozitif bir metal olarak korozyona duyarlı demir çelik ürünlerinin korunmasında kullanılmaktadır. Çinko galvanizlemede, pres döküm ve pirinç-bronz alaşımları ile çinko oksit ve haddelenmiş çinko alaşımlarının üretiminde kullanılmaktadır [1].

Çinko (Zn) hurda malzemeden üretildiği gibi ihtiyacın büyük bir kısmı sfalerit (ZnS) mineralinden üretilmektedir. Ayrıca, üretim yapılan bir çok mineral bulunmasına rağmen ana mineral ZnS'dir. Üretim yöntemi olarak dünyada hali hazırda pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır [2].

Dünya rezervlerinde madenler % 0,5'ten fazla paya sahipse önemli madenler olarak gösterilmektedir. Bu madenler içerisinde bor cevherlerinden, krom, feldspat, altın , antimon, manyezit, linyit, flüorit, stronsiyum tuzları, volfram ve çinko önemli madenler olarak adlandırılmaktadır [3].

ZnS mineralinden çinko metalinin üretimi sırasında hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemlerin her ikisinde de ilk aşamada kavurma yapılmaktadır. Kavurma işlemi sırasında mineralde bulunan kükürt (S) oksijen ile tepkimeye girmekte ve SO₂ gazını

meydana getirmektedir. SO₂ gazı hava kirliliğine sebep olmaktadır. Günümüzde SO₂ gazından sülfürik asit (H₂SO₄) üretimi yapılmasına rağmen, bu asidin depolama sorunları ve üretim fazlasının tüketilememesi nedeniyle büyük sorunlar meydana gelmektedir. Bundan dolayı günümüzde kavurma işlemine gerek duyulmadan hidrometalurjik yöntemlerle ZnS mineralinin çözeltiye alınmasını amaç edinmiş çalışmalar da mevcuttur [4].

BÖLÜM 2. ÇİNKO VE ÜRETİMİ

Milattan önce 500 yılında Comeros harabelerinde çinkolu iki bileziğe ve Milattan sonra 79. yılda ise çinkoyla kaplanmış musluğa Pompei harabelerinde rastlanmıştır [5]. M.Ö. 200 yıllarında pirinç, özellikle Roma'lılar tarafından iyi bilinen bir alaşımdı.

2.1. Çinkonun Özellikleri ve Kullanım Alanları

Çinkonun genel özellikleri aşağıda Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Çinkonun genel özellikleri [6].

Sembolü	Atom ağırlığı	Atom Nosu (proton/elektron)	Görünüş	Oksidasyon Sayısı	İzotopların Kütle Numarası	Elektron Düzeni	Maddenin hali
Zn	65,4 g/mol	30	Mavimsi açık gri	2+	64 66 67 68 70	[Ar] 3d10 4s2	Katı

Çinkonun fiziksel özellikleri aşağıda Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Çinkonun bazı fiziksel özellikleri [6].

Maddenin hali	Yoğunluk	Sıvı haldeki yoğunluğu	Ergime noktası	Kaynama noktası	Ergime ısısı	Buharlaşma ısısı	Isı kapasitesi
Katı	7,14 g/cm ³	6,57 g/cm ³	419,53 °C	907 °C	7,32 kJ/mol	123,6 kJ/mol	25,390 (25 °C) J/(mol·K)

Çinkonun bazı kimyasal özellikleri ise şunlardır:

Çinko bileşiklerinde +2 değerlidir. Bileşiklerinde kovalent bağlı olup, amin, siyanür, amonyak ve halojenler ile kompleks bileşikler yapar. Mineral asitlerle tepkime sonucu H₂ çıkışı olur ve çözünür. Genellikle nitrik asitte ise NO_x çıkışı olur.

Toz olması halinde etkin bir redükleyicidir. Sıcakta halojenlere bile dayanıklı olup, klor , oksijen, ve kükürt gibi elementlerle yüksek sıcaklıkta şiddetle reaksiyona girer. Suda yüksek miktarda sülfat tuzları ve klorür civa ile sert bir amalgam yaparak çözünür. Çinkonun silikat, oksit, fosfat ve organik haldeki kompleksleri suda hiç çözünmez yada çok yavaş çözünür [7].

2.2. Çinkonun Mineralleri

Çinko yerkabuğunda en çok bulunan elementler arasında 23. sırada olup, en fazla kullanılmakta olan cevheri sfalerit (ZnS)'tir. Diğer mineralleri arasında hemimorfit (çinko silikat) , smitsonit (çinko karbonat), ve franklinit ((Fe, Mn, Zn)(Fe, Mn)₂O₄) de vardır. Genelde çinko mineralleri altı grup altında sınıflandırılmaktadır [7].

Çinkonun bazı mineralleri Tablo 2.3.'de verilmiştir.

Tablo 2.3. Çinko mineralleri [7].

Mineral Çeşidi	Mineral Adı	Kimyasal Formülü
Sülfürler	Sfalerit	ZnS
Sülfatlar	Goslarit	ZnSO ₄ .7H ₂ O
	Melanterit	(Fe,Zn)SO ₄ .7H ₂ O
Karbonatlar	Simitsonit	ZnCO ₃
	Hidrozinkit	ZnCO ₃ .3Zn(OH) ₂
Silikatlar	Hemimorfit	H ₂ Zn ₂ SiO ₅ (ZnOH) ₂ SiO ₃
Oksitler	Zinkit	ZnO
	Zincspinel	ZnO.Al ₂ O ₃
Diğer mineraller	Fanklinit	(Zn,Fe,Mn).(Fe,Mn ₂ O ₄)
	Zincaluminit	2ZnSO ₄ .4Zn(OH) ₂ .6Al(OH) ₃ .5H ₂ O

Çinko doğada genellikle sülfürlü, oksitli, karbonatlı, silikatlı ve nabit halde bulunur. Çinko, oksidasyondan kolay etkilenir. Oksidasyon zonlarında nabit çinko, kuprit, tenorit, malahit ve azurit mineralleriyle birlikte bulunur.

Çinko-kurşun cevher ve konsantreleri Türkiye'de oksitli ve sülfürlü halde bulunmaktadır. Toplam çinko rezervinin sahip olduğu 5,471,338 ton metalik miktarın 1,305,688 tonu görünür, 2,927,095 tonu mümkün rezerv ve 1,238,555 tonu muhtemel rezervdir.

Ülkemizde üretilen sülfürlü cevherlerin ülkemiz içinde izabesi yapılmamakta olup, zenginleştirilerek konsantre halde, tuvenan, ayıklanmış konsantre ve kalsine olarak ihracatı yapılmaktadır [4].

2.2.1. Sfalerit

ZnS şeklinde olan sfalerit, FeS ile birlikte bulunmakta ve demir oranı %20'lere yaklaşan siyah renkli bu minerale Marmatit denilmektedir. Ayriyeten MnS ve CuS de içermektedir. Siyah, renksiz veya koyu kahverengi olup, çizgi rengi ise sarı veya sarımsı bir kahverengidir. Genellikle yarı saydam, saf iken saydamdır. Sfalerit yataklarının en büyükleri Kuzey Amerika, Meksika, Avustralya, Macaristan ve Türkiye'dedir [4].

2.2.2. Simitsonit

ZnCO₃ yapısında olup, renksiz bir halde veya yeşilimsi renklerde bulunduğu ve sertliğinin 5, özgül ağırlığının ise 4.3 g/cm³ olduğudur. Simitsonit, sfaleritin bozulmasından oluşmakta olup, İngiltere'de, ABD'de ve Türkiye'de önemli yataklara sahiptir [7].

2.2.3. Hemimorfit (Kalamın)

Formülü H₂Zn₂SiO₅ veya (ZnOH)₂.SiO₂ olduğu ve yuvarlak bir yapıda saydam veya yarı saydam halinde olduğudur. Simitsonit ile birlikte bulunmaktadır.

2.2.4. Vurtzit

ZnS şeklinde hekzagonal sistemde kristalleşmiştir. Sertliğinin 3.5-4, özgül ağırlığının ise 4 g/cm³ olduğudur. Açık siyah bir çizgi rengine sahiptir. Cevherlerin en önemlilerine, Silezya, Bolivya, ve Aachen'de rastlanmaktadır [7].

2.2.5. Franklinit (Zincoferrit)

(Zn, Mn)O, Fe₂O₃ veya (Fe, Zn, Mn)O, (Fe, Mn)₂O₃ formülündeki franklinit kübik bir yapıda kristalleşme eğilimi göstermiştir. Sertliğinin 6-6.5, özgül ağırlığının ise 5-5.2 g/cm³ olduğu görülmektedir. Çizgi rengi kırmızımsı kahverengi veya siyahtır. Metamorfik kalkerler içinde bulunan franklinit , zinkit ve vilemitle beraber yer altı kaynaklarında bulunmaktadır [7]. Bazı çinko minerallerin görüntüsü Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Bazı çinko minerallerin görüntüsü

2.3. Dünya’da ve Türkiye’de Çinko Cevher Potansiyeli ve Ticareti

Dünya çinko rezervlerinin yaklaşık %27’si Avustralya’da, %61,7’si ise Çin, Peru, Meksika ve Hindistan’da bulunmaktadır. Çinko cevheri üretiminde ise, en büyük üretici Çin’den sonra Avustralya, Peru, ABD ve Hindistan yer almakta olup, üretimin yaklaşık %70’ini gerçekleştirmektedirler. Avrupa’da ise Belçika, İrlanda ve İsveç öne çıkmaktadır. Dünyadaki toplam çinko cevher üretimi yaklaşık 8 milyon ton iken, hurda çinko üretimi ise 0,5 milyon ton civarındadır [3].

Dünya rafine çinko tüketiminin yaklaşık %40'lık kısmını Çin karşılamaktadır. Rafine çinko talebinin %60'dan fazlası otomotiv sektöründen kaynaklanan sebeplerle Asya ülkelerinden gelmektedir. Güney Amerika ve Avustralya gibi üreticilerin arzını Çin, Japonya ve Güney Kore gibi büyük tüketici ülkeler tarafından talep edilmektedir. Avrupa ve Kuzey Amerika ülkeleri ise kendilerine yetebilen bir yapıya sahiptirler.

Dünya çinko rezervleri 350 milyon ton metalik çinko civarında olup, dünyadaki çinko konsantre kaynakları 1.8 milyar ton civarındadır. Dünya çinko rezervlerinde metalik çinko miktarı açısından önemli payı olan bazı ülkeler aşağıda Tablo 2.4.'de yer almaktadır [6].

Tablo 2.4. Dünya çinko rezervlerinde metalik çinko miktarı açısından önemli payı olan bazı ülkeler [6].

Ülkeler	Rezervler1(x1000 ton)	Baz rezervler1(x1000 ton)
ABD	16.000	50.000
Avustralya	17.000	65.000
Kanada	21.000	56.000
Çin	5.000	9.000
Diğer ülkeler	77.000	130.000
Dünya toplamı	140.000	330.000

Dünya maden ihracatında çinko cevher ticareti 8 milyar dolardır [8]. Dünya çinko rezervleri açısından önemli ülkelerden bazıları Tablo 2.5.'de verilmiştir.

Tablo 2.5. Dünya çinko rezervleri [9].

Ülkeler	Rezervler(milyon ton)	Rezerv oranı(%)
Afrika kıtası	9	6,2
Asya kıtası	31	21,4
Hindistan	7	4,8
Kazakistan	7	4,8
Avrupa kıtası	35	24,1
Türkiye	5	3,5
Diğer	14	9,6
Kuzey Amerika	37	25,5
Kanada	21	14,5
ABD	16	11

Kanada yaklaşık 1.1 milyon ton ile dünyadaki en büyük çinko cevheri üreticisi ülke iken, 930 bin ton ile Çin ikinci sırada gelmektedir. Rafine çinko üretimi dünyada yaklaşık 7.99 milyon ton olup, toplam rafine çinko üretiminin %53'ünü 7 ülke karşılamaktadır. Dünyada bulunan toplam çinko tüketimi ise yaklaşık 7,354 milyon ton civarındadır. Tüketimde zirve yapan ülkeler ise, başta ABD olmak üzere sırasıyla Çin ve Japonya en son olarak da Almanya'nın olduğu görülmektedir [7]. Dünyada bulunan çinko cevherlerinin 2005-2009 yılları arasında üretim ve tüketim bakımından değerleri Tablo 2.6.'da gösterilmektedir.

Tablo 2.6. Dünyada bulunan çinko cevherlerinin 2005-2009 yılları arasında üretim ve tüketim bakımından değerleri [7].

1000 ton	2005	2006	2007	2008	2009
Cevher üretimi	10128	10430	11125	11664	11316
Metal üretimi	10218	10643	11360	11645	11290
Metal tüketimi	10591	11013	11301	11448	10856

Türkiye'de sülfürlü çinko-kurşun cevheri üretimi önemli bir miktarda yapılmakta olup, bu cevherleri işleyebilecek bir izabe tesisimiz bulunmamaktadır. Ürettiğimiz çinko-kurşun cevherlerini ihraç edip, metalik çinko ve kurşun ihtiyacımızı ise ithalat yoluyla karşılamaktayız. Cevherlerimizi işleyip metalik hale getirebilecek piro yada hidro esaslı bir tesise ihtiyacımız vardır. Bunu yapabildiğimiz takdirde çinko-kurşun metal ihtiyacımızı ülkemizde karşılamanın mümkün olacağı, çinko-kurşundaki dalgalanmalara dirençli hale gelineceği ve cari açığımızın kapanabileceğidir.

Çinko metal tüketimimiz yılda yaklaşık 60 bin ton civarındadır. Bunun yılda 20-30 bin tonu ithalatla karşılanmaktadır [10].

Şekil 2.2.' de Türkiye Cu, Zn, Pb rezervlerinin yer aldığı harita görülmektedir.



- ① Kuzeyde bakır, kurşun- çinko kuşağı (1-18)
 ② Güneydoğu bakır kuşağı (9-10)
 ③ Kuzeybatı kurşun- çinko kuşağı (11-17)
 ④ Güneyde karbonat tipi kurşun- çinko kuşağı (18-27)

1. Çakmakkaya Cu (Murgul, Artvin)	15. Kulakçiftliği Pb-Zn (Dursunbey, Balıkesir)
2. Anayatak Cu (Murgul, Artvin)	16. Demirboku Pb-Zn (Dursunbey, Balıkesir)
3. Kutlular m Cu (Sürmene, Trabzon)	17. Balya Pb-Zn (Balıkesir)
4. Madenköy Cu- Zn (Çayeli –Rize)	18. Akdağmadeni Pb-Zn (Yozgat)
5. Dereköy Cu –Mo (Kırklareli)	19. Keban Pb-Zn-Ag (Elazığ)
6. Lahanos Cu (Giresun)	20. Hüyükli Pb-Zn (Afşin, Kahramanmaraş)
7. Koyulhisar ZN-Pb-Cu (Sivas)	21. Bozkır Zn-Pb (Konya)
8. İnleraylası Zn-Pb (Ş.karahisar, Giresun)	22. Aksu Zn (Develi ,Kayseri)
9. Maden Cu (Elazığ)	23. Aladağ Zn-Pb (Yahyalı, Kayseri)
10. Madenköy Cu (Siirt)	24. Dereköy Zn-Pb (Yahyalı, Kayseri)
11. Bakibaba Cu (Küre, Kastamonu)	25. Anamur Zn (Mersin)
12. Aşıköy Cu (Küre, Kastamonu)	26. Tekneli Zn-Pb (Niğde)
13. Altınoluk Pb (Edremit, Balıkesir)	27. Cafana Zn-Pb (Malatya)
14. Arapuçan Pb-Zn (Yenice, Çanakkale)	

Şekil 2.2. Türkiye Cu, Zn, Pb rezervlerinin haritası [11].

2007-2012 yılları arasında Türkiye'nin çinko cevher ve konsantresi ihracat miktarı ve değerleri Tablo 2.7.'de verilmiştir.

Tablo 2.7. Türkiye çinko cevher ve konsantresi ihracat miktarı ve değerleri (Mik: ton; Değ:1000 USD) [8].

	2007	2008	2009	2010	2011	2012
MİKTAR	205.000	208.000	273.000	393.000	317.000	300.000
DEĞER	177.900	107.800	95.600	195.500	203.000	141.000

Türkiye’de önemli miktarda çinko madenciliği yapıldığı, ancak cevher konsantrelerin metal ihtiyacını karşılayamadığıdır. Ülkemizde çinko tesisinin olmaması çinko ihtiyacımızı ithalatla karşılamak zorunda kalmamıza sebep olmuştur. 2007-2012 arasında yapılan çinko metal ithalatımız aşağıda Tablo 2.8.’de gösterilmektedir [8].

Tablo 2.8. Türkiye çinko metal ithalatı (Mik:ton; Değ:1000 USD) [8].

	2007	2008	2009	2010	2011	2012
MİKTAR	144.900	154.500	141.700	188.100	210.860	169.340
DEĞER	514.200	335.500	248.000	428.500	493.500	350.400

Kamu ve özel kuruluşlara ait metal çinko rezervimiz yaklaşık 5.149.600 ton civarında olduğu ve yaklaşık 1.258.228 tonluk bölümünün görünür halde , 1.232.390 tonluk bölümünün muhtemel halde ve yaklaşık 2.658.982 tonluk bölümünün ise mümkün rezerv olduğu bilgisi verilmektedir. Maden Tetkik Arama Enstitüsü tarafından saptanan Türkiye’deki yataklarımızın miktarı yaklaşık 70 milyon ton (% 2,9 Zn içerikli) civarındadır. Çinko rezervlerimizde Rize Çayeli-Madenköy yaklaşık % 35’lik payla önemli bir yere sahiptir [6].

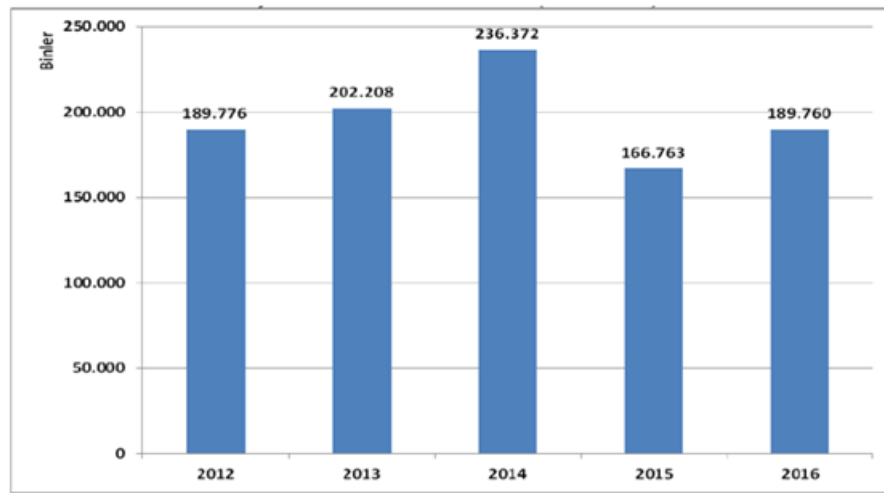
Türkiye’deki çinko-kurşun yatakları:

1. Biga Yarımadası Çinko Kurşun Yatakları
2. Bayındır Yöresi Çinko Kurşun Yatakları
3. Simav Yöresi Çinko Kurşun Yatakları
4. Doğu Karadeniz Çinko Kurşun Yatakları
5. Bolkardağı Çinko Kurşun Yatakları
6. Horzum (Kozan-Adana) Çinko Kurşun Yatakları
7. Aladağ (Yahyalı-Kayseri) Çinko Kurşun Yatakları [7].

Çinko sektöründe ILZGS (Uluslararası Kurşun-Çinko Çalışma Grubu) ve buna bağlı halde olan ILZRO (Uluslararası Çinko- Kurşun Araştırma Organizasyonu) ile EZI (Avrupa Çinko Enstitüsü) tarafından çalışmalar yürütülmektedir.

Gümrük Tarifeleri ve Ticaret Genel Anlaşması (GATT) dünya ticaretinde önemli bir yere sahiptir. Dünya ticaretinde yetkisi olan ülkelerin kabul ettiği ve ticari kuralların yer almakta olduğu tek uluslararası anlaşma GATT' dir [9].

2012-2016 yılları arasında çinko cevheri ihracatımızı gösteren veriler Şekil 2.3.'de aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.3. 2012-2016 yılları arasında çinko cevheri ihracatımız (x1000 USD) [12].

2016 yılında Çinko cevheri ihracatımız 424,4 bin ton yaklaşık 189,7 milyon dolar civarında gerçekleşmiştir. Belçika çinko cevheri ihracatımızda 87,9 milyon dolar civarında (%75,5 artış) birinci, 26,1 milyon dolarla (%59,4 artış) İran ikinci ve 13,9 milyon dolarla (%28,8 azalış) İspanya üçüncü sırada gelmektedir. Çinko cevheri ihracatımızda diğer önemli ülkeler Avustralya, Güney Kore, Japonya ve Meksika'dır [12].

Türkiye'nin dünyada Zn rezervleri bakımından payı Tablo 2.9.'da gösterilmiştir.

Tablo 2.9. Türkiye'nin Zn rezervleri bakımından dünyadaki yeri (x1000 t metal) [13].

Metal	Dünya rezervi		Türkiye rezervi		Türkiye payı(%)	
	Görünür	toplam	görünür	toplam	Görünür	Toplam
Zn	169,000	300,000	1,274	4,956	0,8	1,7
Pb	95,000	135,000	491	958	0,5	0,7

2.4. Çinko Cevherlerinden Çinko Üretimi

Dünyada çinko üreten ilk tesis 1914'den sonra kuruldu. 1917'de sinterleyici kavurma uygulamasının geliştirilmesi sonucu çinko üretimi arttı. Sfalerit'in (ZnS) flotasyonu 1920 yılında gerçekleştirilmiştir. Çok sayıda fabrika Birinci Dünya Savaşı'yla birlikte kurulmuştur. Japonya, Kanada, İtalya, Norveç, Almanya ve Fransa'da 1920 yılı itibariyle elektrolitik çinko tesisleri kurulmuştur [13].

Çinko cevherimizin % 15'i açık ocaklarda , % 64'ü kapalı ocak madenciliğinde ve % 21'lik bölümü ise her iki ocak madenciliğinin birlikte olduğu şartlarda çıkarılmaktadır. Maden ocaklarından çıkardığımız cevherimiz çok nadir olarak tüketilecek (ergitilecek) zenginliktedir. Genellikle konsantre etmemize ihtiyaç vardır. Çinko cevherleri başta yaklaşık % 5-15 arası çinko içermektedirler. Konsantrasyon işlemiyle konsantre cevherimiz %50-55 aralığında çinko elementi içerir hale getirilmektedir.

Çinko cevherinden metalik çinko üretimi temel olarak iki şekilde yapılmaktadır.

1. Elektrolitik işlem
2. Termal işlem

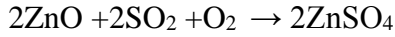
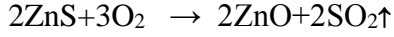
Dünyada yıllık olarak üretilen çinkonun yaklaşık % 90' ı elektrolitik yöntemle % 10'luk bölümü ise termal yöntemle üretilmektedir.

Her iki yöntemde de ortak olan uygulamalar:

1. Çinko cevherinin konsantre hale getirilmesi
2. Konsantre cevherin kavurma ile okside dönüştürülmesi

Çinko cevheri öncelikle kırma ve öğütme işlemi sonrası flotasyonla ayırma sonrası konsantre çinko cevheri konumuna getirilir. Bu aşamada yaklaşık %5-15 aralığında çinko içeren cevher çinko bakımından daha konsantre hale ve yaklaşık olarak % 50 çinko, % 32 kükürt, % 13 demir ve % 5 SiO₂ içerir hale getirilir.

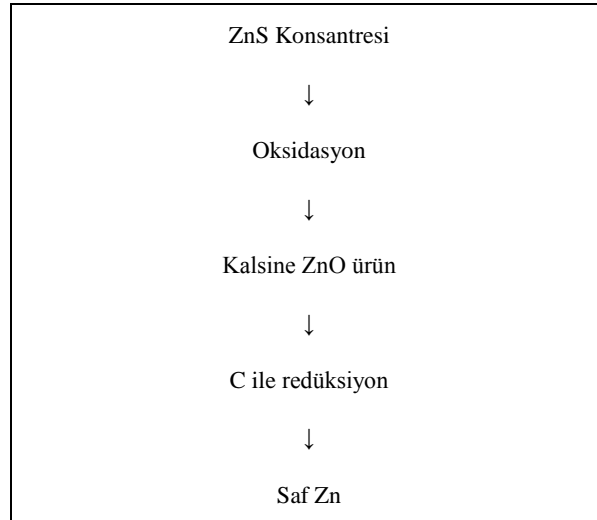
Kavurma Prosesi bir ön işlem olup, çinko cevherinden metalik çinko üretiminde her iki uygulama için de (Pirometalurjik-Hidrometalurjik) çinko konsantrelerine ilk uygulama cevherin kavrulmasıdır. Kavurma çinko sülfür konsantrelerini yüksek sıcaklıkta (900°C'den daha yüksek bir sıcaklıkta) çinko kalsinesi olarak isimlendirilen saf olmayan çinko okside dönüştürmektir.



Kavurma sonrası çinko konsantresindeki çinkonun yaklaşık % 90'ı çinko okside dönüşürken % 10'luk kısmı ise demir oksitle reaksiyona girerek çinko ferriti (ZnFe_2O_4) oluşturur [11].

2.4.1. Pirometalurjik Prosesle Zn Üretimi

Kavurma işlemiyle üretilen çinko oksit esaslı ürün (kalsine), karbonla redüklenmektedir. Pirometalurjik çinko üretimi akım şeması Şekil 2.4.'de verilmiştir.



Şekil 2.4. Pirometalurjik çinko üretimi akım şeması [14].

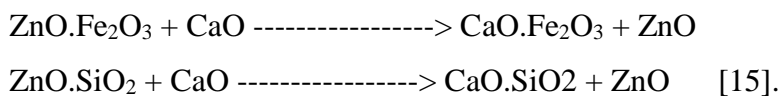
Düşey tip fırınlarda petrol koku vb. ile sinterlenmiş hale getirilen ürün, 1100 °C'de başlayıp 1300 °C'de tamamlanan (yaklaşık 12-15 saat) şu reaksiyon ile Zn buharına redüklenir.



Reaksiyona göre 1 kg. çinko üretebilmek için 5.4 MJ ısıya ihtiyacımız vardır. Çinko buharı ayrı bir kısımda soğutma plakalarından geçirilerek 650-700°C'ye soğutularak sıvı hale getirilir. Sisteme hava girişi engellenir. Çıkan gazlarda %90'a yakın CO vardır. Bu gaz fırının indirek olarak ısıtılmasında kullanılır [6].

Pirometalurji metoduna Mufl metodu da denilmekte olup, kalsine ve kömür karışımı halinde fırına şarj işlemi yapıldıktan sonra fırın dıştan yaklaşık 1400–1500 °C civarında ısıtma işlemine tabi tutularak şarj içerisindeki çinko oksit indirgenir ve oluşan çinko buharı kondansatörler vasıtasıyla destilasyon işlemine tabi tutulur.

Çinko oksidin CO vasıtasıyla indirgenmesi 700°C civarında olsa da istenen hızda reaksiyonun devam edebilmesi için sıcaklığın 1100°C'nin üzerine çıkılması gerekmektedir. Proses sırasında oluşan ferritlerin (ZnO.Fe₂O₃ ve 2ZnO.Fe₂O₃) bileşimindeki çinko oksidin karbon tarafından indirgenmesi yaklaşık 1500 °C civarında olup, ZnO'in karbon tarafından indirgenmesi kadar kolay olmaktadır. Şarja kalker katıldığı takdirde reaksiyonları hızlandırır:



2.4.2. Hidro-Elektrometalurjik Prosesle Çinko Üretimi

Bu metodla çinko üretimi daha önce izah edildiği gibi kalsineden hareketle yapılmaktadır. Kalsine makul randımanlarla çözünebilmesi için tekrar öğütülerek tane iriliği yaklaşık 75 mikronun altına düşürülmektedir [6].

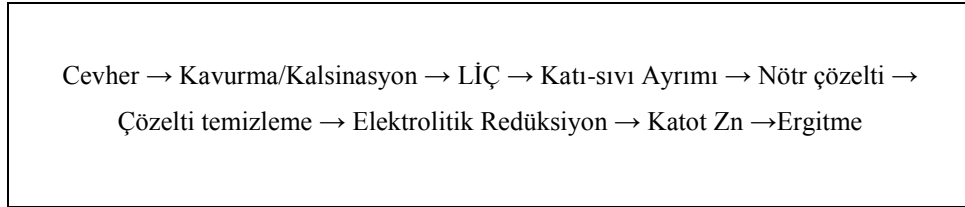
Bu prosesde öncelikle,

- 1- Cevher konsantre edilir,
- 2- Konsantre cevherin hava içerisinde kavrulması sağlanır [13].

Akabinde kavrulmuş ürün olarak elde edilen kalsineden itibaren üç aşamalı (akım şeması) bir proses gerçekleştirilir:

- a. Liç
- b. Çözelti temizleme
- c. Elektrolitik redüksiyondur.

Hidro-elektrometalurjik yolla çinko üretim metodu akım şeması Şekil 2.5.'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Hidro-elektrometalurjik yolla çinko üretim metodu akım şeması [6].

Liç artığından (Pb-keki) “sıcak asidik liç” sonunda Pb/Ag artığı üretilmektedir. Sementasyon artıklarından $Cd^{+2} + Zn^0 \rightarrow Cd^0 + Zn^{+2}$ reaksiyonuyla da Cd üretimi yapılmaktadır [6].

Kavurma sonrası elde edilen çinko konsantresi liç aşamasında çinko oksit diğer kalsinelerden ayrılır. Bu uygulama için sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılır. Çinko içeriği çözünüp çözeltiliye alınırken demir, kurşun ve gümüş çözünmeden ortamda çökelirler. Halbuki çözeltiliye geçen bazı safsızlıklar vardır ve sonuçta daha yüksek saflıkta çinko elde edebilmek için bu safsızlıkların bertaraf edilme mecburiyeti vardır. Konsantre cevher sülfürik asitle (H_2SO_4) liç işlemine tabi tutulur.

Liç işlemi : $ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$

Liç işlemiyle çözeltiliye iyonik halde (Zn^{+2}) geçen çinko elektroliz ünitesinde aşağıdaki reaksiyonla katot yüzeyinde saf halde üretilir.

Elektrolizdeki toplam reaksiyon: $ZnSO_4 + H_2O = Zn + H_2SO_4 + 1/2 O_2$ [11].

BÖLÜM 3. MEKANİK AKTİVASYON VE ETKİSİ

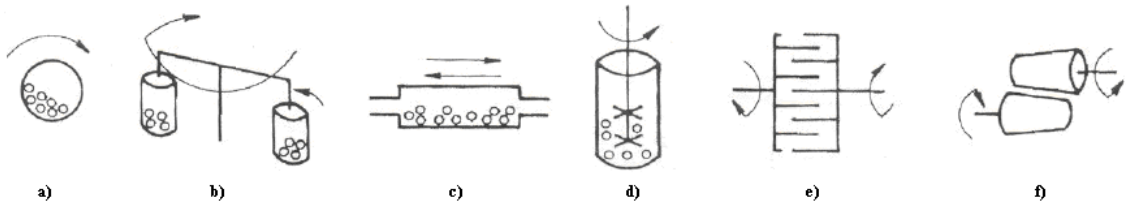
Mekanik aktivasyon geniş bir potansiyel uygulama alanına sahip bir bilim olup, yapı malzemelerinin özelliklerinin modifikasyonu, suni gübre üretimi, katalistlerin zenginleştirilmesi ve rejenerasyonu, tıbbi ilaçların üretimi, metal üretim proseslerinde yardımcı işlem, kimyasal teknolojilerde reaksiyon kontrolü vb. alanlarda kullanılmaktadır. Mekanik aktivasyon işlemi, Metalurji ve Malzeme mühendisliğinin ekstraktif metalurji alanında özel bir öneme sahiptir.

Heinicke bu uygulamayı “Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile ilgili, kimyanın bir dalıdır” tarif etmektedir [16].

3.1. Mekanik Aktivasyon

Smekal mekanik aktivasyonu değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlayan bir uygulama olarak ifade etmekte olup, yapısal yada kompozisyonda bir değişim olmuşsa bu mekanokimyasal bir prostestir demektedir. Bu durumda mekanik aktivasyon reaksiyonu ilerletmekte ancak bu reaksiyonun oluşumu esnasında etki etmemektedir.

Mekanik aktivasyon farklı çalışma prensiplerine sahip değirmenlerde gerçekleştirilir. Kullanılan farklı değirmen çeşitleri Şekil 3.1.’de verilmektedir.



Şekil 3.1. Mekanik aktivasyon değirmen çeşitleri; a)Bilyalı, b)Gezegensel, c)Titreşimli, d)Karıştırmalı bilyalı (atritör), e)Mil, f)Haddeli, değirmen [16].

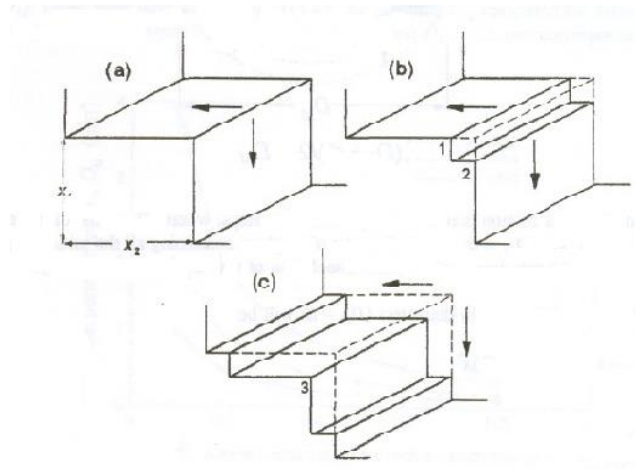
Değirmen tipi, öğütme ortamı tipi, öğütme atmosferi, öğütme türü, bilya/malzeme ağırlık oranı, değirmen hızı, öğütme zamanı gibi çeşitli faktörler mekanik aktivasyona etki eder [16].

3.2. Mekanik Aktivasyonun Etkisi

Minerallerin çözünmesine mekanik aktivasyonun etkisinin çözünmenin artması şeklinde olduğu, bunun başlıca sebepleri olarak da şunlar ifade edilmiştir:

1. Morfolojik düzensizlik,
2. Mineral partiküllerinin amorflaşması,
3. Tercihli çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması,
4. Uzayan öğütme esnasında minerallerin yüzey oksidasyonu [17].

Minerallerin öğütülmeleri, özellikle mekanik aktive edilmeleri sayesinde, aşağıdaki Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi, mineral partiküllerinin kırılması ve parçalanması esnasında üretilen, değişik boyutta ve şekilde teraslar ve basamaklar oluşmaktadır. Düz yüzeylere (teras bölgeleri) göre, basamak uçlarında reaksiyon hızı daha fazladır. Partiküllerdeki depolanan enerji ile amorf-polimorf dönüşümleri bu etkiyi oluşturarak çözünmesinde önemli bir rol oynamakta, mineralin çözünme kabiliyetini arttırmaktadır [18].



Şekil 3.2. Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme; (a)çözünme alanı, (b)basamak sayısının artması, (c)yeni basamak uçlarının oluşumu [18].

Kalkopritin çözünme sırasında yüzeyinde meydana gelen pasivasyon etkisi nedeni düşük kalan liç verimini artırmak amacıyla pek çok metot uygulanmakta olup, bunlardan biri de mekanik aktivasyon işlemidir. Mekanik aktivasyon, maddede kimyasal ve fizikokimyasal meydana getirerek özellikle sülfürlü cevherlerin reaksiyon hızlarını artırabilir ve liç edilebilirliğini iyileştirir. Bu sayede geleneksel liç metotlarında dahi avantajlar sunar. Örneğin mekanik aktivasyonla Mo/V sülfürleri soda/oksitleyiciler eşliğinde molibdat ve vanadat oluşumu sağlanarak Mo ve V un daha kolay geri kazanımı sağlanmıştır [19].

Tarım, kozmetik, beton vb. birçok alanda kullanılan kaolinlerin partikül boyutunun azaltılması yoluyla seramik sektöründe sinterleme sıcaklığının düşürülmesi amacıyla da mekanik aktivasyon kullanılmaktadır. DTA eğrisinden gözlendiği kadarıyla artan aktivasyon süresine bağlı olarak kaolinitin kütle kaybının ve por miktarının arttığı gözlenmiştir [20].

Mekanik aktivasyon ile cevher, atık, artık, hurda vb. nin değerlendirilmesi ve geri dönüşümü de olmak üzere fiziksel ve kimyasal hadiselerin kolaylaştırılması, gerçekleştirilmesi gibi birçok olayda kullanımı söz konusudur. Bu çerçevede reaksiyon sıcaklıklarının düşürülmesi, çözme hızının artırılması, kolay çözünebilen bileşiklerin oluşturulması, proseslerin daha basit ve daha ekonomik reaktör türüyle yapılabilir hale getirilmesi, reaksiyonların daha kısa sürelerde yapılabilmesinin temini gibi sonuçlar mekanik aktivasyonun bazı avantajlarındandır.

3.3. Mekanik Aktivasyon ile ilgili Literatürde Yapılan Bazı Çalışmalar

Literatürde pek çok mineral ve malzeme için mekanik aktivasyonun etkisi araştırılmaktadır. Bunlardan birinde Meksika kalkopiritinin ferrik sülfat liçine mekanik aktivasyonun etkisi araştırılmıştır. Çalışmada katı faz reaksiyonları da incelenmiştir. Gezegenel değirmende aktivasyon yapılırken değirmen hızı yanında oksitleyici madde olarak Fe^{-3} sülfatın ($(Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O)$) etkisi de incelenmiştir. Ayrıca liç sıcaklığı ve sülfat asidi konsantrasyonunun etkisi de araştırılmıştır. Fe^{-3} sülfatın $CuFeS_2$ ye ağırlıkça oranının 7 misli olduğu ve 600 devir/dk değirmen hızında

ve 2 saatlik aktivasyon sürelerindeki koşullarda en yüksek Cu verimlerine (yaklaşık %98) ulaşılmıştır [19].

Her yıl çok ciddi miktarda nadir toprak elementlerinin floresan lambalardan dolayı toprağa gittiği ve toprağın kirlenmesine sebep olduğu ifade edilerek, bu atıklardan NTE'lerin geri kazanımı üzerine yapılan bir çalışma da incelenmiştir. NTE lerin kazanımı üzerine asit liç, solvent ekstraksiyon ayrımı, süper kritik akışkan ekstraksiyonu, alkali füzyon ve mekanik aktivasyon yöntemlerinin söz konusu olduğu ifade edilerek, ilgili çalışmada alkali mekanik aktivasyon yöntemi ile floresan atıklardaki seryum ve terbiyum başta olmak üzere NTE lerin kazanımı çalışılmıştır. Farklı değirmen dönüş hızı, katı/bilya oranı, aktivasyon süresi yanında başka parametrelerin etkisi de incelenmiştir. Ortalama %90 lar civarında liç verimlerine ulaşıldığı gözlenmiş olup, bu verimlere 550 devir/dk değirmen hızında 50 dk dan daha fazla aktivasyon sürelerinde ulaşılmıştır. En yüksek verimlere alkali-aktivasyon yönteminde ulaşılmış olup, en düşük verimlere ise aktivasyonsuz asit liçiyle ulaşılmıştır [21].

Türkiye Çaldağ bölgesi lateritik nikel cevherleri üzerine yapılan bir çalışmada mekanik aktivasyonun etkisi de araştırılmıştır. Mekanik aktivasyon süresinin Ni ve Co ekstraksiyonu üzerine etkisinin araştırıldığı bu çalışmada artan aktivasyon süresi ile Ni ve Co kazanımının arttığı görülmüştür. En yüksek verimlere (%95'in üzerinde verimlere) aktivasyon süresinin maksimum olduğu 2 saatlik sürede ulaşılmıştır [22].

Kanada'da maden atığının değerlendirilmesi amacıyla yapılan bir çalışmada asıl olarak forsterit (Mg_2SiO_4) ve lizardit ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) minerallerinden müteşekkil cevherin karbonatlaşması için 3 farklı yüksek enerjili değirmen ile farklı atmosferde mekanik aktive edilmiş ürünlerin mukayesesi yapılmıştır. Sulu ortam karbonatlaştırması için gezegensel ve titreşimli değirmenlere göre karıştırmalı değirmenlerde yapılan aktivasyonun reaktiviteyi daha fazla artırdığı anlaşılmıştır. Artan öğütme şiddetinin lizardit kristal yapısında daha fazla deformasyona ve aktivasyona sebep olduğu gözlenmiştir [23].

Çin'e ait bir konsantre bor cevherinin içindeki B_2O_3 ün kazanım oranını artırmak amacıyla mekanik aktivasyondaki değirmen dönme hızı (200-600 devir/dk) ve süresinin (0-90 dk) etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada artan değirmen hızıyla B_2O_3 liç veriminin arttığı, en yüksek verime/hıza 600 d/dk da ulaşıldığı, aktivasyon süresinde ise 60 dk'lık sürenin liç hızına maksimum etki ettiği gözlenmiştir. Ayrıca cevherin yaklaşık $28 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lık en yüksek spesifik yüzey alanına 60 dk'lık aktivasyon süresinde ulaşıldığı da anlaşılmıştır. Üstelik termal eğrilerden aktivasyonla 3 endotermik pikin sıcaklığının düştüğü görülmüştür [24].

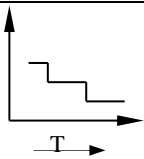
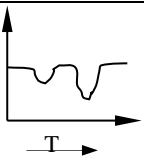
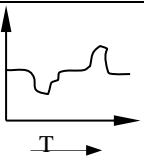
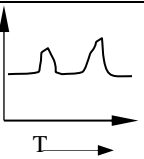
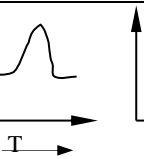
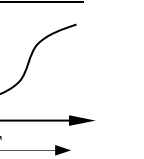
Literatürde kil mineraline aktivasyon süresinin etkisi yapılan TG-DTA-DTG çalışmaları ile de incelenmiş olup, kilin dehidratasyon sıcaklığının 0, 5, 10 ve 15 dk'lık aktivasyon koşullarında 727, 713, 708 ve 688°C olarak gerçekleşerek, aktivasyonsuz koşula göre 15 dk'lık aktivasyon ile dehidratasyon sıcaklığının yaklaşık 39°C azaldığı anlaşılmıştır [25].

BÖLÜM 4. TERMAL ANALİZ

Termal analiz, sıcaklık değişmesine bağlı olarak bir maddenin fiziksel özelliklerini verdiği ve kimyasal reaksiyonların sonucuyla özelliklerindeki değişimlerin ölçüldüğü ve yorumlandığı bir analitik tekniktir [26]. Kaydedici aygıt, numune sıcaklığını X-eksenine, diğer değişkeni ise Y-eksenine kaydeder. İncelenen parametrenin sıcaklıkla değişimi eğri üzerinden kolaylıkla görülür. İzotermal işlem durumunda ise sıcaklık değiştirilemediğinden X-ekseninde zaman parametresi yer alır [27].

Termal analiz eğrilerini etkileyen pek çok parametre mevcuttur [28]. Tablo 4.1.'de bazı termal analiz teknikleri hakkında genel bilgi ve tipik eğrileri gösterilmiştir [28].

Tablo 4.1. Bazı termal analiz teknikleri [28].

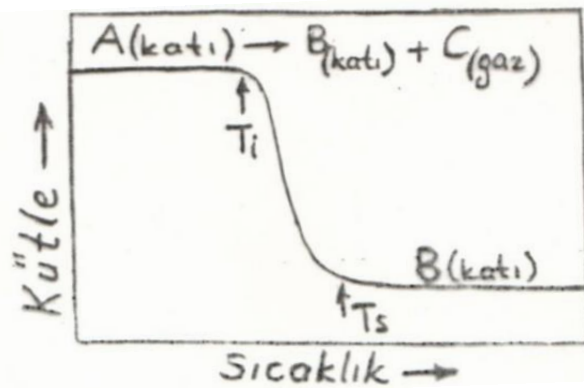
Uygulanan Termal Analiz Tekniği						
	Termogravimetri (TG)	Derivativ Termogravimetri (DTG)	Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	Diferans. Tarama Kalorimetresi (DSC)	Çıkan Gazın Analizi (EGA)	Termomekanik Analiz (TMA)
Ölçülen	Kütle (m)	Dm/dt	$T_{num.} - T_{ref}$ (ΔT)	Isı Akışı (dH/dt)	Isı İletkenliği	Hacim veya uzunluk
Çalışılan Aletin ismi	Termobalans	Termobalans	DTA cihazı	Kalorimetre	TC Hücresi (Dedektör)	Dilatometre (TMA)
Tipik Eğrisi						

4.1. Termogravimetrik Analiz

Bir maddenin sıcaklığın kontrol edildiği bir programla kütlelerini koruyabilme kabiliyetini (termal stabilite) incelemek için geliştirilen cihaza "Termobalans" denmektedir [26]. Termogravimetri esas itibarıyla, bir maddede sıcaklığın etkisiyle

vuku bulan bir veya birkaç gazın dışarıya çıkması veya bağlanması, ağırlık kayıp veya artışıyla birlikte ortaya çıkan bir veya birkaç reaksiyonun, ısıtılan numunenin özel bir terazide sürekli bir şekilde tartılması yoluyla incelenmesidir [29].

TG grafiğinden çıkarılan bilgilerin çoğu cihaz ve numune ile ilgili parametrelere bağlıdır. Değişik termobalanslardan ve değişik laboratuvarlardan çıkarılan TG eğrileri arasında anlamlı karşılaştırmalar yapmak çok zordur. Kullanılan ticari termobalans cihazları bu sorunu iyileştirse bile, tam olarak yeterli değildir. Aşağıda Şekil 4.1.'de tek kademeli bir kütle kaybı grafiği görülmektedir [27].



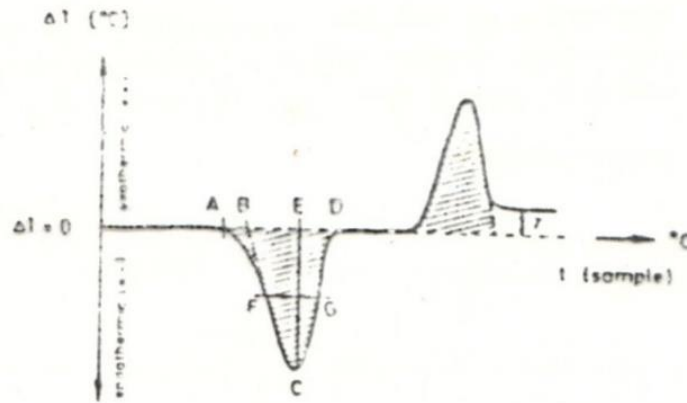
Şekil 4.1. Tek kademeli ağırlık kaybı eğrisi.

İlk sıcaklık olan T_i , termobalansın gözleyebileceği toplam kütle değişiminin başladığı ilk büyüklüktür. T_s ise son sıcaklık olup toplam kütle değişiminin bittiği, reaksiyonun tamamlandığı maksimum değerdeki sıcaklıktır [28]. Lineer ısıtma hızında T_s , T_i den büyük olmalıdır. $T_s - T_i$ farkına reaksiyon dilimi denilmektedir. Endotermik bozunma reaksiyonları için T_i ve T_s ısıtma hızının artması ile artmaktadır. Isıtma hızının T_s üzerine olan etkisi T_i üzerine olan etkisinden daha fazladır. Sadece TG eğrisi vasıtasıyla numunemizdeki bileşenlerin tespit edilmesi zordur. Termogravimetrik analiz ile bir numunedeki ağırlık kayıpları ve yüzdelerini doğru bir şekilde hesaplamak mümkündür [27].

4.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

DTA, incelenecek maddeyi sabit bir hızda ısıtırken meydana gelen ekzotermik ve endotermik reaksiyonların görüldüğü sıcaklıkları kaydetmekten ibarettir. DTA ile analizde esas, deney maddesi ile standart inert bir maddenin (Al_2O_3) ısıtılmaları sırasında aralarındaki ısı farklarının doğurduğu termo-elektrik akımın değerlendirilmesi sonucu T ve ΔT arasında çizilen grafiğe dayanır [29].

DTA'nın sonuçları, minerallerin belirlenmesi ve özelliklerinin tespiti için uygulanan fiziksel bir metottan daha çok deneysel şartlara bağlıdır. Şekil 4.2.'de örnek bir DTA eğrisi gösterilmiştir [28].



Şekil 4.2. Bir DTA eğrisinin karakteristikleri

Burada A noktası başlangıç sıcaklığını, B büyütülmüş başlangıç sıcaklığını, C pik sıcaklığını, D son sıcaklığı, CE çizgisi ΔT sıcaklık farkını, son sıcaklık ile ilk sıcaklık aralığını gösteren AD çizgisi reaksiyon sıcaklık aralığını, taralı olan reaksiyon aralığını, γ asıl orjin çizgisinin değişmesini göstermektedir. DTA sonuçlarının çok önemli bir özelliği pik sıcaklığıdır (C noktası) ki bu sıcaklık çok kesin bir şekilde ölçülebilir. Bu yüzden pik sıcaklığı DTA'nın en karakteristik özelliği olarak bilinmektedir [26]. Fakat bir reaksiyonun başlangıcı olan ilk sıcaklık (A noktası) da gerçekten önemlidir. Termodinamik olarak bu daha doğru bir noktadır. Halbuki bu sıcaklık çok doğru olarak ölçülemeyebilir. Pik sıcaklığı, numune ısıtma hızı ve madde miktarı gibi bir çok faktöre bağlıdır [28].

Katı ve sıvı bir numunenin ısıtılması veyahut soğutulması esnasında enerjideki bir değişmeyi içeren prosesler ve reaksiyonları DTA ile incelenebilir [29].

Çeşitli mineral ve kayaçlar hakkında DTA yöntemi kullanılarak aşağıdaki prosesler incelenebilmektedir [27].

1. Isıtma süresince endotermik reaksiyonların oluştuğu prosesler:
 - a) Dehidratasyon
 - b) Dehidroksilasyon
 - c) Dekompozisyon
 - d) Transformasyon (iç yapı değişimi)
 - e) Manyetik değişim
 - f) Sinterlenme ve ergime
 - g) Buharlaşma, süblimasyon, desorbsiyon
2. Isıtma süresince ekzotermik reaksiyonların meydana geldiği prosesler:
 - a) Oksidasyon (yanma dahil)
 - b) Amorf halden kristal yapı oluşumu (cam yapıdan metalik cam teşekkülü, amorf polimerden mikro kristallerin oluşumu)
 - c) Katılaşma
 - d) Kristal halden kristal yapı oluşumu (Kaolenden müllit oluşumu)
 - e) Soğutma sırasında yapısal değişim, f) Absorbsiyon, g) Polimerleşme

Tabiatta mevcut olan binlerce mineralin % 80 den fazlası en azından bu termal etkilerin birine sahiptir. Bu ise DTA'nın bu mineralleri belirlemek için kullanılabileceği manasına gelmektedir [27]. Albit mineralinin termal özellikleri ile ilgili DTA yöntemi kullanılarak yapılan bir çalışmada da farklı ısıtma hızlarına bağlı olarak erime noktası tespit edilmiştir [30]. DTA ile camsı geçiş sıcaklıkları da tespit edilmektedir. Yapılan bir çalışmada geçiş metal oksitlerini içeren camların ısıtma hızına bağlı camsı geçiş sıcaklıklarının ölçümü DTA yöntemiyle yapılmış ve tespit edilmiştir [31]. Nikel konsantrelerinin oksidasyonu TG/DTA çalışması ile incelenmiştir. Cevherdeki FeS ün Fe₂O₃ e oksidasyonunun 520 °C de ekzotermik reaksiyon verdiği, ikinci ekzotermik piki pendlandit (Fe_xNi_yS_z) mineralinin 575 °C de

verdiği ve Ni_2FeO_4 teşekkül ettiği tespit edilmiştir [32]. Çinko sülfür konsantrelerindeki kükürdün kavrulma sırasında uzaklaşması 930-980 °C de gerçekleşmektedir. Bu işlem sırasında katı fazda meydana gelen fazların $ZnSO_4$, $ZnFe_2O_4$ ve Zn_2SiO_4 olduğu, az miktarda da kavrulmamış ZnS 'ün kaldığı da ifade edilmiştir [33].

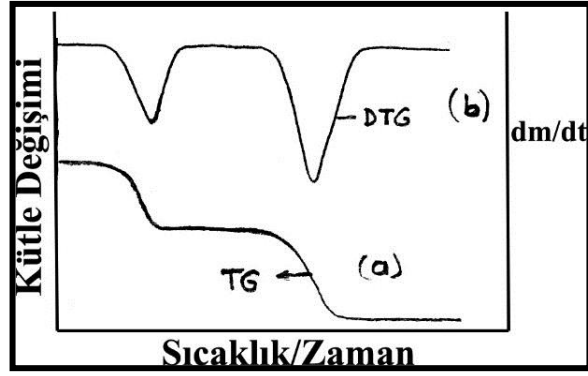
4.3. Derivatografik Termogravimetrik Analiz (DTG)

Termal metotlarla (TG ve DTA) ölçme yapılırken termik dekompozisyon esnasındaki kinetik olayların aynı anda meydana gelmesi, ölçme hataları meydana getirebilmektedir [28]. Bir numunedeki bileşenleri sadece TG eğrisi ile tanımak çok zordur. Ancak DTA ve TG'nin beraber uygulanmaları halinde daha yararlı sonuçlar alınmaktadır. Buna rağmen, bu metodla incelenen numunede ısı etkilerinin sebep olduğu ağırlık değişmelerinin hızı aynı anda ölçülememektedir. Bu yüzden, termoanalitik çalışmalarda yeni ölçme prensiplerinin ortaya konulması ve yeni metotların geliştirilmesi gerekmiştir. Bu maksatla da derivatografik termal analiz (DTG) metotları geliştirilmiştir [28].

Derivatografi tek kağıt üzerine numunenin DTA, TG, DTG ve sıcaklık grafiklerini kaydedebilen termal analiz sistemidir. Bu sistem analitik terazi, fırın, sıcaklık programlayıcısı, numune ve referans madde krozeleri, voltaj regülatörü, galvanometrik ışık kirişi, fotografik kağıt kaydediciden ibarettir [34].

Çalışılan kütle miktarı 10 mg–10 g arasındadır. Fırın atmosferik basınçta olduğunda yalnızca N_2 , O_2 , CO_2 , Ar gazı kullanılabilir [28].

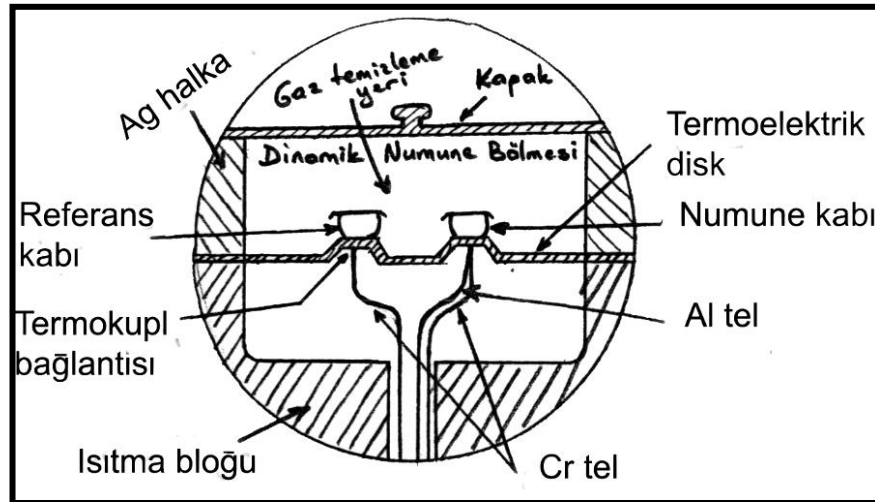
Şekil 4.3.'de iki tip eğri verilmiştir. Bunlardan derivatif eğri, TG sinyalinin elektronik bir cihaz tarafından diferansiyelinin alınmasıyla yada elde hesapla verilerin diferansiyelin hesaplanmasıyla elde edilebilir [27].



Şekil 4.3. TG ve DTG eğrilerinin karşılaştırılması a= kütle kaybı (TG) eğrisi, b=türev (DTG) eğrisi [27].

4.4. Diferansiyel Tarama (Scanning) Kalorimetresi (DSC)

DSC, DTA'ya benzer veriler veren bir tekniktir. Fakat çıkan eğrinin altındaki bütün alan, numunenin dışına veya içine doğru olan enerji (q) transferinin toplam miktarı ile doğrudan orantılıdır. Bu ordinat, herhangi bir zamandaki ısı transfer hızı (dq/dt) ile orantılıdır. Aşağıda Şekil 4.4.'de böyle kantitatif kalorimetrik ölçümleri yapmak için dizayn edilmiş bir hücre gösterilmektedir.



Şekil 4.4. DSC hücresinin kesiti (Levy ve arkadaşlarının DSC'si) [27].

DSC tekniği için sıcaklık aralığı -175°C ila $+725^{\circ}\text{C}$ arasındadır. Numune miktarı 0,1-100 mg arasında değişebilir. Sıcaklık hassasiyeti $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ olup, ısı hassasiyeti $2 \mu\text{cal/sn}$ değerinin altındadır. Fırın atmosferi statik veya dinamik şartlar altında, 0,3-0,5 atm basınçta (vakumda) ve N_2 veya Ar şartlarında olabilir.

Aynı tür fiziksel ve kimyasal davranış DTA ile olduğu gibi DSC ile de çalışılabilir. Bu yüzden iki teknikte benzer uygulamalara sahiptir. Halbuki DSC cihazları numunede oluşan enerji değişimini direkt olarak ölçer. Dolayısıyla reaksiyon ısıları, geçiş ısıları ve spesifik ısılar gibi ısıların kantitatif ölçümleri için DSC cihazları, DTA cihazlarından daha uygundur. Üstelik DSC ölçümleri, izotermal olarak yada çok düşük ısıtma hızlarında dahi hassasiyetinde kayıp olmaksızın yapılabilir.

Rigaku Denki cihazından elde edilen DSC eğrileri, DTA eğrileri için elde edilen geleneksel eğrilere benzeyerek ordinattaki yerini alır. Yani ekzotermik değişimler pozitif ordinat yönünde, endotermik değişimler ise negatif yönde yer alır. Halbuki Perkin-Elmer cihazından elde edilen DSC çizgileri, kalorimetrik pratiğe uymak için gelenekselin zıddına uygun olarak elde edilir. Sonuç olarak Rigaku DSC eğrileri DTA eğrilerinin yönüne uygundur (Egzotermik pik yukarı, endotermik pik ise aşağı yöndedir). Halbuki Perkin – Elmer cihazından elde edilen DSC eğrilerinde endoterm yukarı, ekzoterm aşağıya doğrudur. Bu yüzden asıl olan DSC’de termal değişimin tipi (yönü) değil, DSC sonuçlarını eğrilerin özellikle büyüklüğü belirler (ifade eder). DSC eğrilerinin izahı, piklerin tespiti, pik pozisyonlarının karşılaştırması ve standart malzemelerle kalibrasyon gibi bir çok hususta DTA eğrilerinin izahına benzerdir. Ayrıca işlem parametrelerinin (numune ağırlığı, ısıtma hızı, atmosfer v.b.) değişiminin etkisi DSC ölçümlerinde de gözden geçirilmeli, incelenmelidir. Temel fark şudur ki, cihaz kaynaklarından meydana gelen sapmalardan (distorsiyondan) DSC eğrileri daha az etkilenir [27].

Yapılan bir çalışmada ham petrolün TG-DTA, TG-FTIR ve TG-MS teknikleriyle karakterizasyonu incelenmiş olup, farklı ilavelerin konsantrasyonu ve kompozisyonunun ve tuzların yanma özelliklerine etkileri incelenmiştir [35]. Yapılan bir çalışmada bakır çinko kalay sülfür (Cu_2ZnSnS_4) kaplamanın kristalizasyon sıcaklığının DSC ile tespiti esas alınmış olup, farklı yöntemlerle üretilmiş bu katmanlar azot gaz atmosferinde 450-550°C’ler arasında gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon hacim oranının sıcaklık ve süreye göre değişimi incelenmiştir [36].

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Cevherin Temini ve Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan çinko sülfür cevher örneği, Çanakkale-Yenice Kalkım yöresinden OREKS MADENCİLİK LTD.ŞTİ'den konsantre halde (yaklaşık 2-3 kg) temin edilmiştir. Halen bölgede çinko, bakır, kurşun flotasyon tesisi işletilmekte olup, 10 milyon tonluk çinko rezervinin olduğu Firma Genel Müdürü Maden Mühendisi Ali ELMAAĞAÇ tarafından ifade edilmiştir. Konsantrenin homojen hale gelmesi için bilyalı ve halkalı değirmende öğütüldükten sonra neminden arındırılmak üzere etüvde bekletilmiş ve akabinde 74 mesh elek altına elenmiştir. Bütün çalışmalar bu numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu bölüm ve sonrasındaki çalışmalarda bu numuneyle ilgili olarak bazen konsantre, bazen kısaca cevher yada orijinal cevher (aktive edilmemiş cevher vb.) şeklinde bahsedilecektir.

5.2. Kimyasal Analiz

Orijinal cevheri temsil edecek şekilde alınan küçük bir numune Gizem Frit seramik fabrikasına XRF analizi için gönderilmiştir. Kimyasal analizi BRUKER AXS'in S8 Tiger Dalgaboyu Dağılımlı XRF analiz cihazı ile yapılmıştır (Şekil 5.1.).



Şekil 5.1. BRUKER AXS in S8 tiger dalgaboyu dağılımlı XRF analiz cihazı

XRF analizi sonuçları Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Numunenin kimyasal bileşimi.

ELEMENT	ZnO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	PbO	CuO	CaO
% Miktar	41,75	30,48	3,50	1,59	1,56	1,27	0,53	0,37
MnO	CdO	Al ₂ O ₃	MgO	As ₂ O ₃	K ₂ O	CoO	K.K	Nem
0,26	0,21	0,20	0,16	0,08	0,01	0,00	18,03	1,16

X-ışınları Floresans (XRF) spektrometresi genel olarak foton-madde etkileşmesi sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınları ve saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesinde kullanılır. Maddelerin bileşimini belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. X-ışınları gibi yüksek enerjili bir radyasyonla uyararak atomun dış yörüngelerindeki elektronları daha yüksek enerji düzeyine çıkarır. Uyarılan elektronlar ilk enerji düzeylerine döndüklerinde kazanmış oldukları fazla enerjiyi 0,1-50 Å dalga boylu X ışınları şeklinde geri verirler. Bu ikincil X-ışınları yayınımına floresans ışımaya adı verilir. Element tarafından verilen bu ışımaların dalga boyu her element için farklı olup, elementlerin tespitinde önemli bir özellik olarak kullanılır. Işımanın dalga boyunun saptanmasıyla elementin cinsi, saptanan bu ışının yoğunluğunun ölçülmesiyle element konsantrasyonu belirlenir [37].

5.3. SEM-EDS Çalışmaları

Konsantre cevherin orijinal, aktive edilmiş ve 600, 700, 800 ve 900°C’de kavurma yapılmış numunelere tane boyut analizleri, elementel analizler ve mapping çalışmaları yapabilen “Jeol JSM 6060 LV” marka cihaz ile taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) Şekil 5.2.’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Jeol JSM 6060 LV marka SEM cihazı

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazında, ısıtılan bir elektron kaynağından (katot) elektron ışını yayılır. Bu ışınlar elektromanyetik merceklerle küçük çaplı olacak şekilde odaklanır. Uygulanan voltaj (hızlandırma voltajı) 10.000-50.000 V civarındadır. Yüzeyden geçen primer elektron akımı yaklaşık 10^{-7} - 10^{-8} A’dır. Vakum ihtiyacını sağlamak için, bir difüzyon pompası veya turbo moleküler pompa kullanılır. Elektron kaynağı ise numunenin yüzeyine bakan ince bir prob içerisinde (vakumda) ayarlanır. Elektron ışını, televizyon ekranında görüntü oluşturmak için kullanılan katot ışını tüpünde (CRT) olduğu gibi, tarama sargıları yardımıyla numuneyi tarar. Elektronlar yüzeye nüfuz ettikçe, yüzeyden elektronların veya fotonların yayılmasına yol açan etkileşimler meydana gelir. Numune yüzeyinden yayılan elektronların bir kısmı detektörlerce toplanır. Detektörlere gelen elektron akımı primer ışının akımından daha küçüktür (10^{-12} A). Amplifier cihazı elektron çoğalması değerini kuvvetlendirir. Bu kuvvetlendirilmiş sinyal, katot ışını tüpünde oluşan parlaklığı

kontrol etmek suretiyle tüpte bir görüntü meydana getirir. Numune üzerine çarpan ışınlarla ait her bir nokta ekran üzerinde detaylandırılır [37].

5.4. Aktivasyon Çalışmaları

Çinko konsantresi 30, 60 ve 120 dakika süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerin mekanik aktivasyon işlemi için Şekil 5.3.'te gösterilen Fritch marka gezegensel bilyalı değirmen kullanılmıştır. Aktivasyon işlemi için kullanılan haznenin iç cidarı aşınmaya dayanıklı ve sert wolfram karbürden (WC) olup, aktivasyon işleminde 10 mm çaplı 45 adet WC bilya kullanılmıştır. Bilya/Numune ağırlık oranı 30 olarak seçilmiştir. Aktivasyon hızı (gezegensel bilyalı değirmen hızı) 600 devir/dakika'dır. Öğütme işlemleri kuru ortamda gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.3.b).



Şekil 5.3. a) Gezegensel bilyalı değirmen, b)WC'den öğütme haznesi ve bilyalar

Aktivasyon işlemi için konsantre çinko cevheri, bilya/katı oranı 30 olacak şekilde, 30, 60 ve 120 dk sürelerde, 600 devir/dk devir hızındaki koşullar tercih edilmiştir.

5.5. X-Işınları Difraktometresi Çalışmaları

Rigaku marka D/MAX/2200/PC model X-ışını cihazı ile aktivasyon öncesi, sonrası ve 600, 700, 800 ve 900°C’de kavrulma yapılmış ve kavrulma yapılmamış çinko sülfür cevherlerine mineralojik analizler yapılmıştır. Bu suretle aktivasyonun, kavurmanın kristalin bileşikler üzerindeki etkileri de ortaya konmuştur.

5.6. Termal Çalışmalar

Termal çalışmalar statik ve dinamik olmak üzere iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Statik yöntem, belirli sıcaklıktaki mufl tipi bir fırında sabit sürede gerçekleştirilmiştir. Dinamik yöntem ise simültane termal analiz cihazında aşağıda ifade edilen şartlarda gerçekleştirilmiştir.

Statik yöntemde numuneler oda sıcaklığında fırına atılmış, belirlenmiş sıcaklıklara kadar getirilerek, o sıcaklıkta toplam 4 saat olacak şekilde kavurma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Dinamik yöntemde termal çalışmalar TA marka Q600 model simültane termal analiz cihazı kullanılarak 10°C/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Orijinal cevher/konsantrenin kavrulma özelliklerini görmek, mekanik aktivasyonun çinko sülfürün termal dekompozisyonuna etkisini incelemek amacıyla termal analizleri (TG, DTG, DTA ve DSC) yapılmıştır. Bunun için yapılan çalışmalar hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Kavrulmuş numunelerin (aktive edilmiş ve edilmemiş numunelerin 600, 700, 800 ve 900°C’lerde) grafitle karıştırılarak, redüksiyon koşullarının incelenmesi için yapılan çalışmalar ise havasız ortamda ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Numunelere oda sıcaklığından 1300°C’ye kadar dinamik bir termal işlem uygulanmıştır.

Redüksiyon çalışmaları için ihtiyaç duyulan karbon hesabı, kavurma sırasında açığa çıkan ağırlık kayıplarından hareketle, kavrulmuş numunelerdeki ZnO %’leri

hesaplanmış, bu oksit içeriğine yetecek stokiometrik karbon ihtiyacının %20 fazlası ilave edilmiştir. Deneysel çalışmalarda belirtilen karbon ilavesi bu hesaptan hareketle yapılmıştır.

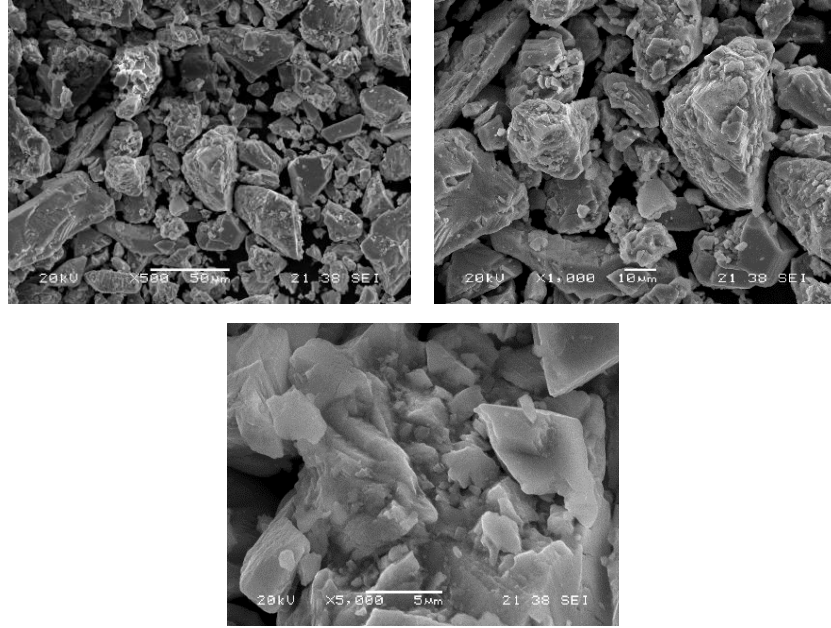
BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Orjinal Cevherle İlgili Yapılan Çalışmalar

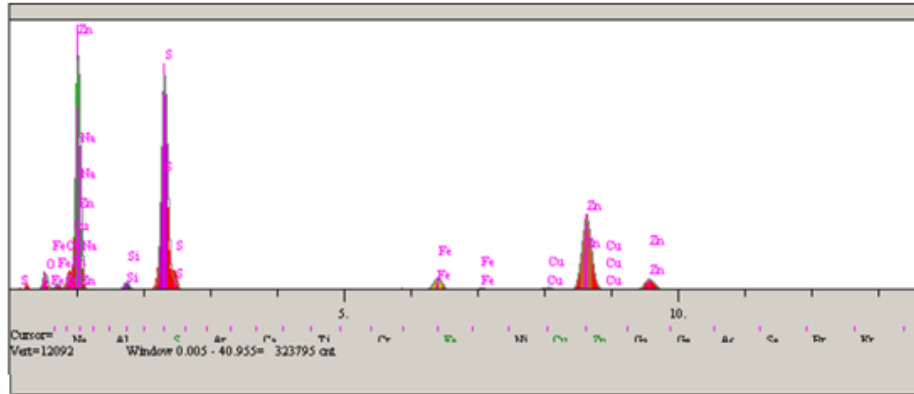
Çinko cevheri ile ilgili (orijinal cevher) olarak yapılan çalışmalar öncelikle aktive edilmiş ve edilmemiş diye iki kısımda incelenmiştir. Yöntem kısmında ifade edildiği gibi orijinal cevher gezegensel değirmende aktivasyon işlemine tabi tutularak ve tutulmadan çeşitli işlemlere ve karakterizasyon çalışmalarına maruz bırakılmış olup, çalışma sonuçları detaylı olarak ileriki kısımlarda irdelenmiştir.

6.1.1. Aktive edilmemiş cevherle ilgili yapılan çalışmalar

Aktive edilmemiş cevherle ilgili yapılan SEM-EDS ve mapping analizi Şekil 6.1’de görülmektedir.

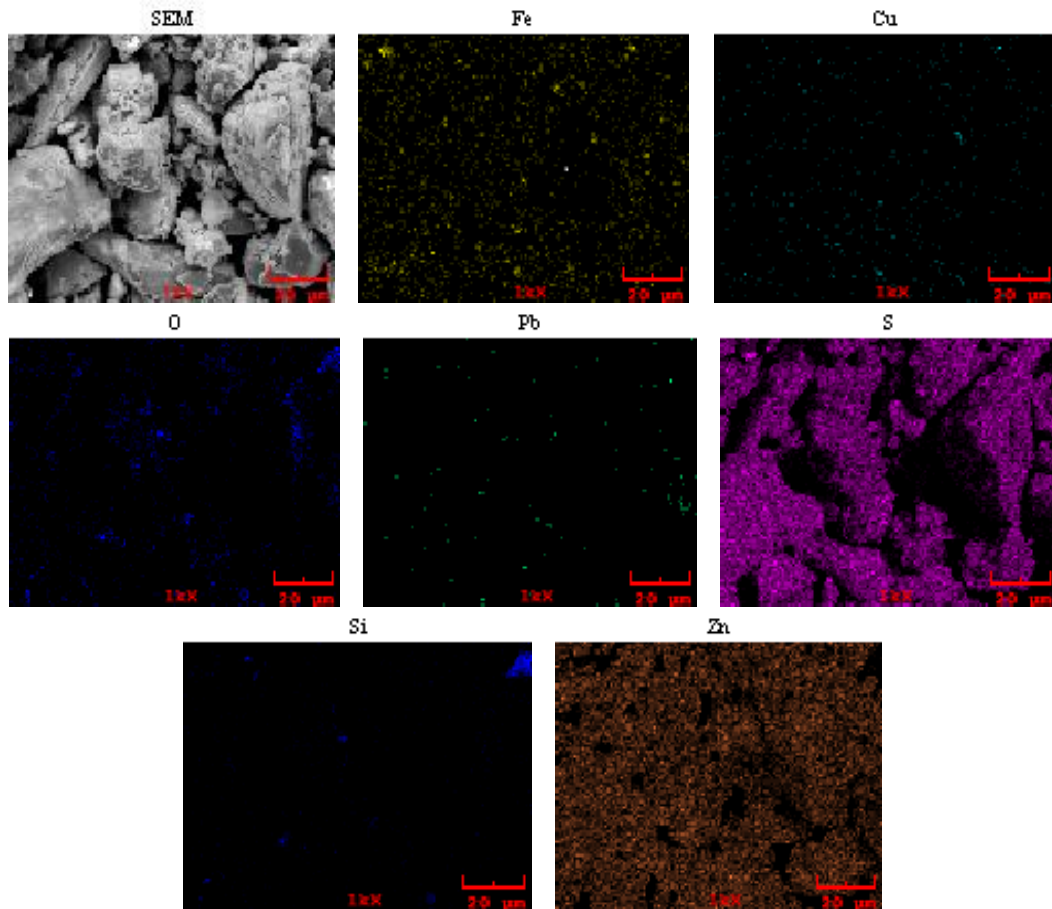


(a)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	9.48	0.242	7.193	wt.%	
Na	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
Si	Ka	5.39	0.183	1.248	wt.%	
S	Ka	154.10	0.977	28.249	wt.%	
Fe	Ka	12.62	0.279	3.572	wt.%	
Cu	Ka	3.00	0.136	1.543	wt.%	
Zn	Ka	87.31	0.735	56.668	wt.%	
Pb	La	0.37	0.048	1.527	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

(b)

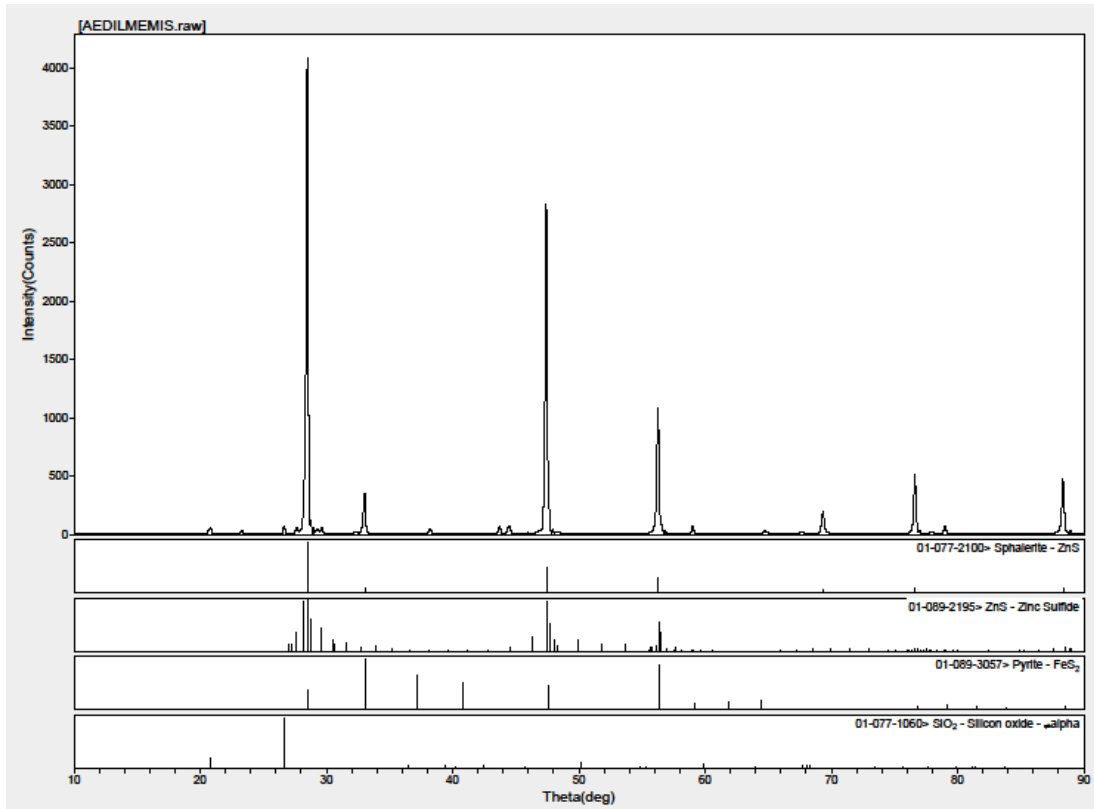


(c)

Şekil 6.1. Aktive edilmemiş orjinal cevherin a)SEM b)EDS ve c)mapping analizi.

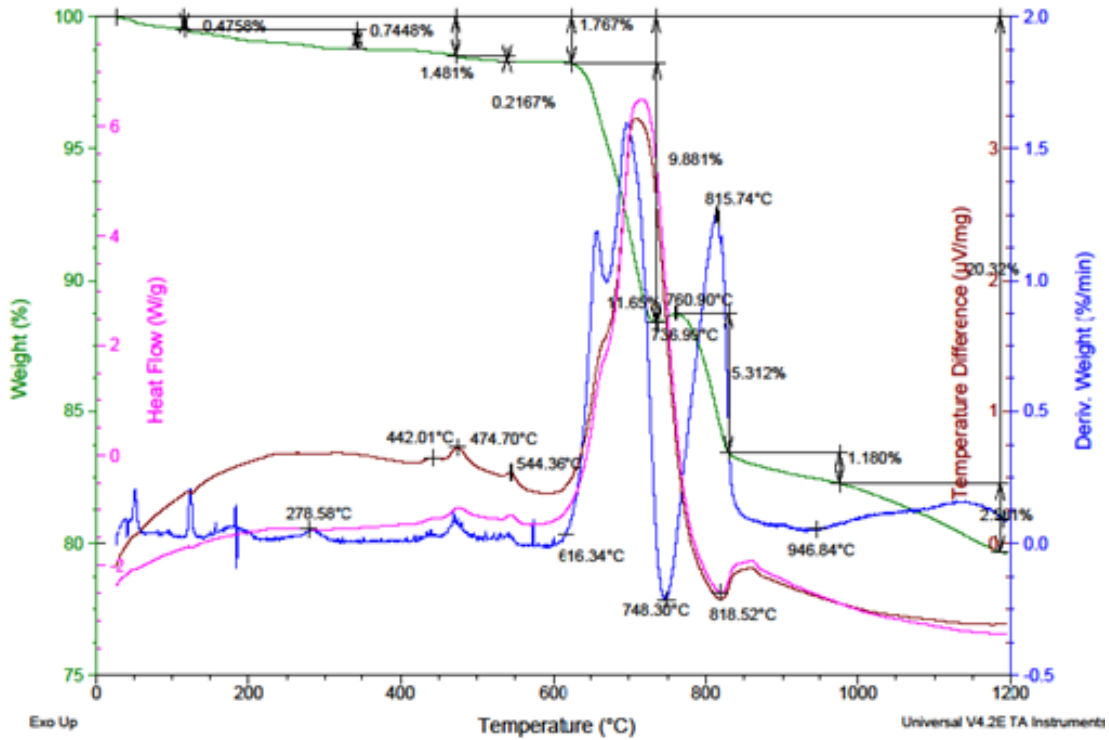
Şekil 6.1.'den görüldüğü gibi cevherin elementel olarak çinko ve kükürt esaslı olduğu anlaşılmaktadır. % ağırlıkça en fazla bulunan metalik bileşenin çinkodan sonra kükürt olduğu anlaşılmaktadır. Cevherde ayrıca Cu, Pb, Fe, Si ve O in az da olsa olabileceği de anlaşılmaktadır. Si un oksitli, diğer bileşenlerin ise sülfürleri şeklinde olabileceği gene bir yaklaşımla ifade edilebilir. Bileşiklerin türlerini ancak X-ray çalışması ile anlamak mümkündür. SEM analizinde görüldüğü gibi partiküller farklı boyutlarda olsalar da genel anlamda 10-50 mikron aralıklarında oldukları, küresel değil, prizmatik şekilli ve çok kademeli, merdiven şeklinde bir yüzey yapısıyla kırıldıkları da anlaşılmaktadır.

Orjinal çinko cevherinin X-ray analizi Şekil 6.2.'de görülmektedir. Şekil 6.2.'den görüldüğü gibi cevherin sfalerit (ZnS) esaslı sülfürlü çinko cevheri olduğu, demirli bileşik olarak piritin de varlığı görülmektedir. Yapıda hekzagonal yapıda ikinci bir ZnS bileşiğinin de mevcut olduğu gözlenmiştir. Ayrıca yapıda SiO₂ nin de varlığına rastlanmıştır. EDS de elementel olarak varlığı gözlenen bakır (Cu) ve kurşun (Pb) bileşiklerine ise rastlanmamıştır. Bu metallerin bileşiklerinin X-ray analizi ile tespit edilebilecek % lerin altında olması muhtemeldir.



Şekil 6.2. Orjinal çinko cevherinin X-ray analizi

Orijinal çinko cevherinin termogravimetrik (TG), diferansiyel termal analiz (DTA), diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve derivatografik termogravimetrik analiz (DTG) sonuçlarını içeren termal analiz eğrileri Şekil 6.3.'de verilmiştir.



Şekil 6.3. Orijinal çinko cevherinin termal analizi

Şekil 6.3.'den görüldüğü gibi hava ortamında yapılan termal analiz sonucu çinko cevherinin toplam ağırlık kaybı % 20,32 olarak bulunmuştur. Bu ağırlık kaybının asıl gerçekleştiği kısım 616,34 °C'den sonra gerçekleşmiştir. Bu sıcaklığa kadar numunede %1,767'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiş iken, bu sıcaklıktan sonra %18,553'lük ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu da toplam ağırlık kaybının %91,30'luk kısmının bu sıcaklıktan sonra oluştuğunu göstermektedir. Bu kayıp cevherdeki toplam kükürdün miktarından fazla olduğundan dolayı numuneye termal analiz sırasında oksijen girişi gerçekleşerek numunenin sülfatlaştığı anlaşılmaktadır. Bu durumu 736°C'de TG eğrisindeki stabilizasyon da açıklamaktadır. Ayrıca kavurma çalışmalarında da benzer bileşiklerin oluştuğu X-ray analizi ile ispatlanmıştır.

Literatürde Bournonite ($2\text{PbS}\cdot\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$) mineralinin 137°C'de küçük bir endotermik pik; 288, 327, 432, 490, 578 ve 644°C'lerde küçük ekzotermik pikler

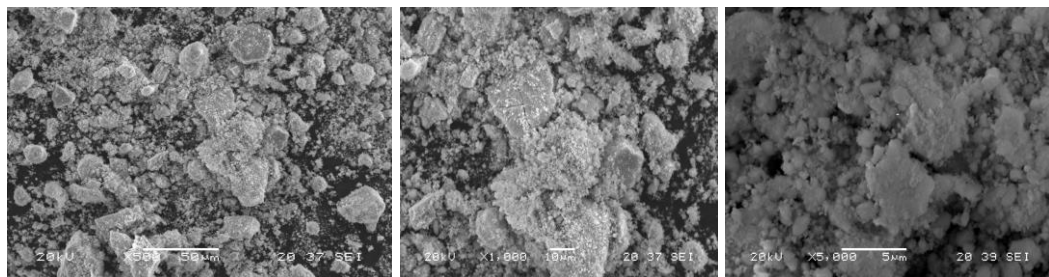
verdiği gene literatürde ifade edilmektedir. Bizim numunemizde de bu sıcaklıklara denk gelen küçüklü büyüklü pikler söz konusudur. EDS’de elementel olarak bakır, kurşun varlığına da rastlanmaktadır. Bu elementlerin az oluşundan müteşekkil X-ray analizinde gözükmesi de ağırlık kayıplarında çok hassas olan termal analiz çalışmaları bunların belirlenmesinde önemli bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bizim numunemizdeki termal piklerin literatürdekilerle uyumlu olması nedeni ile de bu mineralin varlığından söz etmek olasıdır.

Çinko sülfür (α -ZnS-sfalerit) mineralinin 420 ve 505°C’lerde iki küçük, 820°C’de ise büyük ekzotermik pikler verdiği ifade edilmiştir. Gene çinko sülfür minerali olan wurtzite (β -ZnS) in ise 688, 722 ve 744°C’lerde peşpeşe ayrı üç pik şeklinde veya 700°C’lerde büyük tek bir ekzotermik pik şeklinde pikler verdiği literatürdeki eğrilerden ve tablolardan görülmüş, 815°C’de ise ayrı tek bir orta/büyük bir pik verdiği tablolarda ifade edilmiştir. Bu yüzden numunede iki çeşit ZnS mineralinin olduğu eğrilerin yorumundan ifade edilebilir. Bu durumu X-ray analizi de desteklemektedir.

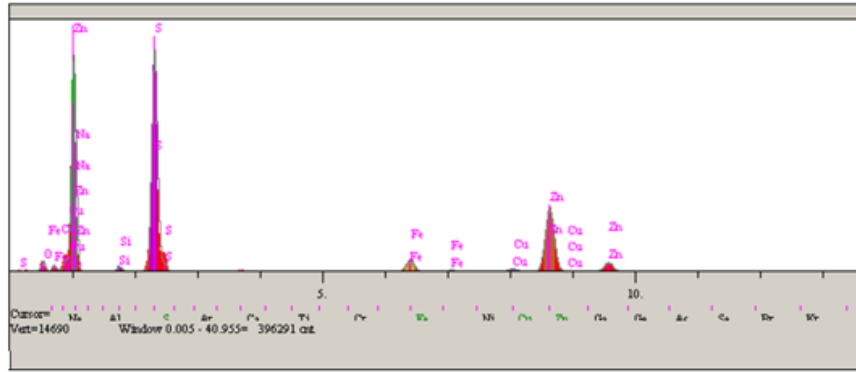
Piritin ise 468°C’de büyük bir ekzotermik, 515 ve 570°C’lerde ise küçük bir ekzotermik pik verdiği, 580°C’de bir faz dönüşümü ile küçük bir endotermik pikin de görülebildiği, ifade edilmiştir. Termal eğriler piritin varlığına işaret eden pikler verse de X-ray analizi de piritin varlığını doğrulamaktadır [38].

6.1.2. Aktive edilmiş cevherle ilgili yapılan çalışmalar

Bölüm 5.4.’deki şartlarda 30 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevherin EDS-SEM ve Mapping görüntüleri Şekil 6.4.’te verilmiştir.

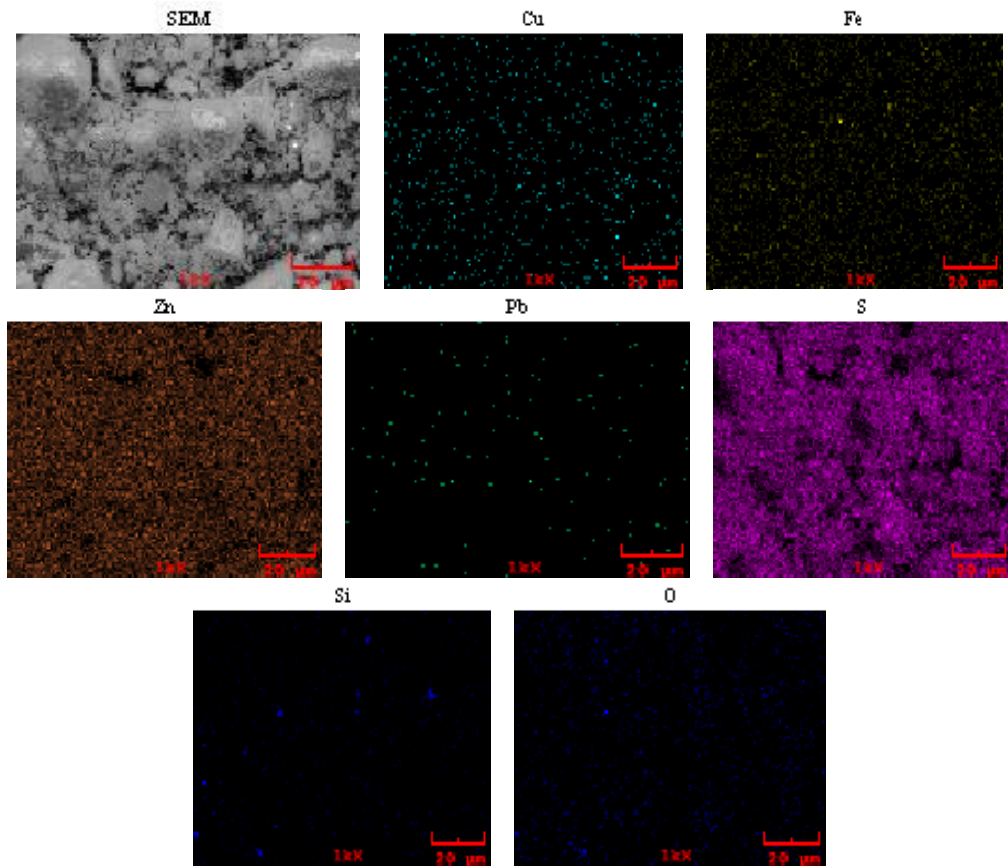


(a)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	8.00	0.223	5.352	wt. %	
Na	Ka	0.00	0.000	0.000	wt. %	
Si	Ka	4.50	0.167	0.862	wt. %	
S	Ka	207.56	1.133	31.733	wt. %	
Fe	Ka	16.59	0.320	4.034	wt. %	
Cu	Ka	4.90	0.174	2.147	wt. %	
Zn	Ka	98.07	0.779	53.881	wt. %	
Pb	La	0.57	0.059	1.991	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

(b)

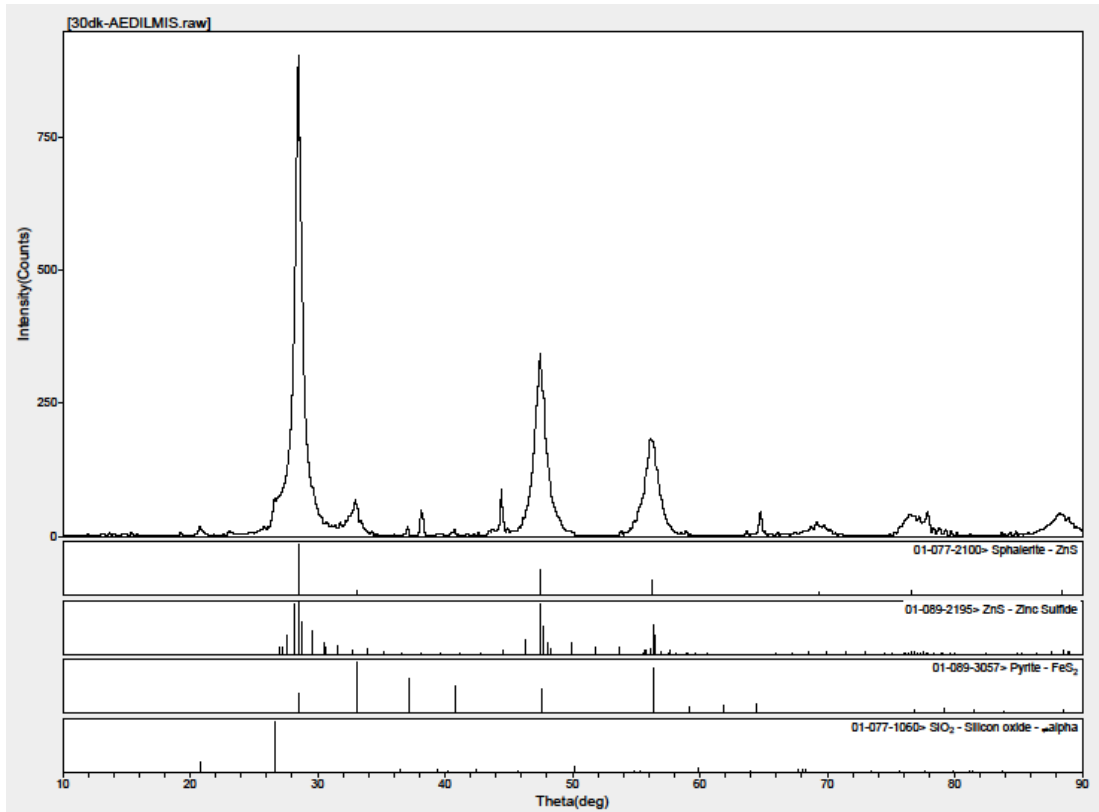


(c)

Şekil 6.4. 30 dk aktive edilmiş ve kavrulmamış cevherin a)SEM b)EDS ve c)Mapping analizi

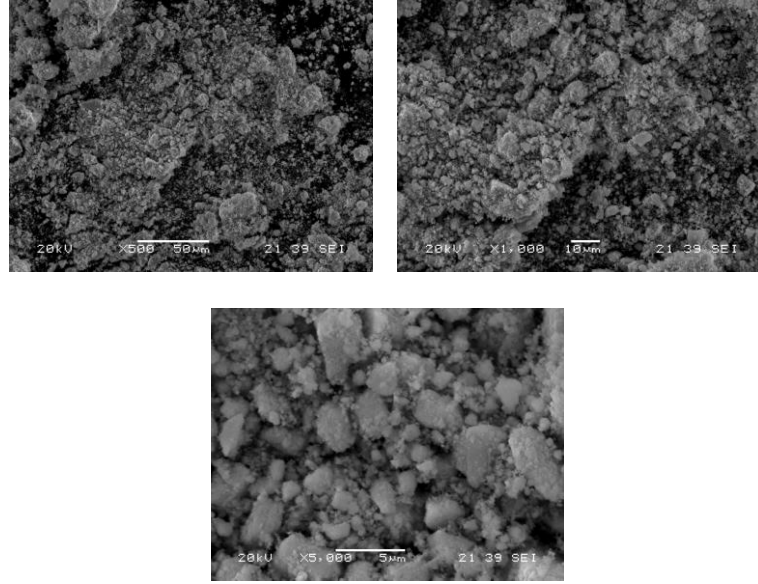
Şekil 6.4.'te görüldüğü gibi aktive numunenin gene orijinal cevherde olduğu gibi elementel olarak çinko ve kükürt esaslı olduğu anlaşılmaktadır. % ağırlıkça en fazla bulunan metalik bileşenin çinkodan sonra kükürt olduğu anlaşılmaktadır. Cevherde ayrıca Cu, Pb, Fe, Si ve O in az da olsa olabileceği de EDS verilerinden anlaşılmaktadır. Aktive edilmiş ve edilmemiş cevherin EDS sonuçlarının benzer olduğu da gözükmektedir. Aktivasyon işleminin asıl etkisinin kavurma ve/veya redüksiyon hadiselerinde gözükmesi de muhtemeldir. Aktive edilmemiş ve 30 dk aktive edilmiş cevherlerin mapping görüntüleri mukayese edildiğinde, renk dağılımının aktive edilmiş cevherde homojen olarak dağılmış bir yapıda olması, aktivasyon ile ciddi anlamda tane küçülmesi yanında homojen bir karışımın elde edildiğini de göstermektedir.

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 30 dk aktive edilmiş cevherin X-ray analizi Şekil 6.5.'de gözükmektedir. Şekilden görüldüğü gibi cevherin sfalerit (ZnS) esaslı sülfürlü cevher olduğu, demirli bileşik olarak piritin de varlığı gözükmektedir. Ayrıca yapıda SiO₂ nin de varlığına rastlanmıştır. EDS de gözükken Cu ve Pb nun X-ray de gözükmemesi ise, bu metalik bileşenlerin yapıda daha az olmasındandır.

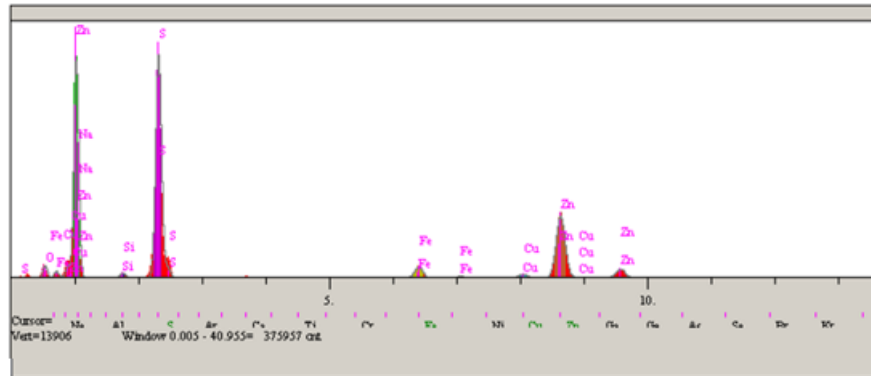


Şekil 6.5. 30 dk aktive edilmiş cevherin X-ray analizi

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 60 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevherin EDS-SEM ve Mapping görüntüleri Şekil 6.6.'da verilmiştir.

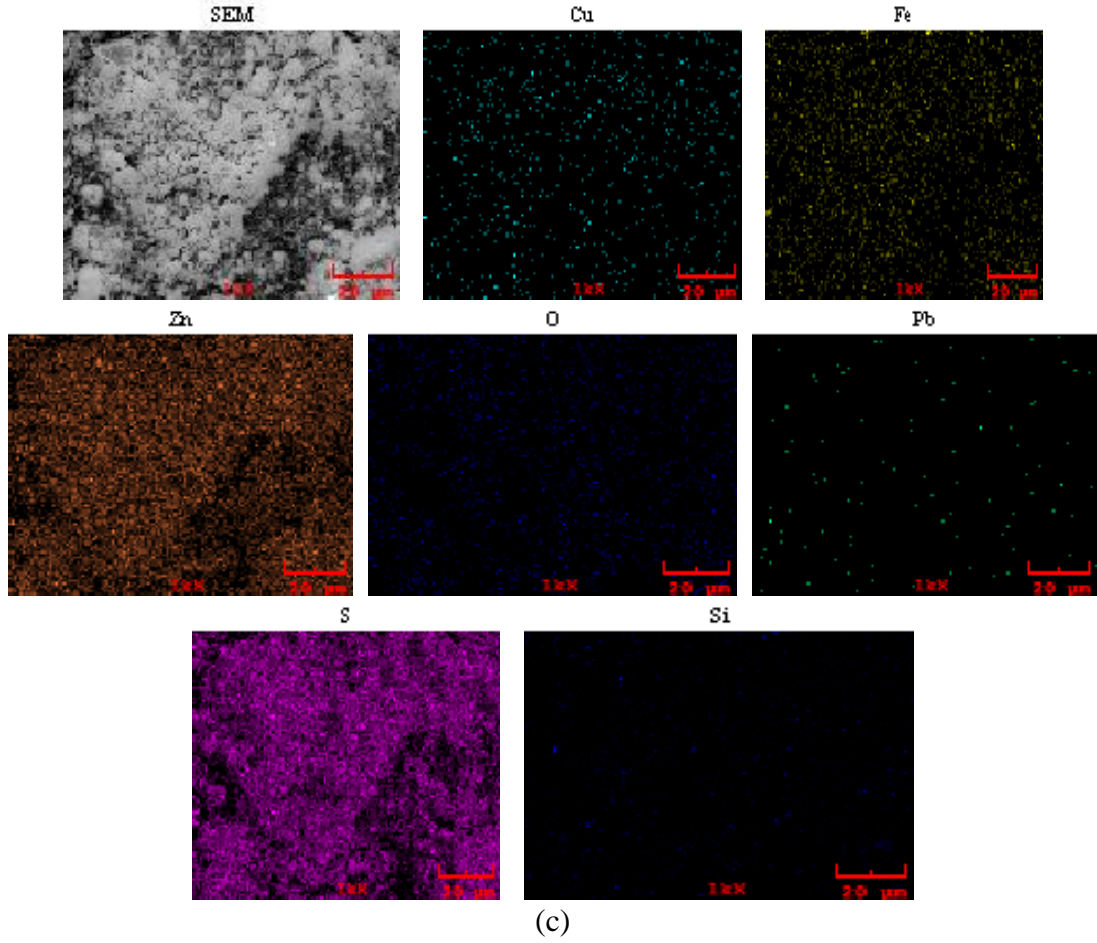


(a)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	8.76	0.233	6.195	wt.%	
Na	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
Si	Ka	4.29	0.163	0.874	wt.%	
S	Ka	193.39	1.094	31.470	wt.%	
Fe	Ka	14.80	0.303	3.828	wt.%	
Cu	Ka	5.03	0.176	2.349	wt.%	
Zn	Ka	91.53	0.753	53.571	wt.%	
Pb	La	0.46	0.053	1.714	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

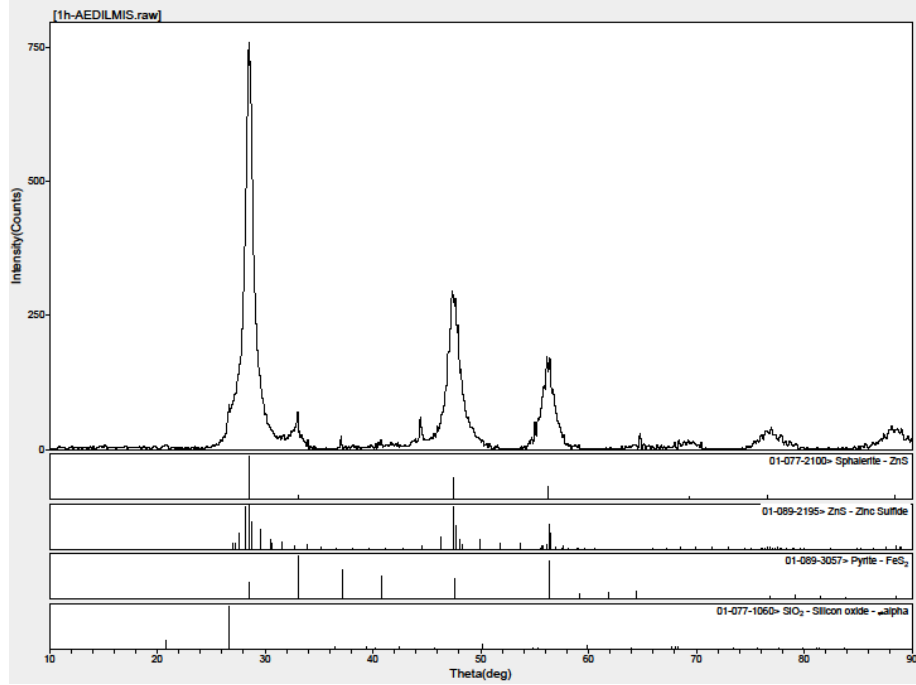
(b)



Şekil 6.6. 60 dk aktive edilmiş ve kavrulmamış cevherin a)SEM b)EDS ve c)Mapping analizi

Şekil 6.6.'dan görüldüğü gibi cevherin gene orijinal cevherde olduğu gibi elementel olarak çinko ve kükürt esaslı olduğu anlaşılmaktadır. % ağırlıkça en fazla bulunan metalik bileşenin çinkodan sonra kükürt olduğu anlaşılmaktadır. Cevherde ayrıca Cu, Pb, Fe, Si ve O in az da olsa olduğu da anlaşılmaktadır. Aktive edilmiş ve edilmemiş cevherin EDS sonuçlarının benzer olduğu da gözükmektedir. Buradan çıkan sonuç aktivasyon işlemi sırasında cevherde ciddi bir değişimin olmadığı, belki nemin çıkışından kaynaklanan % içeriklerde kısmi değişimlerin olduğu EDS den anlaşılmaktadır. Aktivasyon işleminin asıl etkisinin kavurma ve/veya redüksiyon hadiselerinde gözükmesi de muhtemeldir.

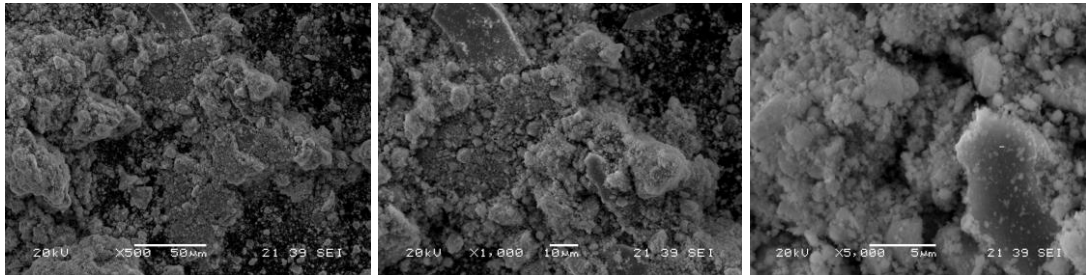
Bölüm 5.4.'deki şartlarda 60 dk aktive edilmiş cevherin X-ray analizi Şekil 6.7.'de görülmektedir.



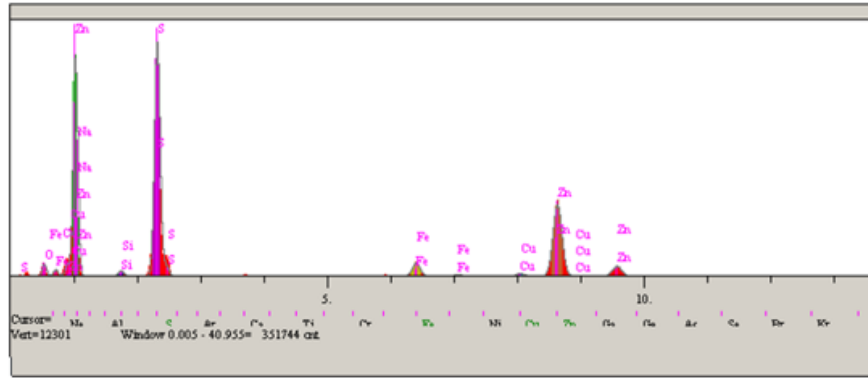
Şekil 6.7. 60 dk aktive edilmiş cevherin X-ray analizi

Şekil 6.7.'den görüldüğü gibi cevherin sfalerit (ZnS) esaslı sülfürlü cevher olduğu, demirli bileşik olarak piritin de varlığı görülmektedir. Ayrıca yapıda SiO_2 nin de varlığına rastlanmıştır. EDS de gözükken Cu ve Pb nun X-ray de gözükmemesi ise, bu metalik bileşenlerin yapıda daha az olmasındandır.

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 120 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevherin EDS-SEM ve Mapping görüntüleri Şekil 6.8.'de verilmiştir.

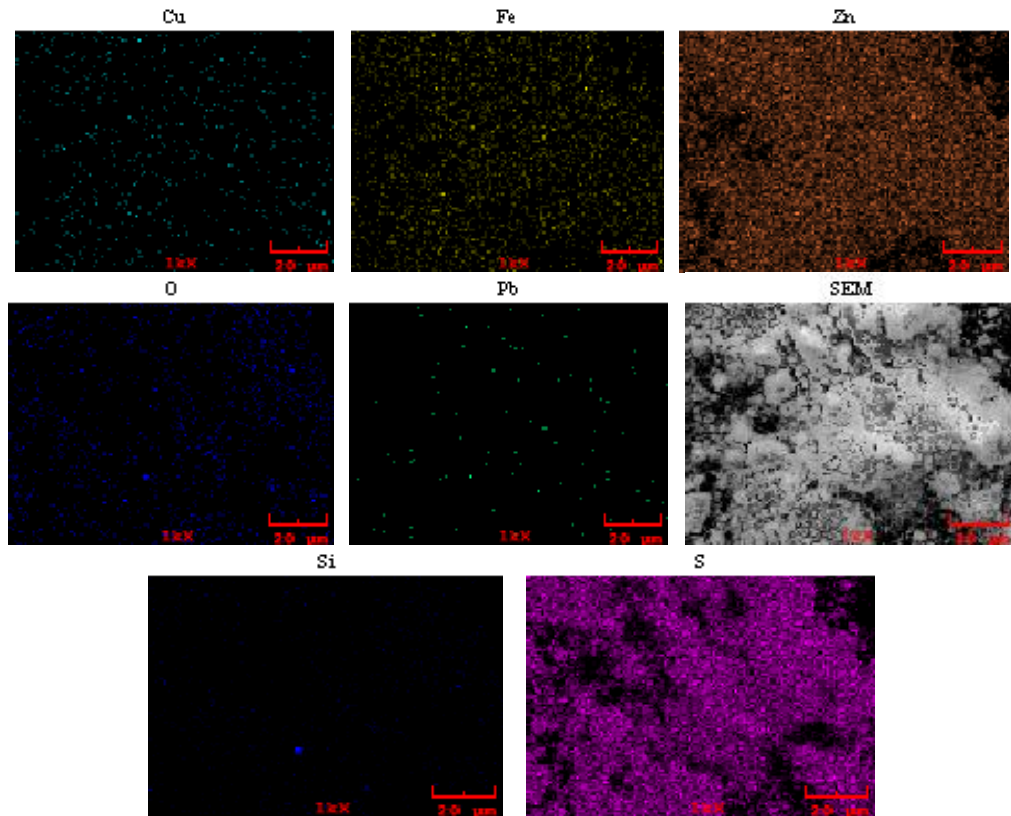


(a)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	8.06	0.223	5.686	wt.%	
Na	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
Si	Ka	4.55	0.168	0.951	wt.%	
S	Ka	180.32	1.056	29.932	wt.%	
Fe	Ka	15.51	0.310	4.024	wt.%	
Cu	Ka	3.83	0.154	1.800	wt.%	
Zn	Ka	94.53	0.765	55.838	wt.%	
Pb	La	0.47	0.054	1.769	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

(b)

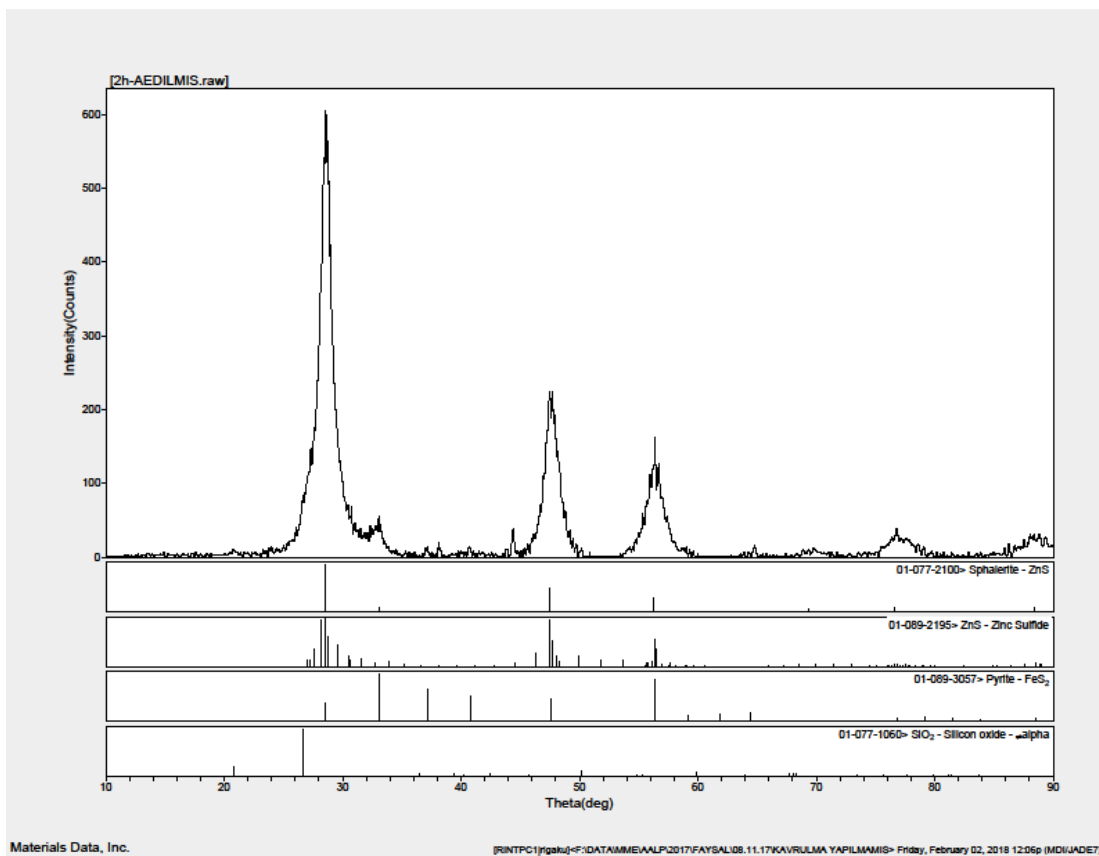


(c)

Şekil 6.8. 120 dk aktive edilmiş ve kavrulmamış cevherin a)SEM b)EDS ve c) Mapping analizi

Şekil 6.8.'den görüldüğü 120 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevherin gene orijinal cevherde olduğu gibi elementel olarak çinko ve kükürt esaslı olduğu anlaşılmaktadır. % ağırlıkça en fazla bulunan metalik bileşenin çinkodan sonra kükürt olduğu anlaşılmaktadır. Cevherde ayrıca Cu, Pb, Fe, Si ve O in az da olsa olduğu da EDS analizinden gözükmektedir. Aktive edilmiş ve edilmemiş cevherlerin EDS sonuçlarının birbirine yakın olduğu kısmi değişikliğin numunedeki nemin kısmen uzaklaşmasından kaynaklanabileceği anlaşılmıştır. Aktivasyon işleminin asıl etkisinin kavurma ve/veya redüksiyon hadiselerinde gözükmesi de muhtemeldir.

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 120 dk aktive edilmiş cevherin X-ray analizi Şekil 6.9.'da verilmiştir. 120 dk aktive edilmiş cevherin X-ray analizinden görüldüğü gibi cevherin sfalerit (ZnS) esaslı sülfürlü cevher olduğu, demirli bileşik olarak piritin de varlığı gözükmektedir. Ayrıca yapıda SiO₂ nin de varlığına rastlanmıştır. EDS de gözüken Cu ve Pb nun X-ray de gözükmemesi ise, bu metalik bileşenlerin yapıda daha az olmasındandır.

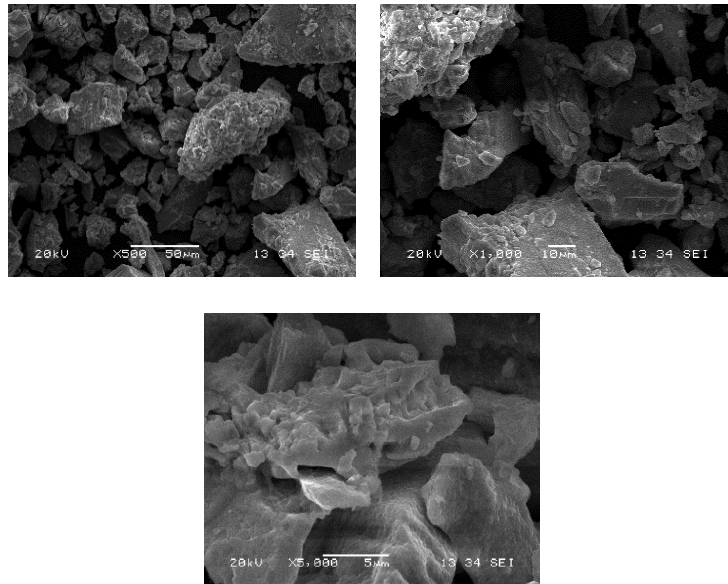


Şekil 6.9. 120 dk aktive edilmiş cevherin X-ray analizi

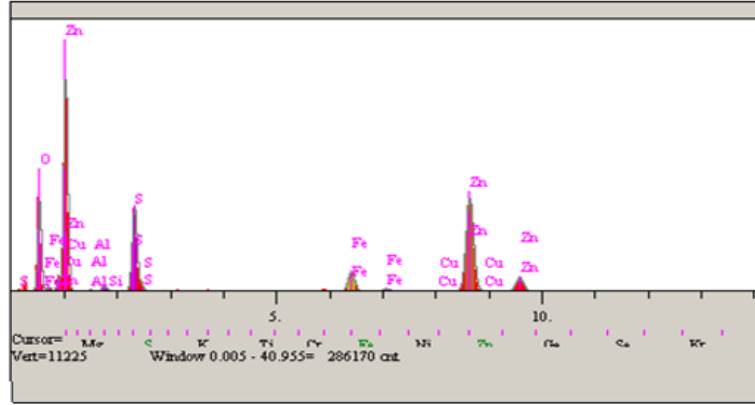
6.2. Kavurma Yapılmış Cevherle İlgili Yapılan Çalışmalar

6.2.1. Aktive edilmemiş cevherle ilgili yapılan çalışmalar

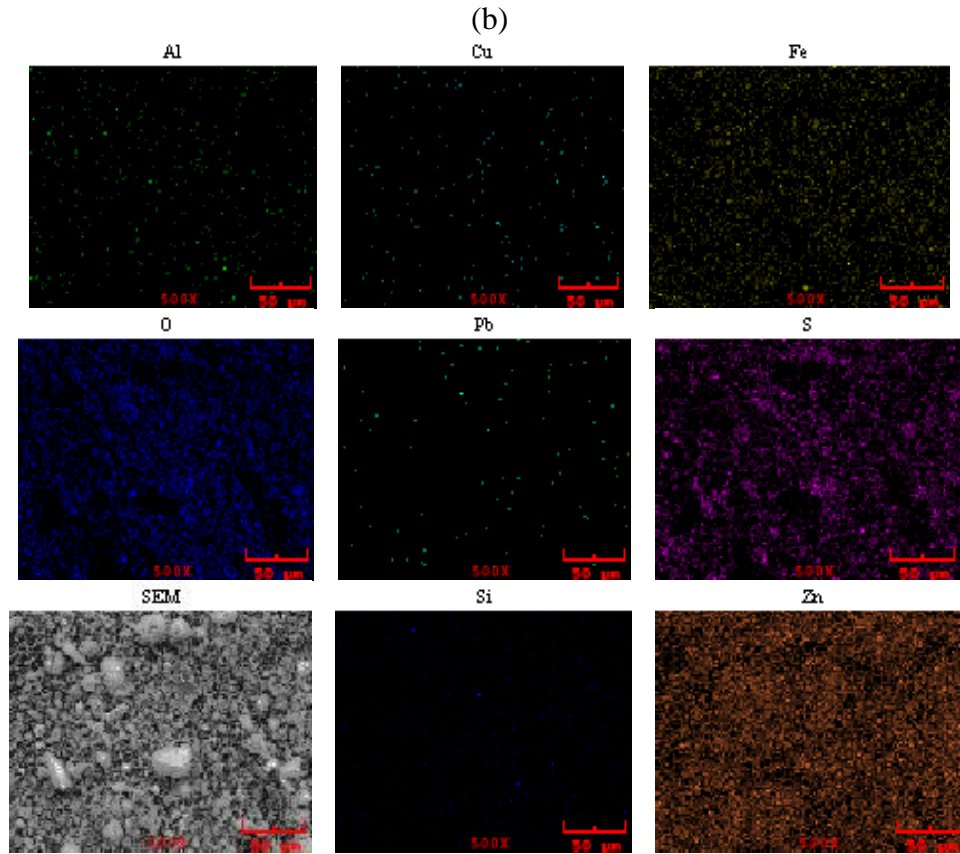
Aktive edilmemiş cevherin 600°C’de 240 dk kavrulmuş ürününün SEM-EDS ve Mapping analizi Şekil 6.10.’da görüldüğü gibidir. SEM analizinden görüldüğü gibi taneler 10-50 mikron aralıklarında boyut dağılımına sahiptir. Kavrulmuş numunenin elementel olarak ağırlıkça % olarak en çok çinko içerdiği gözükmektedir. Ancak çinko içeriğinin orijinal ve aktive edilmiş cevhere göre daha fazla olduğu, kükürt içeriğinin ise ciddi oranda azaldığı gözükmektedir. En yüksek ikinci bileşen bu numunede oksijendir. Mapping görüntüleri elementlerin yapıda homojen olarak dağıldığını göstermekte olup, bu da numunenin oldukça serbestleştiğini, yada ufalama işleminin yeterli düzeyde gerçekleştiğini göstermektedir. Oksijenin ağırlıkça % si, kükürt içeriğinin yaklaşık 3 katı olup bu durum sülfürlü bileşenlerin sülfatlaştığını göstermektedir. Dolayısı ile bu koşullarda sülfatlayıcı kavurmanın gerçekleştiği de anlaşılmaktadır. Bu yorumu aşağıda verilen X-ray analizi de ispatlamaktadır. Katı fazda çinko oksisülfat ($Zn_3O(SO_4)_2$) bileşiğinin oluştuğu Şekil 6.11.’de gözükmektedir.



(a)



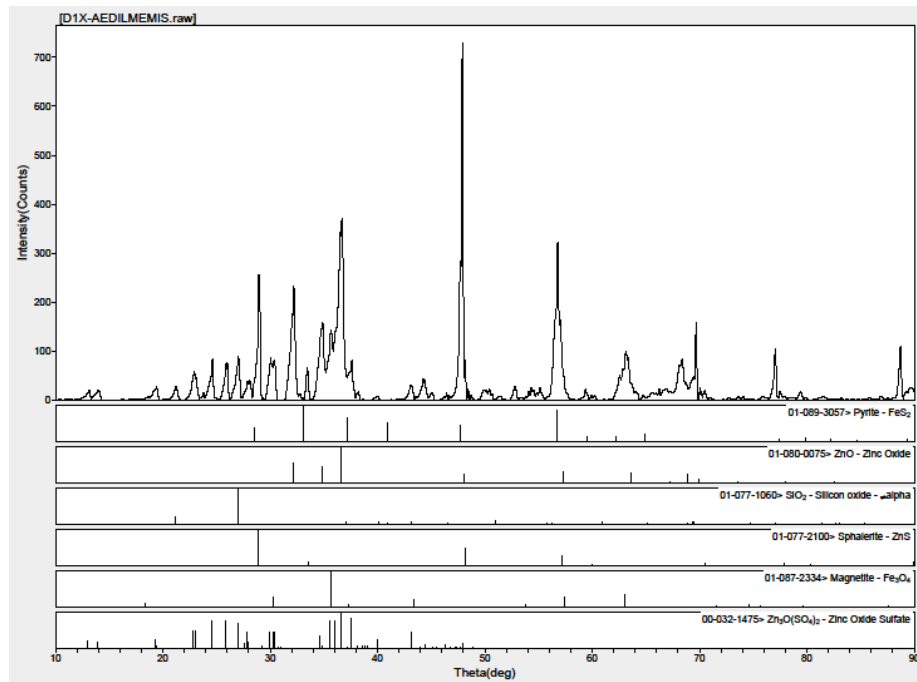
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	49.92	0.556	24.066	wt.%	
Al	Ka	1.04	0.080	0.282	wt.%	
Si	Ka	3.48	0.147	0.753	wt.%	
S	Ka	51.02	0.562	8.378	wt.%	
Fe	Ka	19.35	0.346	4.481	wt.%	
Cu	Ka	0.61	0.061	0.267	wt.%	
Zn	Ka	105.73	0.809	59.706	wt.%	
Pb	La	0.57	0.060	2.067	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



(c)

Şekil 6.10. Aktive edilmemiş 600°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin a)SEM b)EDS ve c) mapping görüntü analizi

600°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi Şekil 6.11.'de gösterilmiştir.

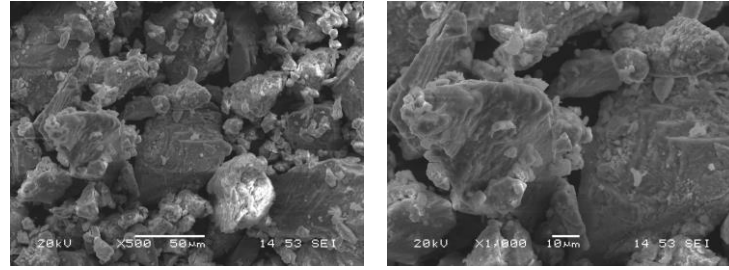


Şekil 6.11. 600°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi

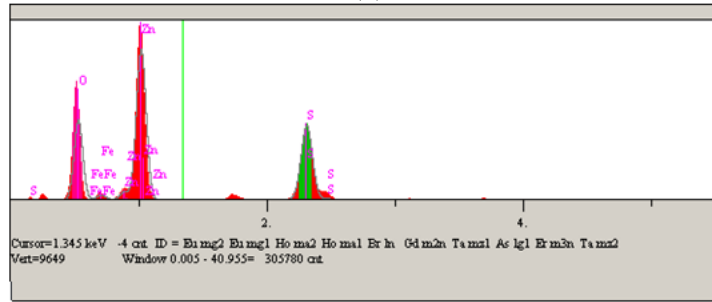
Şekil 6.11.'de X-ray pikinden görüldüğü gibi numunede pirit (FeS₂) ve çinko sülfür (ZnS) gibi sülfürlü bileşenlerin hala var olması, 600°C'de kavurma işlemiyle cevherin tamamen kavrulmasının gerçekleşmediğini, kükürdün kısmen kaldığını göstermektedir. Ancak çinko sülfürün bir kısmının oksitlere (çinko oksit (ZnO)) bir kısmının ise sülfatlara (Zn₃O(SO₄)₂) döndüğü de anlaşılmaktadır. Ayrıca piritin (FeS₂) oksidasyon sırasında büyük oranda manyetite (Fe₃O₄) dönüştüğü de gözükmektedir. Oksidasyonun tam olmasa da büyük oranda gerçekleştiği de anlaşılmaktadır. Yapıda SiO₂ de aynı şekilde mevcuttur.

Aktive edilmemiş cevherin 700°C'de 240 dk kavrulmuş ürününün SEM-EDS ve Mapping analizi Şekil 6.12.'de görüldüğü gibidir. SEM analizinden görüldüğü gibi taneler 50 mikron altında bir boyut dağılımına sahiptir. Kavrulmuş numunenin elementel olarak ağırlıkça % olarak en çok çinko içerdiği gözükmektedir. Ancak çinko içeriğinin orijinal ve aktive edilmiş cevhere göre daha fazla olduğu, kükürt içeriğinin ise ciddi oranda azaldığı gözükmektedir. En yüksek ikinci bileşen oksijen olup, oksidasyonun büyük oranda gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Mapping görüntüleri elementlerin yapıda homojen olarak dağıldığını göstermekte olup, bu da numunenin

oldukça serbestleştğini, yada ufalama işleminin yeterli düzeyde gerçekleştiğine işaret etmektedir. Yapıdaki oksijen içeriği kükürt içeriğinden oldukça fazla olması (yaklaşık 2,5 katı) sülfürlü bileşenlerin sülfatlaşığına delalettir. Dolayısı ile bu koşullarda sülfatlayıcı kavurmanın gerçekleştiği de anlaşılmaktadır. Bu yorumu aşağıda verilen X-ray analizi de ispatlamaktadır. Katı fazda çinko oksisülfat ($Zn_3O(SO_4)_2$) bileşiğinin oluştuğu gözükmektedir.

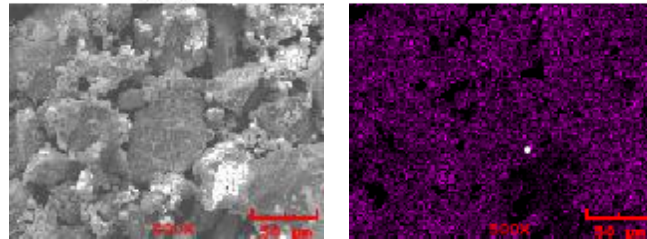
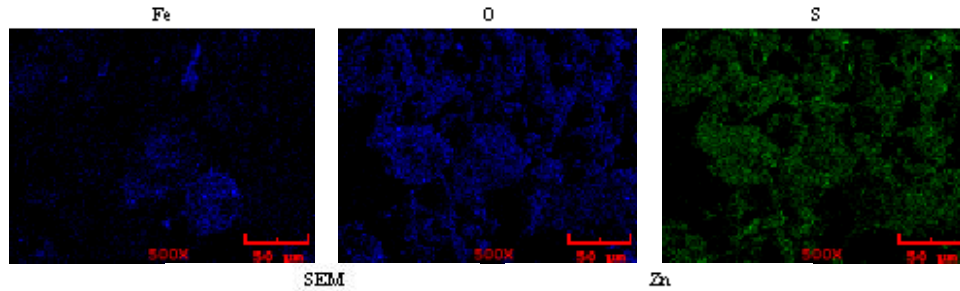


(a)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	56.09	0.589	24.376	wt. %	
S	Ka	68.39	0.651	10.126	wt. %	
Fe	Ka	34.81	0.464	7.479	wt. %	
Zn	Ka	112.50	0.834	58.019	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

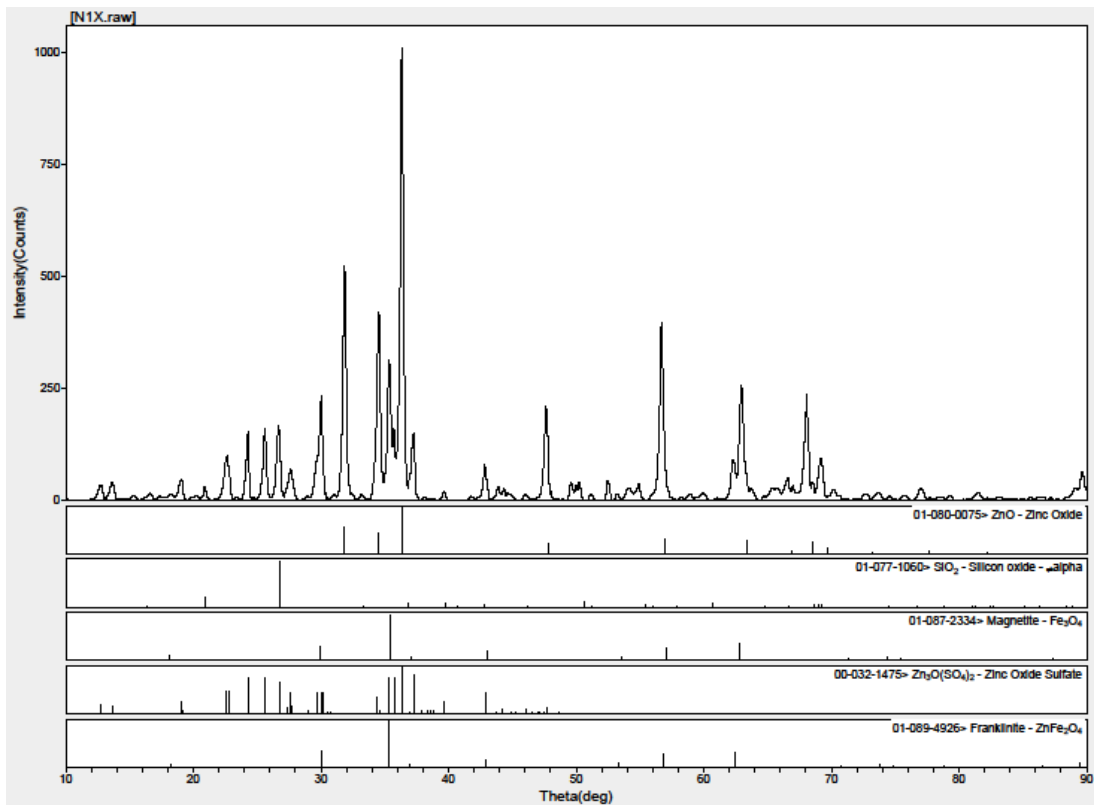
(b)



(c)

Şekil 6.12. Aktive edilmemiş 700°C'de 240 dk kavurulmuş cevherin a)SEM b)EDS ve c)mapping görüntü analizi

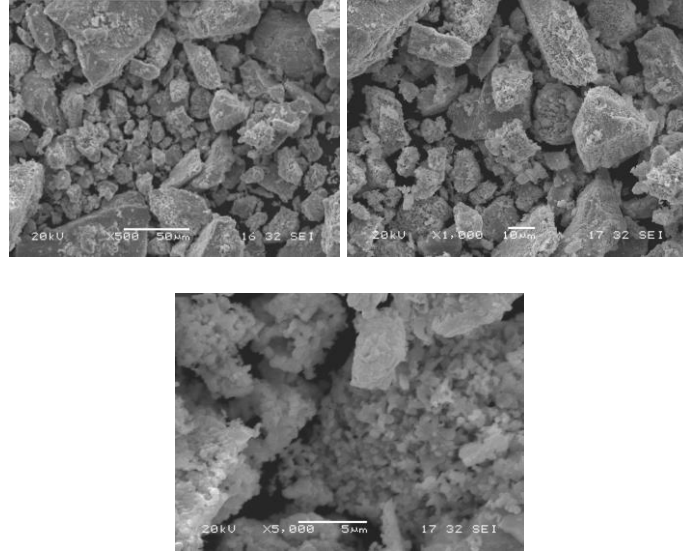
Aktive edilmemiş 700°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi Şekil 6.13.’de verilmiştir. Şekil 6.13.’de X-ray piklerinden görüldüğü gibi 700°C’de kavurma sonucu numunede pirit (FeS_2) ve çinko sülfür (ZnS) gibi sülfürlü bileşenlerin varlığının kalmadığı, dolayısı ile 700°C’de kavurma işlemiyle cevherin tamamen kavrulmasının gerçekleştiği görülmektedir. Ancak çinko sülfürün bir kısmının çinko oksitlere (ZnO) bir kısmının ise sülfatlara ($\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$), oluşan çinko oksitin bir kısmının da çinko ferrite (ZnFe_2O_4) döndüğü de anlaşılmaktadır. Ayrıca piritin (FeS_2) oksidasyon sırasında bir kısmının manyetite (Fe_3O_4), bir kısmının da hematite (Fe_2O_3) dönüşüp çinko ferrite (ZnFe_2O_4) dönüştüğü de gözükmektedir.



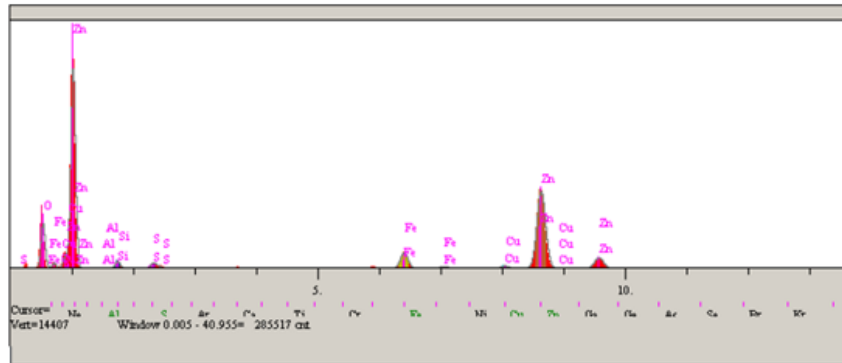
Şekil 6.13. Aktive edilmemiş 700°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi

Aktive edilmemiş cevherin 800°C’de 240 dk kavrulmuş ürününün SEM-EDS ve Mapping analizi Şekil 6.14.’de görüldüğü gibidir. Aktivasyon işlemine maruz bırakılmamış orijinal cevherin 800°C’de 240 dk kavrulması sonucu elde edilen numunenin elementel olarak ağırlıkça % olarak en çok çinko içerdiği gözükmektedir. Bu numunede kükürt son derece azdır. En çok bulunan ikinci element oksijendir.

Kavurma sonucu numunenin sülfürlerinin oksitlendiği de anlaşılmaktadır. Ayrıca Fe, Pb, Cu ve Si un da olduğu anlaşılmaktadır.

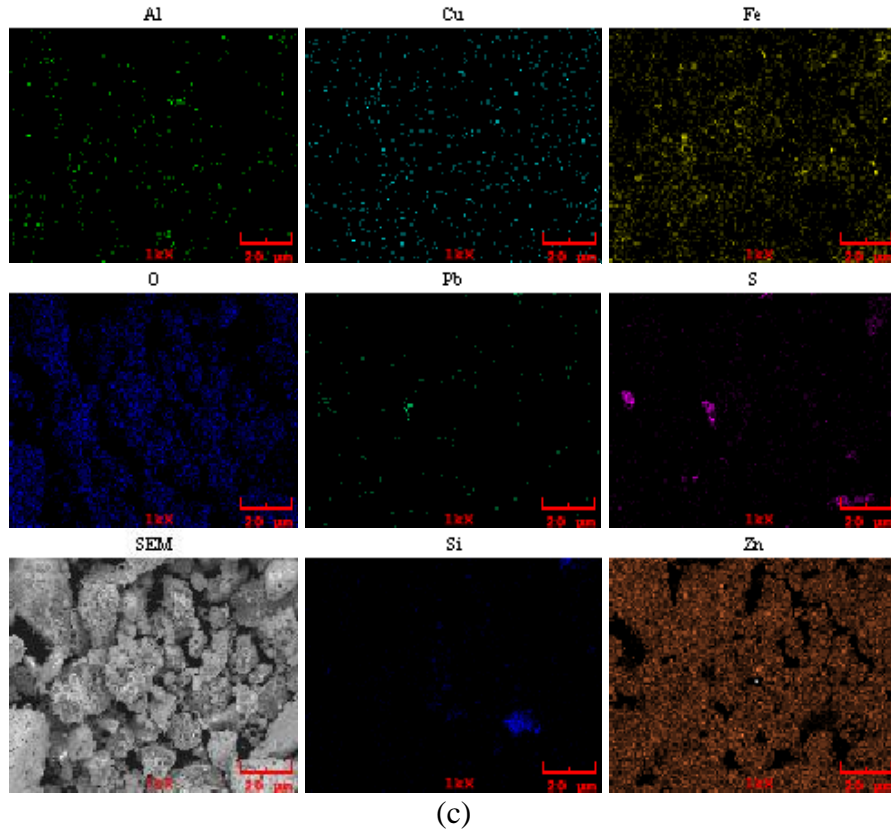


(a)



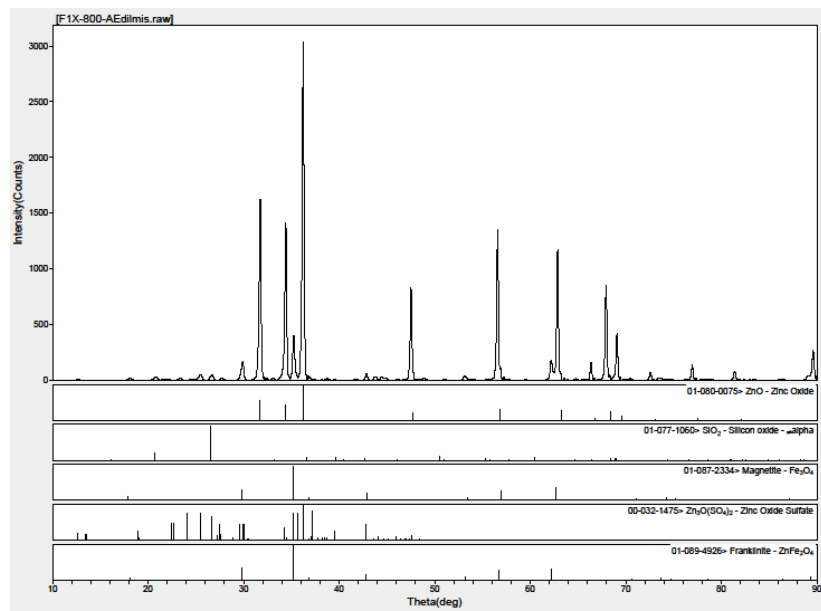
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	34.35	0.461	16.659	wt.%	
Al	Ka	0.61	0.061	0.191	wt.%	
Si	Ka	6.56	0.202	1.636	wt.%	
S	Ka	1.53	0.097	0.280	wt.%	
Fe	Ka	22.12	0.370	5.128	wt.%	
Cu	Ka	4.15	0.160	1.876	wt.%	
Zn	Ka	122.45	0.870	71.860	wt.%	
Pb	La	0.63	0.062	2.369	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

(b)



Şekil 6.14. Aktive edilmemiş, 800°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin a)SEM b)EDS ve c)mapping analizi

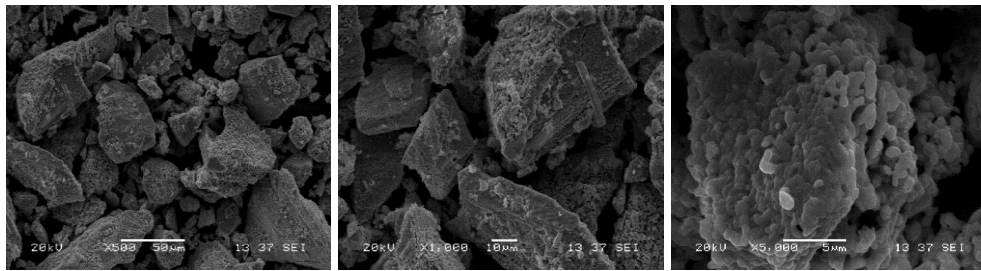
Aktive edilmemiş, 800°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi Şekil 6.15.'te gösterilmiştir.



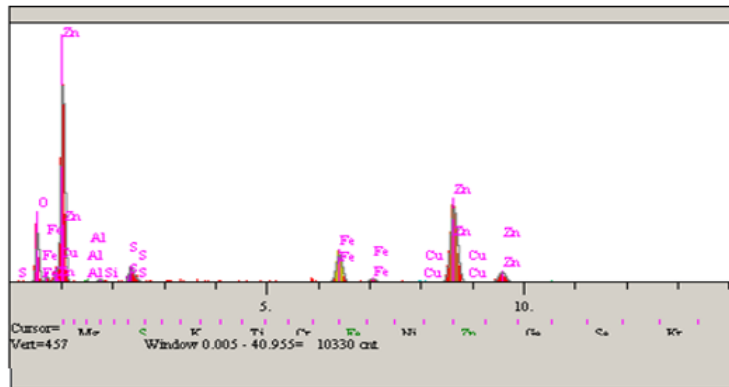
Şekil 6.15. Aktive edilmemiş 800°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi

Şekil 6.15.'te X-ray piklerinden görüldüğü gibi 800°C'de kavurma sonucu numunede pirit (FeS_2) ve çinko sülfür (ZnS) gibi sülfürlü bileşenlerin varlığının kalmadığı, dolayısı ile 800°C'de kavurma işlemiyle cevherin tamamen kavrulmasının gerçekleştiği görülmektedir. Ancak çinko sülfürün bir kısmının oksitlere (çinko oksit (ZnO)) bir kısmının ise sülfatlara ($\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$), oluşan çinko oksitin bir kısmının da çinko ferrite (ZnFe_2O_4) döndüğü de anlaşılmaktadır. Ayrıca piritin (FeS_2) oksidasyon sırasında bir kısmının manyetite (Fe_3O_4), bir kısmının da hematite (Fe_2O_3) dönüşüp çinko ferrite (ZnFe_2O_4) dönüştüğü de gözükmemektedir.

Aktive edilmemiş cevherin 900°C'de 240 dk kavrulmuş ürününün SEM-EDS ve Mapping analizi Şekil 6.16.'da görüldüğü gibidir.

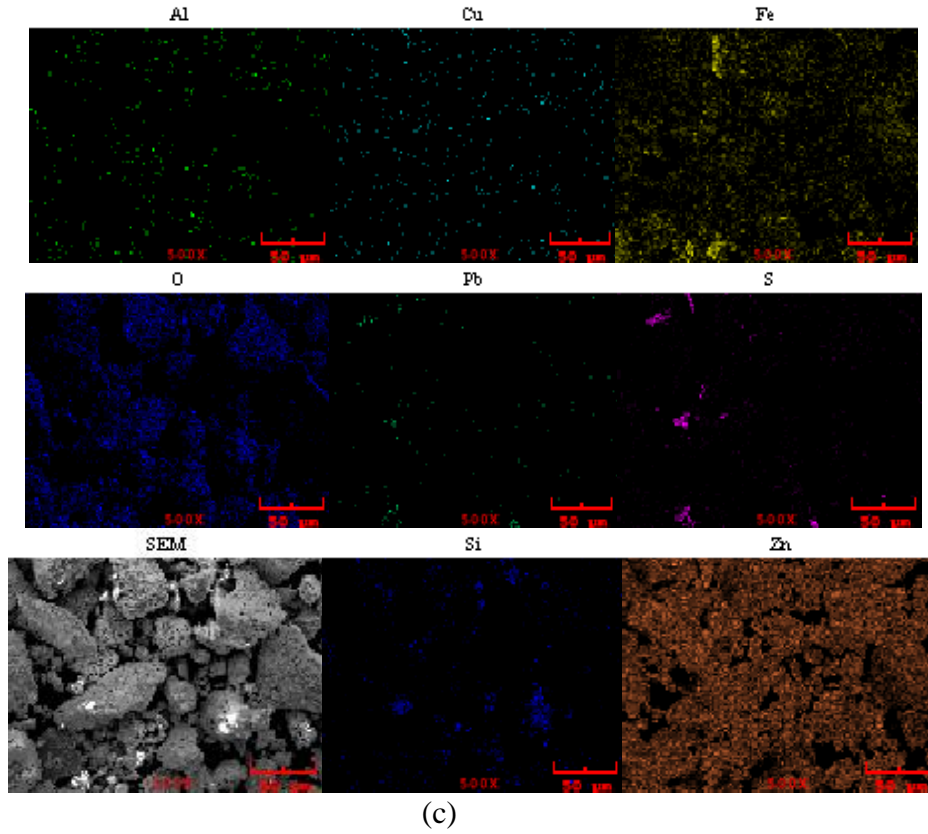


(a)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	1.17	0.085	17.694	wt.%	
Al	Ka	0.05	0.017	0.451	wt.%	
Si	Ka	0.09	0.024	0.692	wt.%	
S	Ka	0.02	0.010	0.091	wt.%	
Fe	Ka	1.20	0.086	9.181	wt.%	
Cu	Ka	0.04	0.015	0.562	wt.%	
Zn	Ka	3.58	0.149	66.319	wt.%	
Pb	La	0.04	0.016	5.010	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

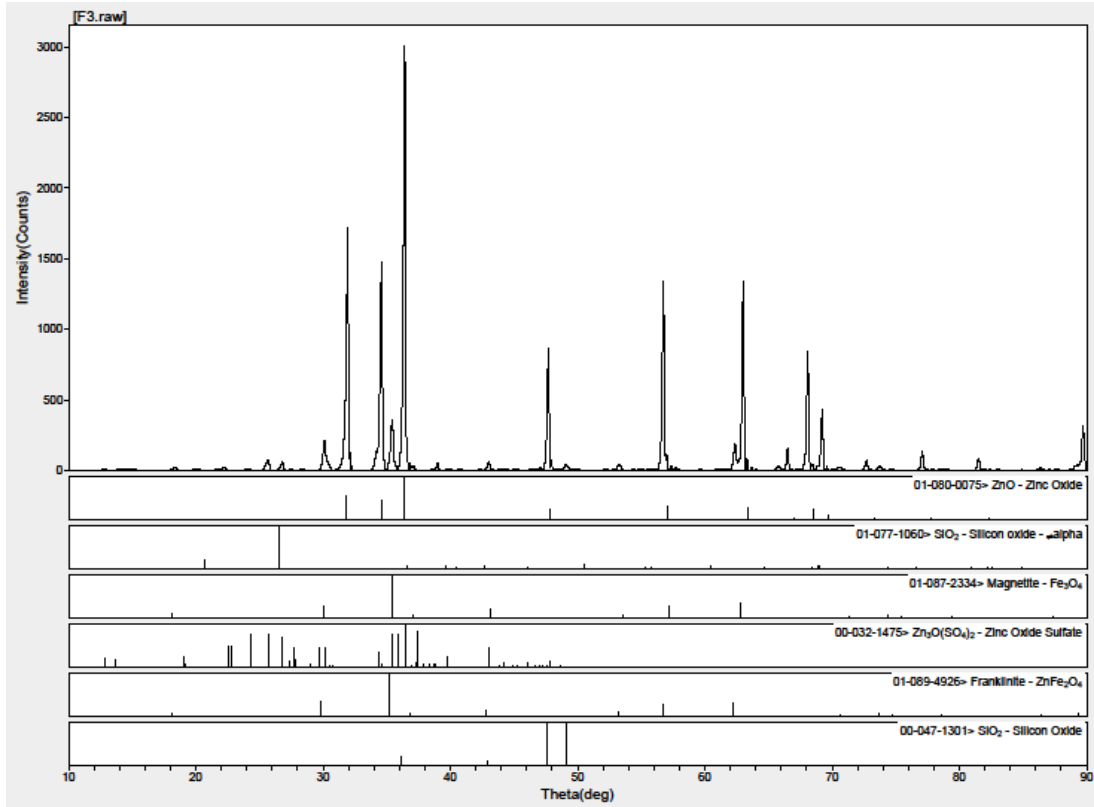
(b)



(c)
Şekil 6.16. Aktive edilmemiş, 900°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin a)SEM b)EDS ve c)mapping görüntü analizi

Şekil 6.16.’da görüldüğü gibi numunenin elementel olarak ağırlıkça % olarak en çok çinko içerdiği gözükmektedir. Bu numunede kükürdün çok ama çok azaldığı da anlaşılmaktadır. En çok bulunan ikinci element oksijendir. Kavurma sonucu numunenin sülfürlerinin oksitlendiği de anlaşılmaktadır.

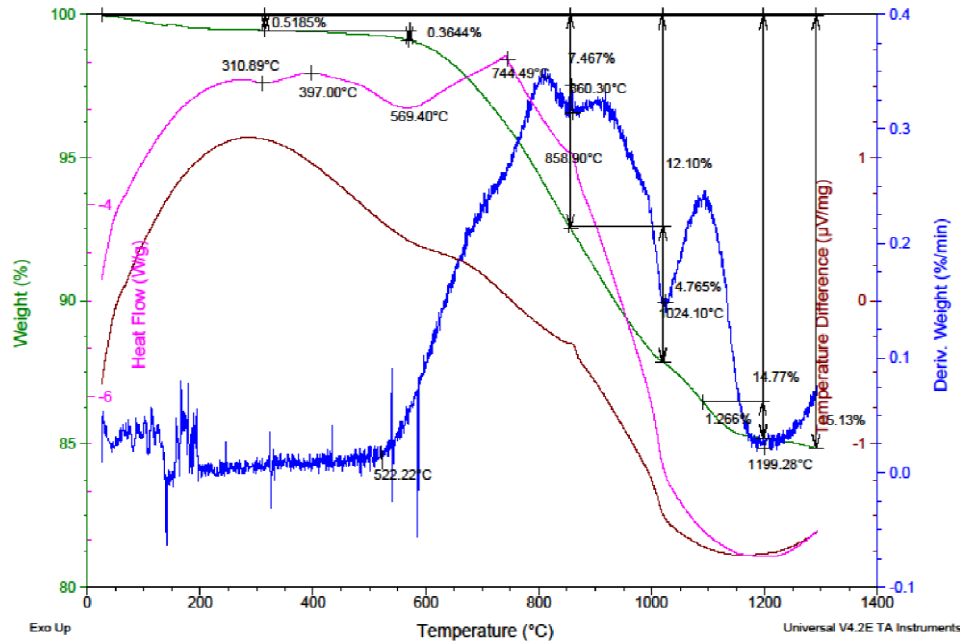
Aktive edilmemiş, 900°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi Şekil 6.17.’de gösterilmiştir.



Şekil 6.17. Aktive edilmemiş 900°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi

Şekil 6.17.’de X-ray piklerinden görüldüğü gibi 900°C’de kavurma sonucu numunede pirit (FeS_2) ve çinko sülfür (ZnS) gibi sülfürlü bileşenlerin varlığının kalmadığı, dolayısı ile 900°C’de kavurma işlemiyle cevherin tamamen kavrulmasının gerçekleştiği görülmektedir. Ancak çinko sülfürün büyük bir kısmının oksitlere (çinko oksit (ZnO)) az bir kısmının ise sülfatlara ($\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$), oluşan çinko oksitin bir kısmının da çinko ferrite (ZnFe_2O_4) döndüğü de anlaşılmaktadır. Ayrıca piritin (FeS_2) oksidasyon sırasında bir kısmının manyetite (Fe_3O_4), bir kısmının da hematite (Fe_2O_3) dönüşüp çinko ile reaksiyona girerek çinkoferrite (ZnFe_2O_4) dönüştüğü de gözükmemektedir.

Aktive edilmemiş orijinal cevherin 900°C’de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 6.18.’de verilmiştir.



Şekil 6.18. Aktive edilmemiş orijinal cevherin 900°C’de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin termal çalışma sonucu elde edilen TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri

Şekil 6.18’den görüldüğü gibi aktive edilmemiş mineralin 900°C’de kavrulmasıyla elde edilen numunenin grafit ile karıştırılıp, termal eğrisi alındığında toplam ağırlık kaybı %15,13 olarak gerçekleşmiştir. Yaklaşık 522,2°C’ye kadar %0,87’lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiş iken, bu sıcaklıktan sonra ise %14,26’lık ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu ağırlık kaybınının 3 adımda meydana geldiği DTG’den gözükmektedir. Bu ağırlık kayıpları sırasıyla 522,22-858,9, 858,9-1024,1 ve 1024,1-1199,28°C’ler arasında meydana gelmektedir. TG’deki kesintisiz ağırlık kayıpları ile ürünlerdeki oksitlerin karbon ile redüksiyonu gerçekleşmektedir.

DTG’de görülen büyük ilk pikde (522,22-858,9°C’de) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir:

1. Cevherde varlığı EDS ile muhtemel olan ve kavurma sırasında oksitlenen bakırın (CuO veya Cu_2O), soy davranması nedeni ile metale redüksiyonunun serbest enerji değerleri açısından en kolay olduğu ve ilk redüklenecekler arasında olduğu ifade edilmektedir. Hatta oluşacak bakırın çinko ile alaşım yapabileceği de literatürde yer almaktadır [39].
2. Kurşunun oksijene olan ilgisi de düşük düzeyde olduğundan bakırda olduğu gibi PbO ’in metale redüksiyonunun serbest enerji değerleri açısından kolay

olduğu ve ilk redükleneciler arasında olduğu ifade edilmektedir. Yapıdaki azlığı nedeni ile X-ray de varlığı ispatlanamasa da EDS de varlığı gözlemlendiğinden bu hadisenin olma olasılığı da mevcuttur. PbO'in $PbO+C=Pb+CO$ (veya $PbO+CO=Pb+CO_2$, $CO_2+C=2CO$) redüksiyon reaksiyonunun serbest enerjisinin negatif olduğu ve 600°C'lerde oluşabileceği, ancak bunun X-raylerden anlaşıldığı kadarıyla ortamda oksijen varsa sınırlı olarak gerçekleştiği, oksijen yoksa 500°C'lerde bile metalik kurşuna redüklenemediği ifade edildiğinden, bu reaksiyonun da bu aralıkta meydana gelme ihtimali söz konusudur [40].

3. 900°C'de kavrulmuş üründe varlığı ispatlanan Fe_3O_4 'ün FeO'ya indirgenmesinin ($Fe_3O_4+CO=FeO+CO_2$) 650°C'nin üzerinde gerçekleştiği de ifade edilmektedir ki bu hadise de bu aralıkta gerçekleşmektedir.
4. Oluşan FeO'in Fe'e indirgenmesinin 705°C'nin üzerinde mümkün olduğu, bu hadisenin de doğal olarak bu aralıkta meydana geleceği anlaşılmaktadır [41].
5. Çinko oksitinin (ZnO) redüksiyonu da bu safhada gerçekleşmeye başlamaktadır. TG eğrisinin hemen hemen stabil hale gelmiş olması, redüksiyonun da 1200°C'lere kadar sürdüğünü göstermektedir.

DTG'de görülen büyük ikinci pikde (858,9-1024,1°C'leri arasında) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir:

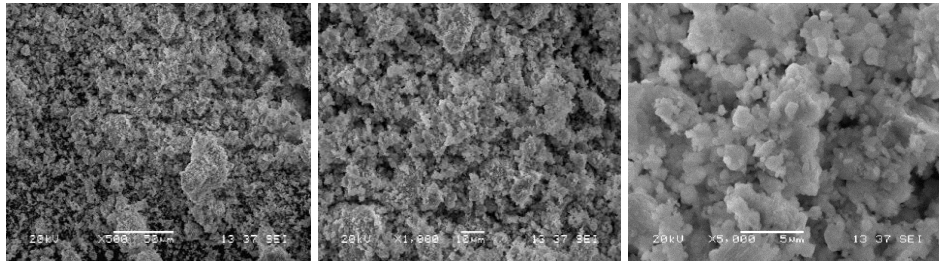
1. $ZnFe_2O_4+3CO=ZnO+2Fe+3CO_2$ reaksiyonunun 900°C'nin altında gerçekleşmeye başlayacağı literatürde ifade edilmiştir. Dolayısı ile yapıda varlığı X-ray ile ispatlanan çinko ferritin de bu sıcaklık aralığında redükleneyeceği açıktır.
2. ZnO'in ise 920-950°C'lerde indirgenmesinin başlayacağı ifade edilmiştir. Redüksiyon ürünü çinkonun daha önce redüklenmiş bakır, kurşun ve çinko metalleri ile alaşım yapabileceği de ifade edilmiş, diğer metal oksitlerinin redüksiyonuna nazaran çinkonun redüksiyon reaksiyonunun endotermik olduğu belirtilmiştir. DTA ve DSC eğrilerinin yönünün yaklaşık bu sıcaklıklardan itibaren aşağı (endo) yönde hareketi de bunu doğrulamaktadır. Çinkonun redüksiyonunun birkaç adımda cereyan ettiği de gözükmektedir.

DTG’de görülen büyük üçüncü pikde (1024,1-1199,28°C’ler arasında) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir:

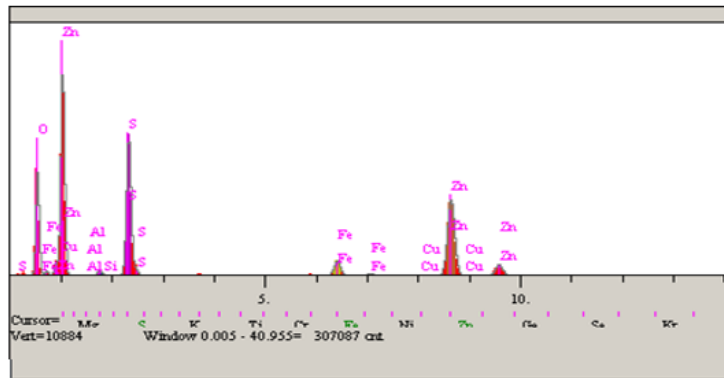
1. DTA ve DSC eğrilerinin yönü 1024°C’den sonra aşağı yönde oluşması, derin büyük bir vadi şeklindeki bu eğilimin, bu sıcaklıklardan itibaren endotermik reaksiyon verdiğini, çinkonun redüksiyonunun bu aralıkta da devam ettiğini doğrulamaktadır [39].

6.2.2. Aktive edilmiş cevherle ilgili yapılan çalışmalar

Bölüm 5.4.’deki şartlarda 30 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevherin 600°C’de 240 dk kavrulmuş ürününün SEM-EDS ve Mapping analizi Şekil 6.19.’da görüldüğü gibidir.

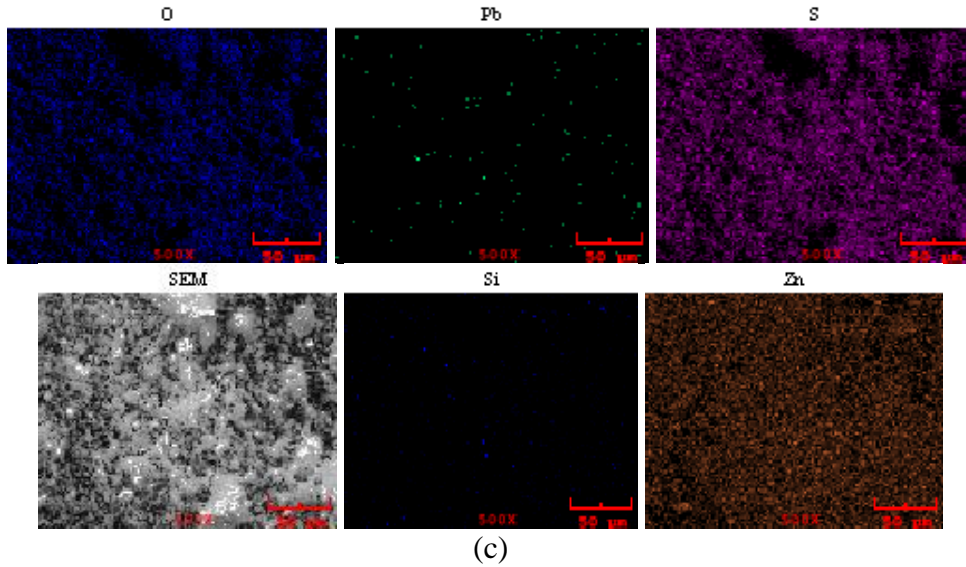


(a)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	59.55	0.607	28.839	wt.%	
Al	Ka	0.80	0.070	0.192	wt.%	
Si	Ka	4.25	0.162	0.815	wt.%	
S	Ka	97.26	0.776	14.626	wt.%	
Fe	Ka	16.15	0.316	3.751	wt.%	
Cu	Ka	0.77	0.069	0.331	wt.%	
Zn	Ka	90.61	0.749	49.462	wt.%	
Pb	La	0.57	0.059	1.985	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

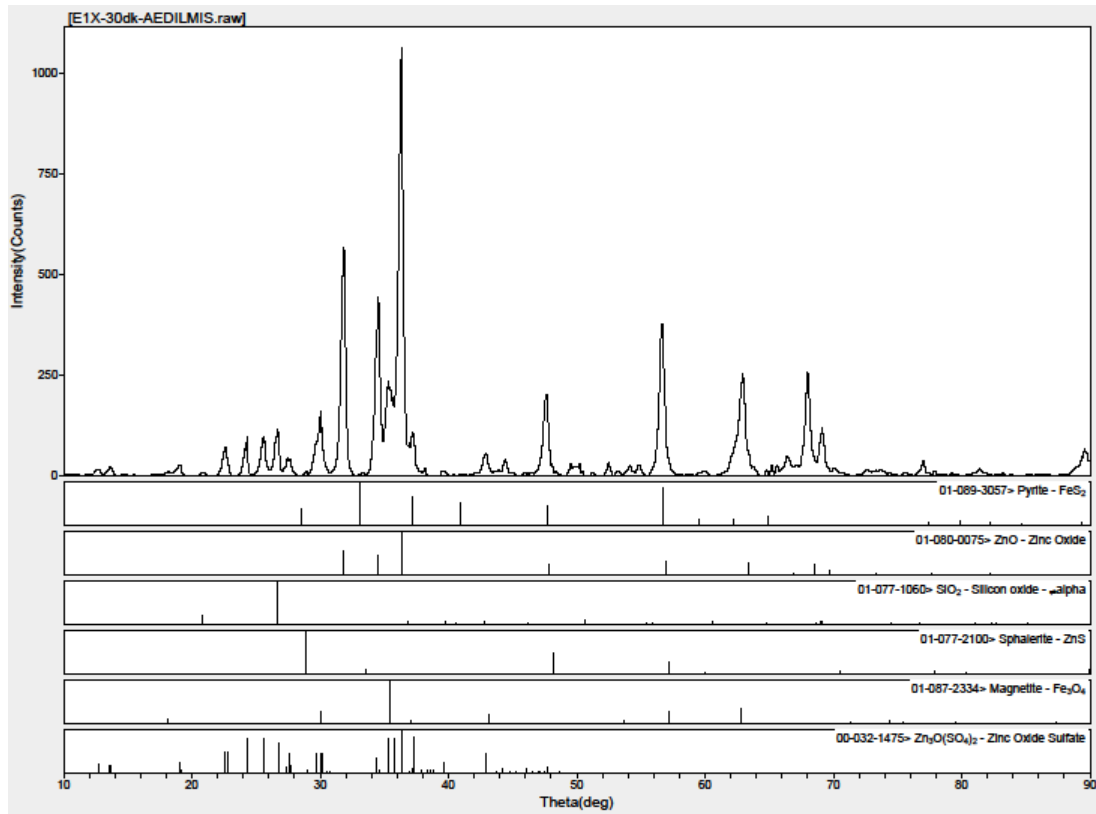
(b)



Şekil 6.19. 30 dk aktive edilmiş, 600°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin a)SEM b)EDS ve c)mapping görüntü analizi

Şekil 6.19.’da görüldüğü gibi üründe çinkodan sonra en çok bulunan elementin oksijen olduğu EDS değerlerinden anlaşılmaktadır. Halbuki aynı şartlarda aktive edilmiş ama kavrulmamış üründe ise % ağırlıkça en fazla bulunan metalik bileşenin çinkodan sonra kükürt olduğu görülmüş idi. Bu sonuçlar kavrurma sonucu yapıdaki kükürdün büyük oranda oksijen ile yer değiştirdiğinin delaletidir. Üçüncü en yüksek bileşenin kükürt olması ise kükürdün tamamının oksitlenmediğini, oksidasyonun total oksitleyici kavrurma şeklinde gerçekleşmediğini de ortaya koymaktadır. 30 dk aktive edilmiş ama kavrulmamış cevherin mapping görüntülerindeki oksijen içeriği ile kavrulmuş cevherin aşağıdaki mapping görüntüleri mukayese edildiğinde, kavrulmamış numunede çok az görülen oksijen renk dağılımının aşağıdaki kavrulmuş cevherde çok daha fazla ve homojen olarak dağılmış bir yapıda olması, kavrurma işleminin büyük oranda meydana geldiğini göstermektedir.

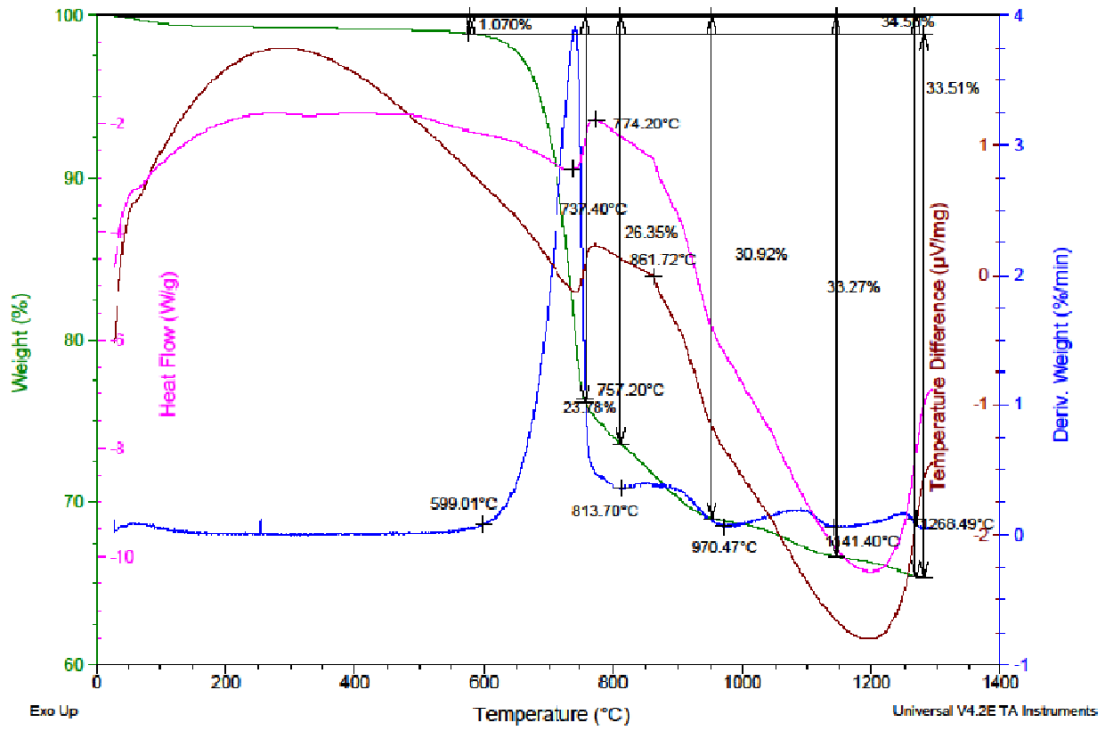
Bölüm 5.4.’deki şartlarda 30 dk aktive edilmiş ve 600°C’de kavrulmuş ürünün X-ray analizi Şekil 6.20.’de görülmektedir.



Şekil 6.20. 30 dk aktive edilmiş ve 600°C’de kavrulmuş ürünün X-ray analizi

Şekil 6.20.’den görüldüğü gibi kavrulmuş üründe ZnO yanında çok az miktarda da olsa ZnS’ün varlığına da rastlanmıştır. Ayrıca yapıda sülfatların ($Zn_3O(SO_4)_2$) da oluştuğu gözükmemektedir. Cevherdeki piritin bir kısmının varlığını sürdürürken, diğer bir kısmının ise manyetite dönüştüğü de gözükmemektedir.

Bölüm 5.4.’deki şartlarda 30 dk aktive edilmiş cevherin 600°C’de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 6.21.’de verilmiştir. Şekil 6.21.’den görüldüğü gibi 30 dk aktive edilmiş mineralin 600°C’de kavrulmasıyla elde edilen numunenin grafit ile karıştırılıp, termal eğrisi alındığında toplam ağırlık kaybı %33,51 olarak gerçekleşmiştir. Yaklaşık 599°C’ye kadar %1,07’lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiş iken, bu sıcaklıktan sonra ise %32,44’lük bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Önemli ve DTG’de pikler şeklinde gözükken ağırlık kayıplarının 4 adımda meydana geldiği gözükmemektedir. Bu ağırlık kayıpları DTG eğrisinde sırasıyla 599-813,7, 813,7-970,47, 970,47-1141,4 ve 1141,4-1268,49°C sıcaklıklar arasında meydana gelmektedir.



Şekil 6.21. 30 dk aktive edilmiş, 600°C'de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin termal çalışma sonucu elde edilen TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri

DTG'de görülen büyük ilk pikde (599-813,7°C'de) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir:

1. En fazla ağırlık kaybı bu adımda meydana gelmekte olup, numunede %26,35'lik ağırlık azalmasına sebep olmakta, bu da toplam ağırlık kaybının %78,63'lük kısmına tekabül etmektedir. Bu kayıp DTA ve DSC'de peşpeşe meydana gelen endotermik-ekzotermik davranışla kendini göstermiştir. Ağırlık kaybından kaynaklı hadisenin, termal analiz çalışması öncesi 600°C'de yapılan kavurma işlemi sırasında yapıda olduğu X-ray eğrileri ile de tespit edilmiş sülfatların parçalanmasından endotermik hadise oluşmuş olup bu DSC ve DTA'da 737,4°C'de endo pik vermiştir.
2. Cevherde varlığı EDS ile muhtemel olan ve kavurma sırasında oksitlenen bakırın (CuO veya Cu_2O), soy davranması nedeni ile metale redüksiyonunun serbest enerji değerleri açısından en kolay olduğu ve ilk redüklenecekler arasında olduğu ifade edilmektedir. Hatta oluşacak bakırın çinko ile alaşım yapabileceği de literatürde yer almaktadır [39]. Katı fazda var olması

muhtemel bakır oksitlerin parçalanma hadiseleri nedeni ile gecikmeli olarak 737,4 °C'den sonra redüklenmeye başladıkları da muhtemeldir.

3. Kurşunun oksijene olan ilgisi de düşük düzeyde olduğundan bakırda olduğu gibi PbO'in metale redüksiyonunun serbest enerji değerleri açısından kolay olduğu ve ilk redüklenecekler arasında olduğu ifade edilmektedir. Yapıdaki azlığı nedeni ile X-ray de varlığı ispatlanamasa da EDS de varlığı gözleendiğinden bu hadisenin olma olasılığı da mevcuttur. PbO'in $PbO+C=Pb+CO$ (veya $PbO+CO=Pb+CO_2$, $CO_2+C=2CO$) redüksiyon reaksiyonunun serbest enerjisinin negatif olduğu ve 600°C'lerde oluşabileceği, ancak bunun X-raylerden anlaşıldığı kadarıyla ortamda oksijen varsa sınırlı olarak gerçekleştiği, oksijen yoksa 500°C'lerde bile metalik kurşuna redüklenebildiği ifade edilmiştir [40]. Bu nedenle bu reaksiyonun da bu aralıkta meydana gelmesi söz konusudur. Ayrıca yapıda varlığı X-ray ile ispatlanan bir miktar pirit (FeS_2) de bu aralıkta oksitlenmektedir. Bakır ve kurşun oksitlerin redüksiyonu DTA ve DSC'de 774,2°C'de gözükten ekzotermik pik ile delillenmiştir.

DTG'de görülen büyük ikinci pik ile (813,7-970,47°C'ler arasında) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir:

1. Daha önce 600°C'de kavrulmuş üründe varlığı X-ray analizi ile ispatlanan Fe_3O_4 'ün FeO'ya indirgenmesinin ($Fe_3O_4+CO=FeO+CO_2$) 650°C'nin üzerinde gerçekleştiği de ifade edilmektedir. Ancak önceki adımda ifade edilen parçalanma ve bakır, kurşun redüksiyonları dolayısı ile bu hadise biraz gecikmeli olarak bu aralıkta gerçekleşmektedir.
2. Oluşan FeO'in Fe'e indirgenmesinin 705°C'nin üzerinde mümkün olduğu, bu hadisenin de doğal olarak gecikmeli de olsa bu aralıkta meydana geleceği anlaşılmaktadır [41].

DTG'de görülen büyük üçüncü pikde (970,47-1141,4°C'leri arasında) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir:

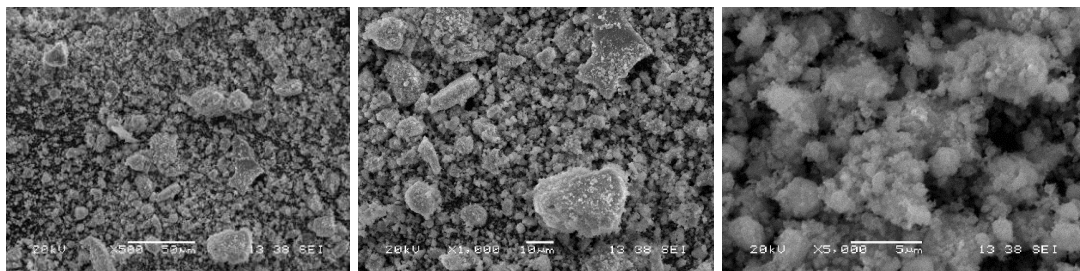
1. ZnO'in ise 920-950°C'lerde indirgenmesinin başlayacağı ifade edilmiştir. Redüksiyon ürünü çinkonun daha önce redüklenmiş bakır, kurşun ve çinko

metalleri ile alaşım yapabileceği de ifade edilmiş, diğer metal oksitlerinin redüksiyonuna nazaran çinkonun redüksiyon reaksiyonunun endotermik olduğu belirtilmiştir. DTA ve DSC eğrilerinin yönünün yaklaşık bu sıcaklıklardan itibaren aşağı (endo) yönde hareketi de bunu doğrulamaktadır. Çinkonun redüksiyonunun ($ZnO+C=Zn+CO$) birkaç adımda cereyan ettiği de gözükmektedir.

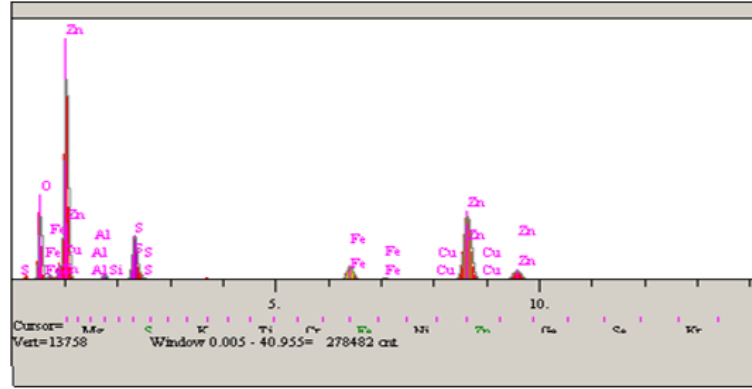
DTG’de görülen büyük dördüncü pik ile (1141,4-1268,49°C’ler arasında) muhtemelen şu hadise gerçekleşmektedir:

1. DTA ve DSC eğrilerinin yönünün 970°C’den sonra aşağı yönde oluşması, derin büyük bir vadi şeklindeki bu eğilimin, bu sıcaklıklardan itibaren endotermik reaksiyon verdiğini, çinkonun redüksiyonunun bu aralıkta da devam ettiğini doğrulamaktadır.

Bölüm 5.4.’deki şartlarda 60 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevherin 600°C’de 240 dk kavrulması sonucu elde edilen ürünün EDS-SEM ve Mapping görüntüleri Şekil 6.22.’de verilmiştir. Şekil 6.22.’den numunenin elementel olarak ağırlıkça % olarak en çok çinko içerdiği gözükmektedir. Numunede en yüksek ikinci element olarak oksijen gözükmektedir. Üçüncü olarak ise kükürt yer almaktadır. Ancak 30 dk aktive edilmiş numuneye göre daha azdır. Bunun da nedeni gezegensel değirmende 60 dk süreyle aktivasyon sırasında bilyaların çarpışması sırasında tanelerin mikro yüzeylerinde oluşan yüksek sıcaklıklar nedeni ile bir kısım kükürdün oksitlendiğini göstermektedir. Öbür yandan numunedeki oksijen içeriğinin de kükürdün yaklaşık 4 katı olduğu görülmektedir. Bu durum sülfatlayıcı kavurma işleminin gerçekleştiğine de delalet etmektedir. Bu durum mapping görüntülerinde de 30 dk’lık numunedekine benzer şekilde ortaya çıkmıştır.

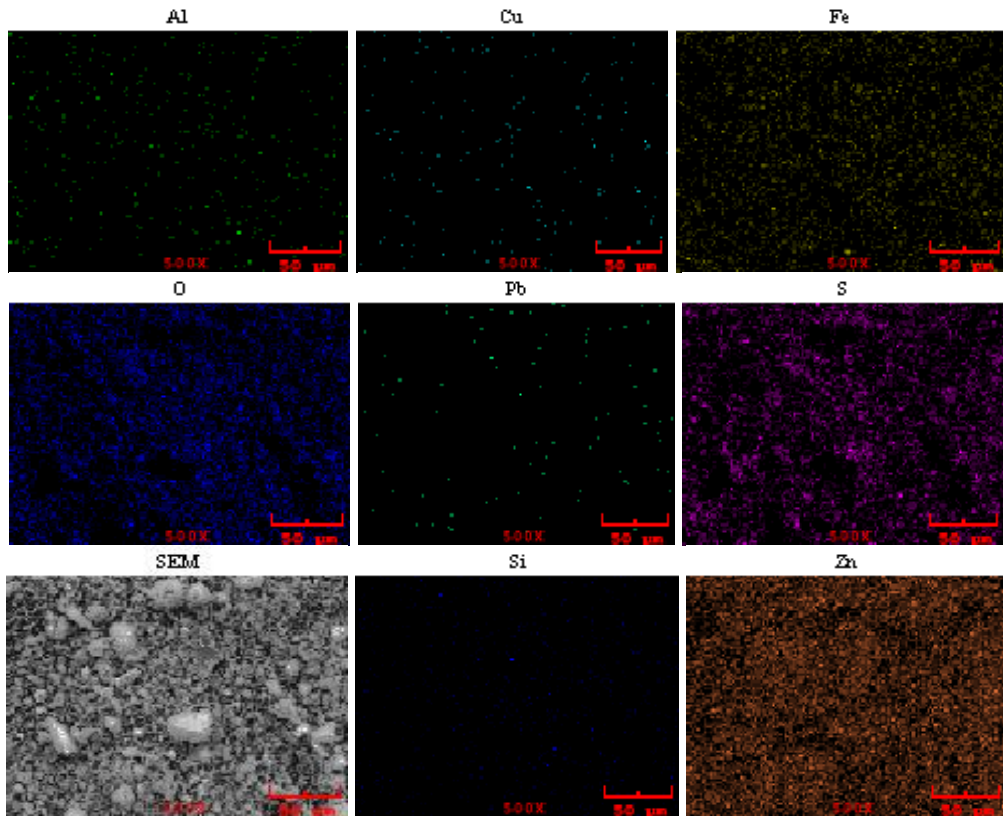


(a)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	45.08	0.528	24.467	wt.%	
Al	Ka	0.75	0.068	0.236	wt.%	
Si	Ka	4.58	0.168	1.152	wt.%	
S	Ka	34.04	0.459	6.483	wt.%	
Fe	Ka	16.93	0.324	4.476	wt.%	
Cu	Ka	0.64	0.063	0.324	wt.%	
Zn	Ka	93.31	0.760	60.613	wt.%	
Pb	La	0.54	0.058	2.250	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

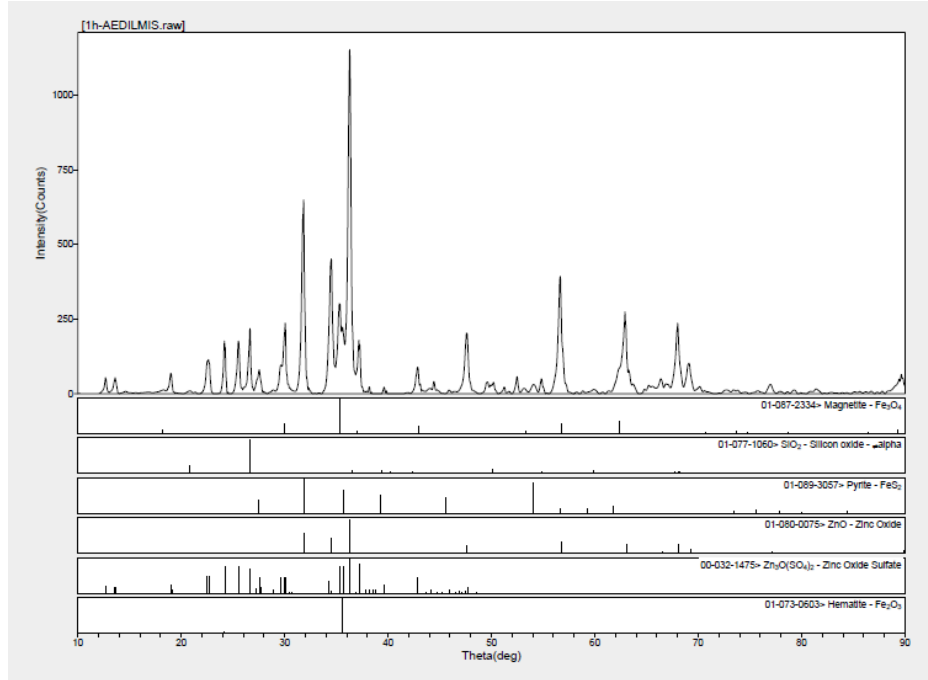
(b)



(c)

Şekil 6.22. 60 dk aktive edilmiş, 600°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin a)SEM b)EDS ve c)mapping görüntü analizi

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 60 dk aktive edilmiş, 600°C'de 4 saat kavrulmuş numunenin X-ray analizi Şekil 6.23.'de verilmiştir.

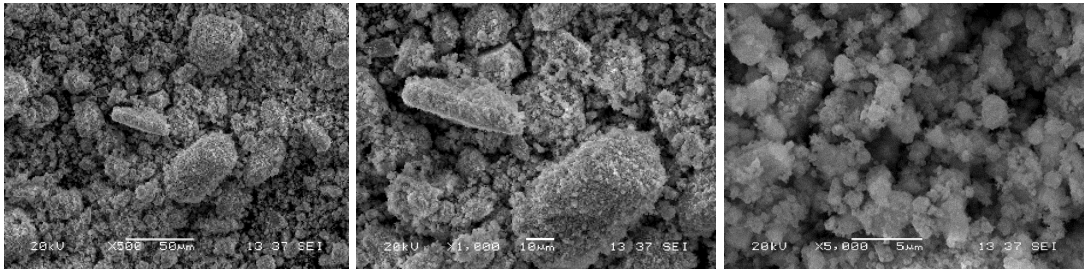


Şekil 6.23. 60 dk aktive edilmiş, 600°C'de 4 saat kavrulmuş numunenin X-ray analizi

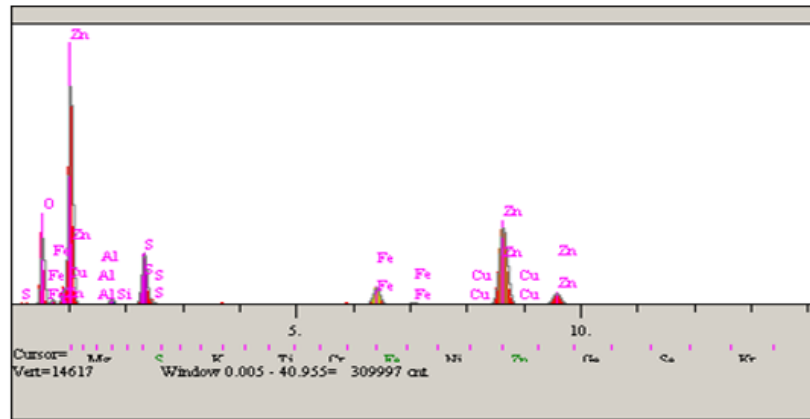
Şekil 6.23.'den görüldüğü gibi kavrulmuş üründe ZnO mevcut olup, 30 dk aktive numunede az da olsa ZnS'ün varlığına da rastlanmış iken bu numunede ZnS varlığına rastlanmamıştır. Bu durum daha uzun süre aktive edilmiş numunenin oksidasyonunun daha kolay gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Tanelerin kısmi amorfliğunun aktivasyon süresiyle arttığı, bunun da atomlar arası bağ kuvvetlerini zayıflatması sonucu kavurma işleminin ihtiyaç duyduğu enerjinin azaldığı, aynı şartlarda tüm çinko sülfürün oksitlendiğini göstermektedir. Bu durum aktivasyonun etkisini ortaya koyan son derece önemli bir sonuçtur. Ayrıca yapıda sülfatların ($Zn_5O(SO_4)_2$) da oluştuğu gözükmektedir. Cevherdeki piritin bir kısmının varlığını sürdürürken, diğer bir kısmının ise manyetite ve hematite dönüştüğü de gözükmektedir. 30 dk aktive numunede hematit (Fe_2O_3) bulunmaz iken bu numunede var olması, bu numunedeki oksidasyon derecesinin daha fazla olduğunu ispatlamaktadır.

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 120 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevherin 600°C'de 240 dk kavrulması ile elde edilen ürünün SEM-EDS ve Mapping görüntüleri Şekil 6.24.'de verilmiştir. Şekil 6.24.'de görüldüğü gibi numunenin

elementel olarak ağırlıkça % olarak en çok çinko içerdiği EDS analizinden gözükmektedir. Numunede en yüksek ikinci element olarak oksijen gözükmektedir. Üçüncü olarak ise kükürt yer almaktadır. Aktive edilmemiş ve daha kısa süre aktive edilmiş numuneye göre ise kükürt içeriği daha azdır. Bunun da nedeni gezegensel değirmende uzun süreyle aktivasyon sırasında bilyaların çarpışması sırasında tanelerin mikro yüzeylerinde oluşan yüksek sıcaklıklar nedeni ile bir kısım kükürdün oksitlendiğini de göstermektedir. Öbür yandan numunedeki oksijen içeriğinin de kükürdün yaklaşık 3 katı olduğu da görülmektedir. Bu durum sülfatlayıcı kavurma işleminin gerçekleştiğine de delalet etmektedir. Bu durum mapping görüntülerinde de aktive edilmiş numunedekilere benzer şekilde ortaya çıkmıştır.

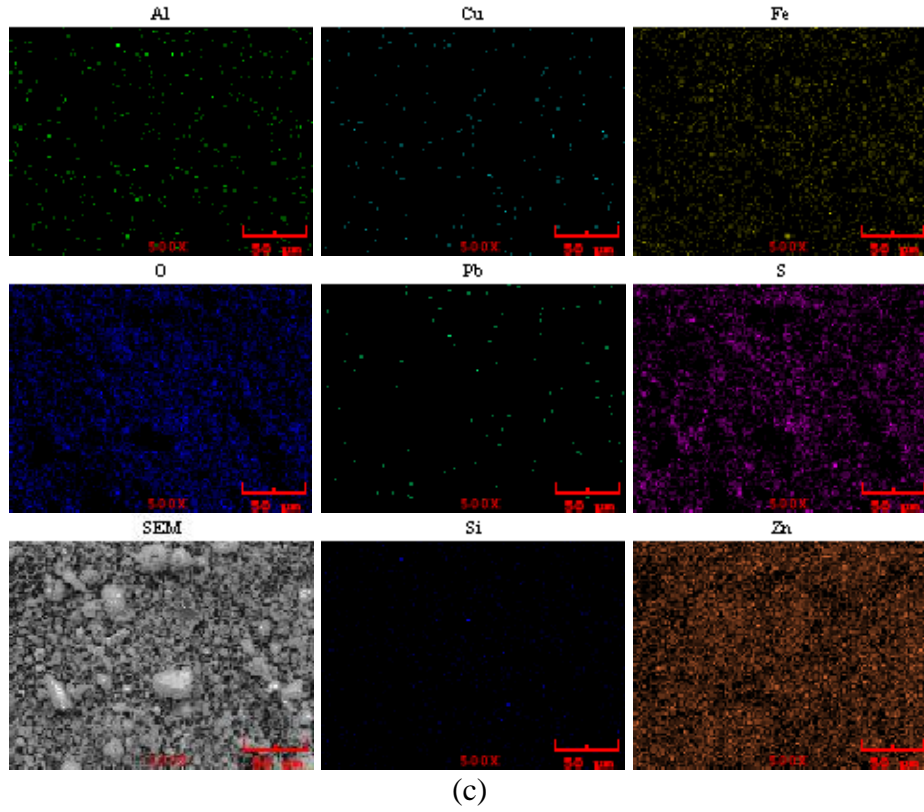


(a)



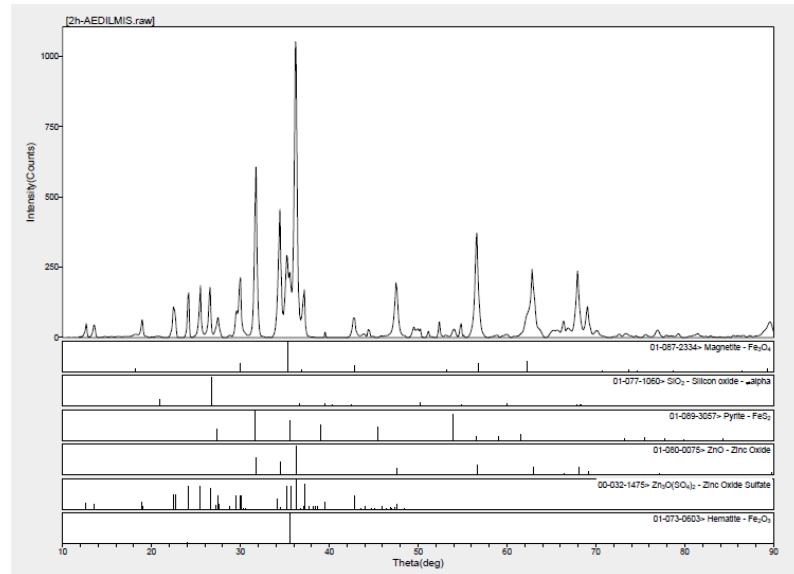
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	46.35	0.536	22.114	wt. %	
Al	Ka	0.83	0.072	0.232	wt. %	
Si	Ka	5.08	0.177	1.119	wt. %	
S	Ka	39.88	0.497	6.631	wt. %	
Fe	Ka	21.12	0.361	4.826	wt. %	
Cu	Ka	1.06	0.081	0.464	wt. %	
Zn	Ka	111.39	0.830	62.578	wt. %	
Pb	La	0.57	0.059	2.035	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

(b)



Şekil 6.24. 120 dk aktive edilmiş, 600°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin a)SEM b)EDS ve c)mapping görüntü analizi

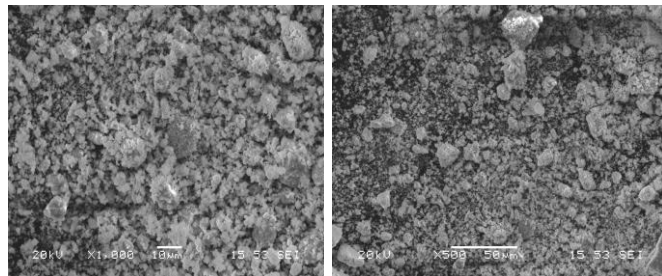
Bölüm 5.4.’deki şartlarda 120 dk aktive edilmiş, 600°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi Şekil 6.25’de verilmiştir.



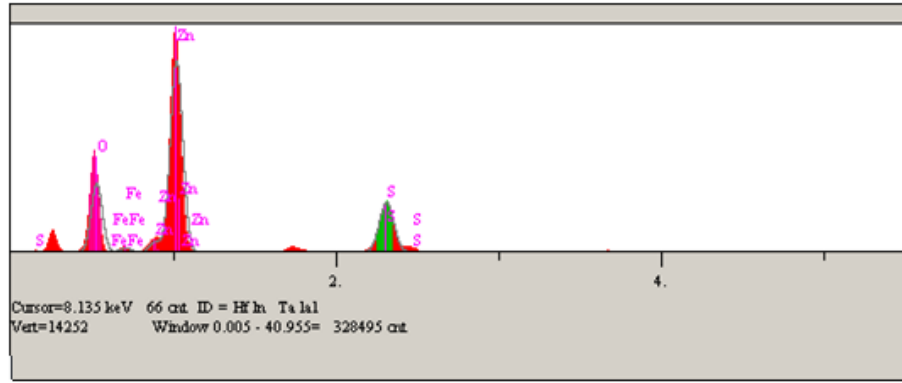
Şekil 6.25. 120 dk aktive edilmiş, 600°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi

Şekil 6.25'den görüldüğü gibi 120 dk aktivasyon sonrası 600°C'de kavrulmuş üründe ZnO mevcut olup, 30 dk aktive numunede az da olsa ZnS'ün varlığına da rastlanmış iken 60 dk'lık aktive numunedeki gibi bu numunede de ZnS varlığına rastlanmamıştır. Bu durum daha uzun süre aktive edilmiş numunenin oksidasyonunun daha kolay gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Tanelerin kısmi amorfliğunun aktivasyon süresiyle arttığı, bunun da atomlar arası bağ kuvvetlerini zayıflatması sonucu kavurma işleminin ihtiyaç duyduğu enerjinin azaldığı, aynı şartlarda tüm çinko sülfürün oksitlendiğini göstermektedir. Bu durum aktivasyonun etkisini ortaya koyan son derece önemli bir sonuçtur. Ayrıca yapıda sülfatların ($Zn_3O(SO_4)_2$) da oluştuğu gözükmemektedir. Cevherdeki piritin bir kısmının varlığını sürdürürken, diğer bir kısmının ise manyetite ve hematite dönüştüğü de gözükmemektedir. 30 dk aktive numunede hematit (Fe_2O_3) bulunmaz iken 60 dk aktive ve bu numunede (120 dk aktive) var olması, bu numunedeki oksidasyon derecesinin daha fazla olduğunu ispatlamaktadır.

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 30 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevherin 700°C'de 240 dk kavrulmuş ürünün SEM-EDS ve Mapping görüntüleri Şekil 6.26.'da verilmiştir. Şekil 6.26.'da görüldüğü gibi EDS analizinden numunenin % ağırlıkça en çok çinko içerdiği gözükmemektedir. Kavrulmuş numunede kükürdün halen oldukça yüksek oranda var olmasına rağmen orijinal numuneye göre daha az olduğu da gözükmemektedir. Öbür yandan numunedeki oksijen içeriğinin de ikinci en yüksek element olduğu, üçüncü bileşen olarak da kükürdün olduğu görülmektedir. Bu durum sülfatlayıcı kavurma işleminin gerçekleştiğini de göstermektedir.

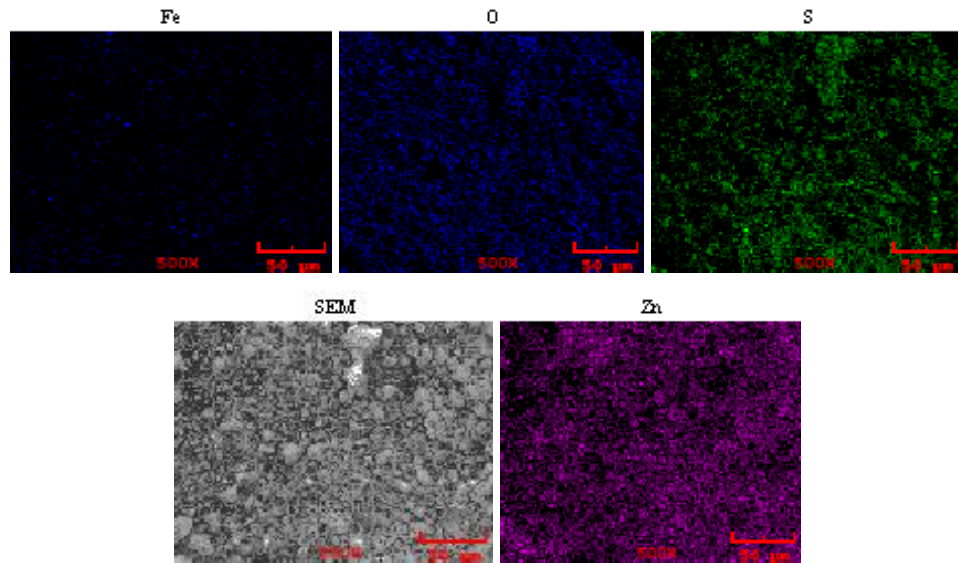


(a)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	56.97	0.594	26.489	wt. %	
S	Ka	53.65	0.576	8.720	wt. %	
Fe	Ka	18.96	0.343	4.294	wt. %	
Zn	Ka	107.71	0.816	60.497	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

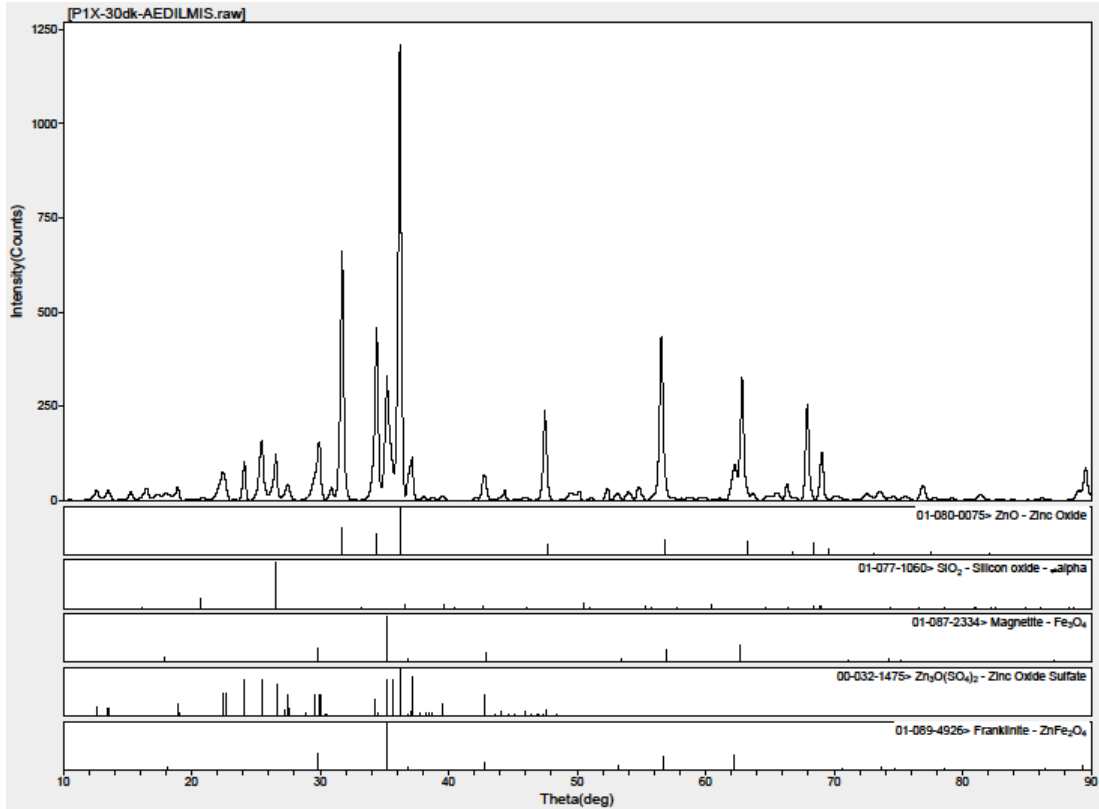
(b)



(c)

Şekil 6.26. 30 dk aktive edilmiş, 700°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin a)SEM b)EDS ve c)mapping görüntü analizi

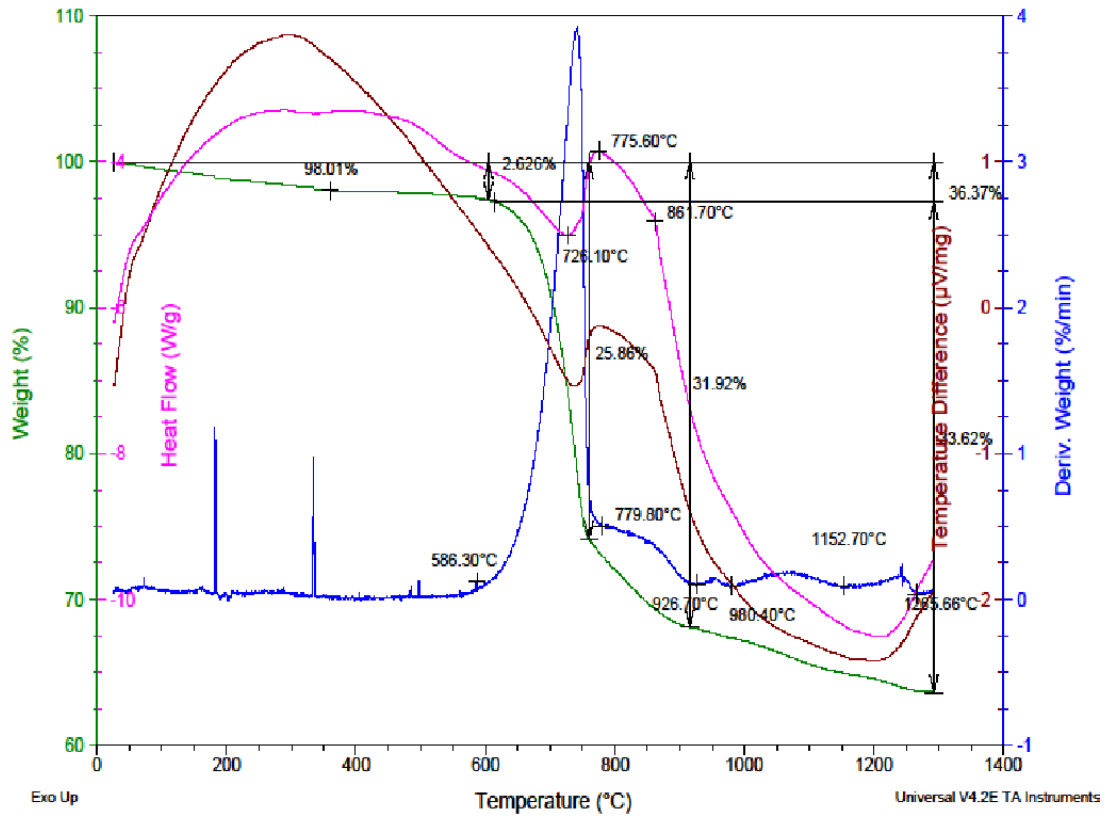
Bölüm 5.4.’deki şartlarda 30 dk aktive edilmiş, 700°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi Şekil 6.27.’de verilmiştir.



Şekil 6.27. 30 dk aktive edilmiş, 700°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi

Şekil 6.27.’den görüldüğü gibi 30 dk aktivasyon sonrası 600°C’de çok az miktarda da olsa ZnS’ün varlığına da rastlanmış iken, 700°C’de kavrulmuş bu üründe ZnS’ün tamamının ZnO’e dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca yapıda sülfatların ($Zn_3O(SO_4)_2$) da oluştuğu gözükmemektedir. Bu durum 600°C’deki numunede de benzerdir. 30 dk aktive edilmiş 600°C’de kavrulmuş üründe piritin bir kısmı varlığını sürdürürken, diğer bir kısmının ise manyetite dönüştüğü de gözükmemekte iken, 700°C’de kavrulmuş bu üründe ise piritin tamamının oksitlendiği görülmüştür. Ayrıca kavrulmuş üründe sülfatların ($Zn_3O(SO_4)_2$) da oluştuğu gözükmemektedir. 30 dk aktive edilmiş 600°C’de kavrulmuş numunede manyetitin (Fe_3O_4) oluştuğu ancak çinko ferritin oluşmadığı gözlenirken, 700°C’lik bu numunede ise ilaveten çinko ferritin ($ZnFe_2O_4$) de oluşmaya başladığı gözükmemektedir.

Bölüm 5.4.’deki şartlarda 30 dk aktive edilmiş cevherin 700°C’de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 6.28.’de verilmiştir.



Şekil 6.28. 30 dk aktive edilmiş cevherin 700°C’de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri

Şekil 6.28.’den görüldüğü gibi 30 dk aktive edilmiş mineralin 700°C’de kavrulmasıyla elde edilen numunenin grafit ile karıştırılıp, termal eğrisi alındığında toplam ağırlık kaybı %36,37 olarak gerçekleşmiştir. Yaklaşık 586°C’ye kadar %2,63’lük bir ağırlık kaybı meydana gelmiş iken, bu sıcaklıktan sonra ise %33,74’lük bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. DTG’de pikler şeklinde gözükürken ağırlık kayıplarının 5 adımda meydana geldiği gözükmektedir. Bu ağırlık kayıpları DTG eğrisinde sırasıyla 586-779, 779-926, 926-980, 980-1152 ve 1152-1300°C sıcaklıklar arasında meydana gelmektedir.

DTG’de görülen büyük ilk pikde (586-779°C’ler arasında) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir:

1. En fazla ağırlık kaybı bu ilk adımda meydana gelmekte olup, numunede %25,86’lık ağırlık azalmasına sebep olmakta, bu da toplam ağırlık kaybının

%71,1'lik kısmına tekabül etmektedir. Bu kayıp DTA ve DSC'de endotermik davranışla kendini göstermiştir. Ağırlık kaybından kaynaklı hadisenin, termal analiz çalışması öncesi 700°C'de yapılan kavurma işlemi sırasında yapıda olduğu X-ray eğrileri ile de tespit edilmiş sülfatların parçalanmasından kaynaklanmaktadır.

2. Cevherde varlığı EDS ile muhtemel olan ve kavurma sırasında oksitlenen bakırın (CuO veya Cu₂O), soy davranması nedeni ile metale redüksiyonunun serbest enerji değerleri açısından en kolay olduğu ve ilk redüklenecekler arasında olduğu ifade edilmektedir. Hatta oluşacak bakırın çinko ile alaşım yapabileceği de literatürde yer almaktadır [39]. Katı fazda var olması muhtemel bakır oksitlerin parçalanma hadiseleri nedeni ile gecikmeli olarak 779,8°C'den sonra redüklenmeye başladıkları da muhtemeldir.
3. Kurşunun oksijene olan ilgisi de düşük düzeyde olduğundan bakırda olduğu gibi PbO'in metale redüksiyonunun serbest enerji değerleri açısından kolay olduğu ve ilk redüklenecekler arasında olduğu ifade edilmektedir. Yapıdaki azlığı nedeni ile X-ray de varlığı ispatlanamasa da EDS de varlığı gözlemlendiğinden bu hadisenin olma olasılığı da mevcuttur. PbO'in $PbO+C=Pb+CO$ (veya $PbO+CO=Pb+CO_2$, $CO_2+C=2CO$) redüksiyon reaksiyonunun serbest enerjisinin negatif olduğu ve 600°C'lerde oluşabileceği, ancak bunun X-raylerden anlaşıldığı kadarıyla ortamda oksijen varsa sınırlı olarak gerçekleştiği, oksijen yoksa 500°C'lerde bile metalik kurşuna redüklenebildiği ifade edilmiştir [40]. Ancak gerek parçalanma gerekse bakır oksidin redüksiyonu nedeniyle kurşun oksidin redüksiyon hadisesinin gecikmeli de olsa bu aralıkta meydana gelmesi söz konusudur. Bakır ve kurşun oksitlerin redüksiyonu DTA ve DSC'de 775,6°C'de gözükten ekzotermik pik ile ispatlanmıştır.

DTG'de görülen büyük ikinci pik ile (779-926°C'ler arasında) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir:

1. Daha önce 700°C'de kavrulmuş üründe varlığı X-ray analizi ile ispatlanan Fe₃O₄'ün FeO'ya indirgenmesinin ($Fe_3O_4+CO=FeO+CO_2$) 650°C'nin üzerinde gerçekleştiği de ifade edilmektedir. Ancak önceki adımda ifade edilen

parçalanma reaksiyonları yanında bakır ve kurşun oksitlerin redüksiyonları dolayısı ile bu hadise de gecikmeli olarak bu aralıkta gerçekleşmektedir.

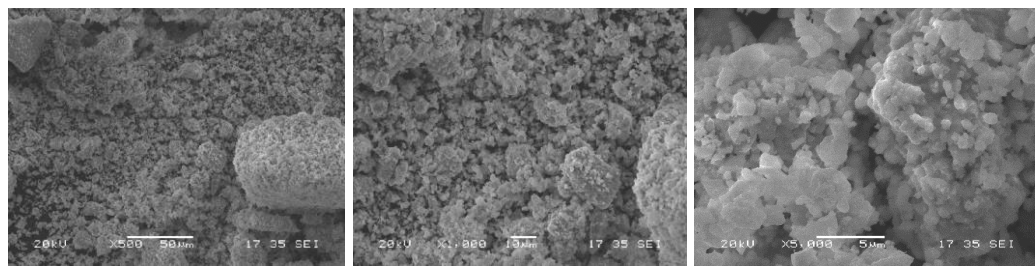
2. Oluşan FeO'in Fe'e indirgenmesinin 705°C'nin üzerinde mümkün olduğu, bu reaksiyonun da manyetitten wüstit oluşum adımı sonrasında bu aralıkta meydana geldiği anlaşılmaktadır.
3. Bu hadiselerin toplam ısı yekünü DTA/DSC'de 861°C'de küçük bir ekzotermik pik olarak ortaya çıkmaktadır [41].
4. DTG'de görülen büyük üçüncü pikde (926-980°C'leri arasında) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir:
5. X-rayde kavrulmuş üründe varlığı gözlenen çinkoferritin $ZnFe_2O_4 + 3CO = ZnO + 2Fe + 3CO_2$ reaksiyonu şeklinde 900°C'nin altında gerçekleşmeye başlayabileceği literatürde ifade edilmiştir. Ancak çinko ferritin de meydana gelen yoğun reaksiyonlar nedeni ile bu sıcaklık aralığında redüklendiği ileri sürülebilir.
6. ZnO'in ise 920-950°C'lerde indirgenmesinin başlayacağı literatürde ifade edilmiştir. Redüksiyon ürünü çinkonun daha önce redüklenmiş bakır, kurşun ve çinko metalleri ile alaşım yapabileceği de ifade edilmiş, diğer metal oksitlerinin redüksiyonuna nazaran çinkonun redüksiyon reaksiyonunun endotermik olduğu belirtilmiştir. DTA ve DSC eğrilerinde çinkonun gerek çinko ferritten gerekse de çinko oksitten redüksiyonunun ($ZnO + C = Zn + CO$) endotermik olup, birkaç adımda cereyan ettiği de gözükmektedir.

DTG'de görülen büyük dördüncü pik ile (980-1152°C'ler arasında) muhtemelen şu hadise gerçekleşmektedir:

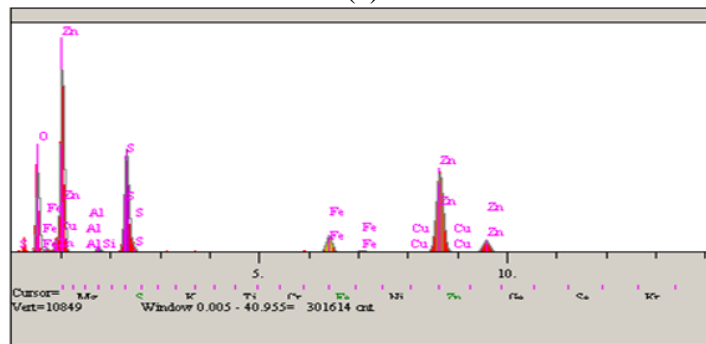
1. DTA ve DSC eğrilerinin yönünün bu sıcaklık aralığında aşağı yönde olması, derin büyük bir vadi şeklindeki bu eğilimin, bu sıcaklıklarda endotermik reaksiyonların oluştuğu, çinkonun redüksiyonunun bu aralıkta da devam ettiğini doğrulamaktadır.
2. DTG'de görülen büyük beşinci pikde (1152-1300°C'ler arasında) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir:

3. DTA ve DSC eğrilerinin yönünün 1152°C'den sonra aşağı yönde oluşması, bu sıcaklıklarda endotermik reaksiyonların oluştuğu, çinkonun redüksiyonunun bu aralıkta da devam ettiğini doğrulamaktadır [39].

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 60 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevher 700°C'de 240 dk kavrulmuş numunenin SEM-EDS ve Mapping analizi Şekil 6.29.'da verilmiştir. Şekil 6.29.'da EDS analizinden görüldüğü gibi numunenin % ağırlıkça en çok çinko içerdiği gözükmektedir. Kavrulmuş numunedeki kükürdün orijinal numuneye göre daha az olduğu da gözükmektedir. Öbür yandan numunedeki oksijen içeriğinin de ikinci en yüksek element olduğu, üçüncü bileşen olarak da kükürdün olduğu görülmektedir. Bu durum sülfatlayıcı kavurma işleminin gerçekleştiğini de göstermektedir. Bu durum 30 dk aktive edilmiş 700°C'de kavrulmuş numunenin özelliklerine benzemektedir.



(a)

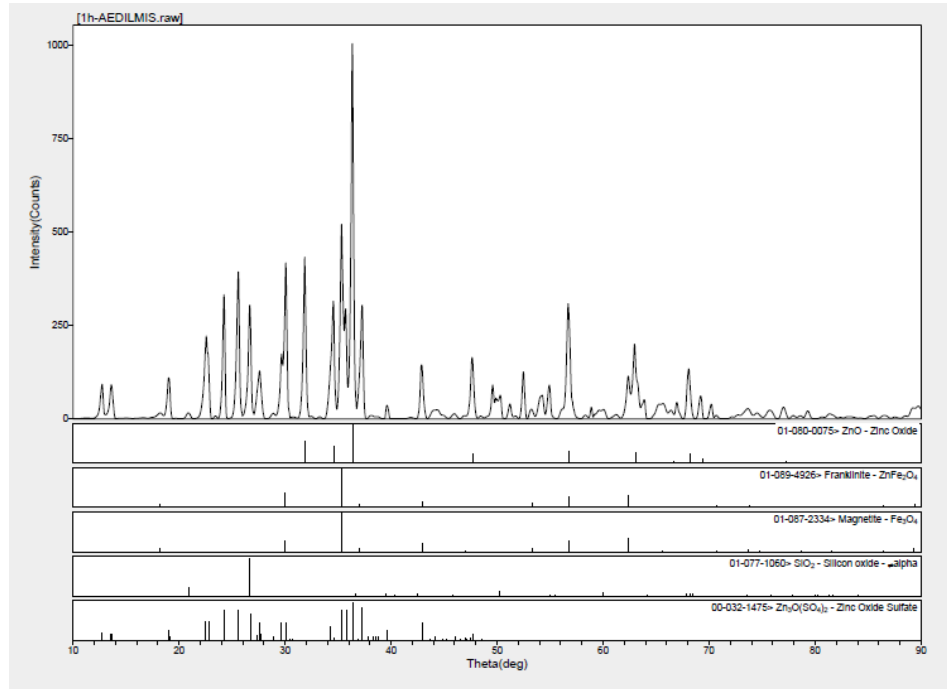


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units
O	Ka	50.85	0.561	24.443	wt.%
Al	Ka	0.55	0.058	0.140	wt.%
Si	Ka	4.19	0.161	0.850	wt.%
S	Ka	69.63	0.656	10.857	wt.%
Fe	Ka	18.11	0.335	4.122	wt.%
Cu	Ka	0.90	0.075	0.383	wt.%
Zn	Ka	103.31	0.800	56.338	wt.%
Pb	La	0.82	0.071	2.866	wt.%
				100.000	wt.% Total

(b)

Şekil 6.29. 60 dk aktive edilmiş, 700°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin a)SEM ve b)EDS görüntüleri

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 60 dk aktive edilmiş, 700°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi Şekil 6.30.'da verilmiştir.

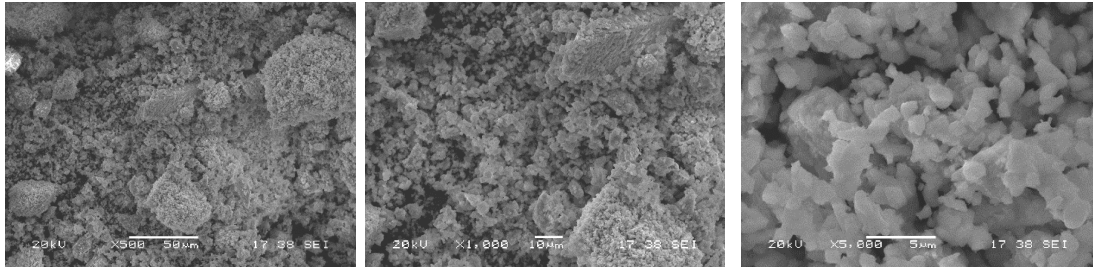


Şekil 6.30. 60 dk aktive edilmiş, 700°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi

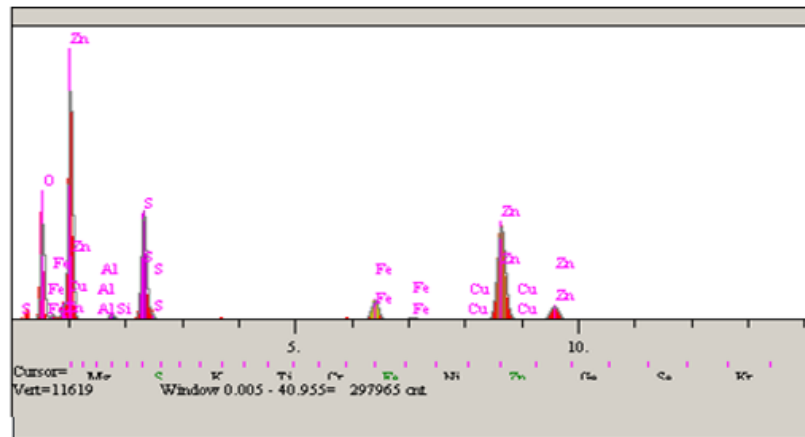
Şekil 6.30.'dan görüldüğü gibi 30 dk aktivasyon sonrası 600°C'de çok az miktarda da olsa ZnS'ün varlığına da rastlanmış iken, 700°C'de kavrulmuş bu üründe ZnS'ün tamamının ZnO'ye dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca yapıda sülfatların ($Zn_3O(SO_4)_2$) da oluştuğu gözükmemektedir. Bu durum 600°C'deki numunede de benzerdir. 30 dk aktive edilmiş 600°C'de kavrulmuş üründe piritin bir kısmı varlığını sürdürürken, diğer bir kısmının ise manyetite dönüştüğü de gözükmemekte iken, 700°C'de kavrulmuş bu üründe ise piritin tamamının oksitlendiği görülmüştür. Ayrıca kavrulmuş üründe sülfatların ($Zn_3O(SO_4)_2$) da oluştuğu gözükmemektedir. 30 dk aktive edilmiş 600°C'de kavrulmuş numunede manyetitin (Fe_3O_4) oluştuğu ancak çinko ferritin oluşmadığı gözlenirken, 700°C'lik bu numunede ise ilaveten çinko ferritin ($ZnFe_2O_4$) de oluşmaya başladığı gözükmemektedir. Bu sonuçlar 30 ve 60 dk'lık aktivasyon süreleri için de aynıdır.

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 120 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevher 700°C'de 240 dk kavrulması sonucu oluşan ürünün SEM-EDS ve Mapping

eğrileri Şekil 6.31.'de verilmiştir. Şekil 6.31.'de görüldüğü gibi numunenin elementel olarak ağırlıkça % olarak en çok çinko içerdiği gözükmemektedir. Numunedeki oksijen içeriğinin de ikinci en yüksek element olduğu, üçüncü bileşen olarak da kükürdün olduğu görülmektedir. Bu durum kavurma sırasında numunede sülfatlayıcı kavurma işleminin gerçekleştiğini de ispatlamaktadır.

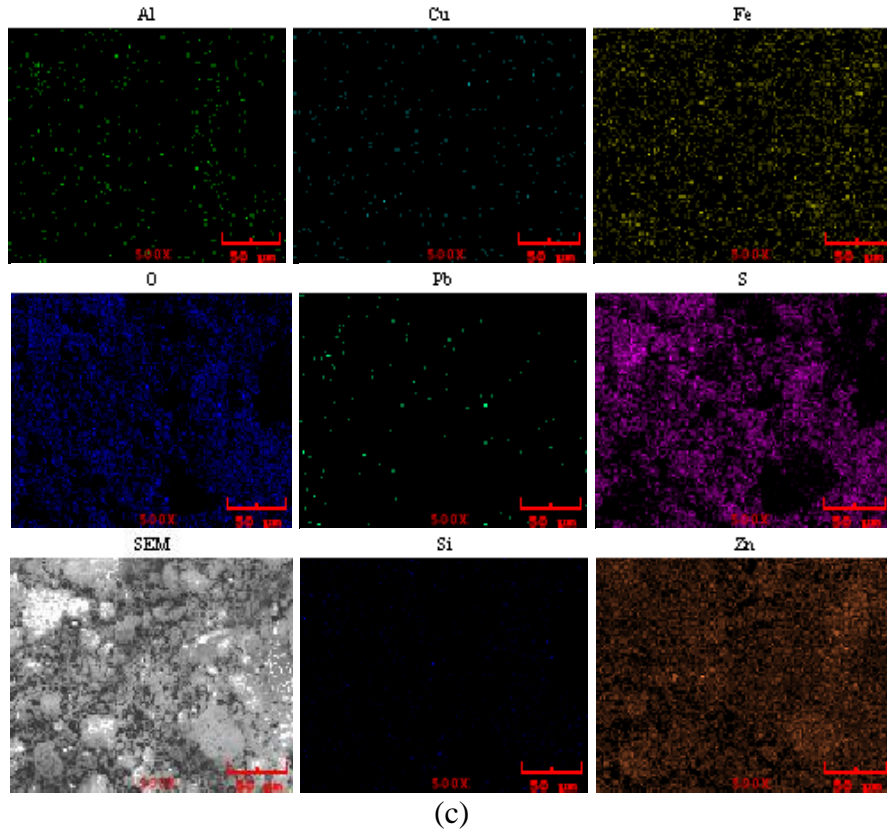


(a)



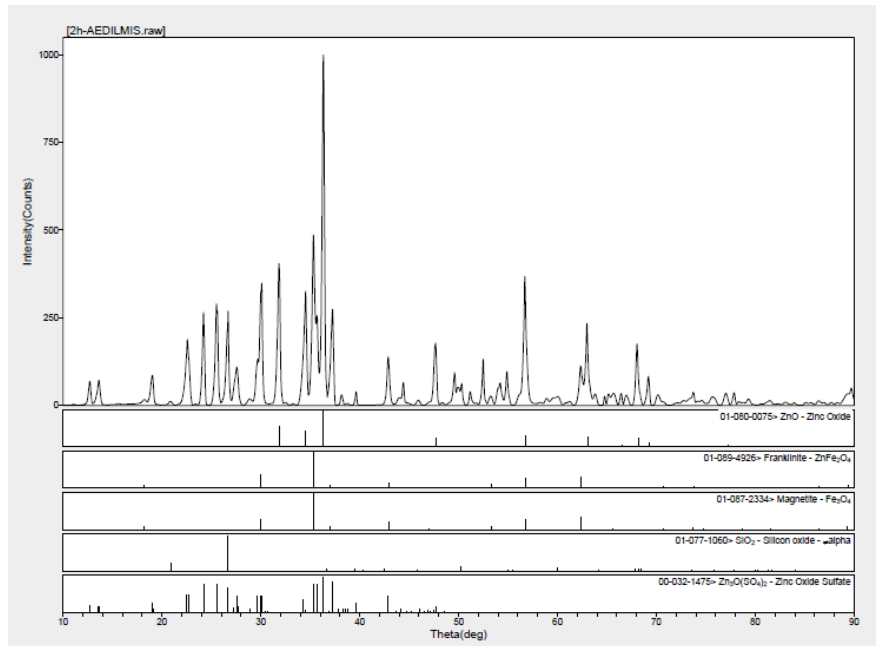
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	50.67	0.560	24.628	wt.%	
Al	Ka	0.79	0.070	0.208	wt.%	
Si	Ka	4.32	0.163	0.901	wt.%	
S	Ka	66.82	0.643	10.686	wt.%	
Fe	Ka	18.88	0.342	4.372	wt.%	
Cu	Ka	0.88	0.074	0.384	wt.%	
Zn	Ka	102.31	0.796	57.042	wt.%	
Pb	La	0.50	0.056	1.779	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

(b)



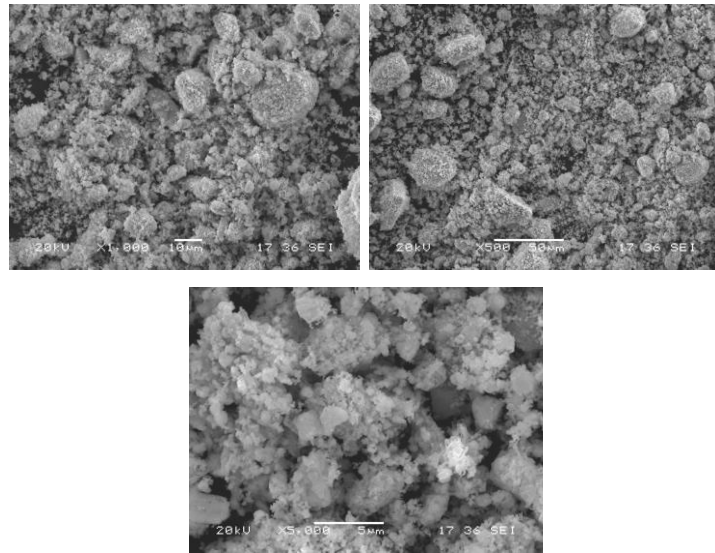
Şekil 6.31. 120 dk aktive edilmiş, 700°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin a) SEM b) EDS ve c) mapping analizi

Bölüm 5.4.’deki şartlarda 120 dk aktive edilmiş, 700°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi Şekil 6.32.’de verilmiştir.

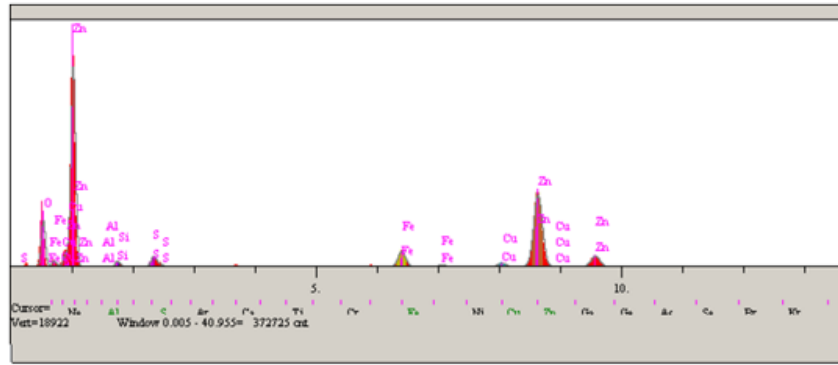


Şekil 6.32.'den görüldüğü gibi 30 dk aktivasyon sonrası 600°C'de çok az miktarda da olsa ZnS'ün varlığına da rastlanmış iken, 700°C'de kavrulmuş bu üründe ZnS'ün tamamının ZnO'ye dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca yapıda sülfatların ($Zn_3O(SO_4)_2$) da oluştuğu gözükmemektedir. Bu durum 600°C'deki numunede de benzerdir. 30 dk aktive edilmiş 600°C'de kavrulmuş üründe piritin bir kısmı varlığını sürdürürken, diğer bir kısmının ise manyetite dönüştüğü de gözükmemekte iken, 700°C'de kavrulmuş bu üründe ise piritin tamamının oksitlendiği görülmüştür. Ayrıca kavrulmuş üründe sülfatların ($Zn_3O(SO_4)_2$) da oluştuğu gözükmemektedir. 30 dk aktive edilmiş 600°C'de kavrulmuş numunede manyetitin (Fe_3O_4) oluştuğu ancak çinko ferritin oluşmadığı gözlenirken, 700°C'lik bu numunede ise ilaveten çinko ferritin ($ZnFe_2O_4$) de oluşmaya başladığı gözükmemektedir. Bu sonuçlar 30 ve 60 dk'lık aktivasyon süreleri için de aynıdır. Sonuçlar 60 dk'dan itibaren aktivasyon süresiyle sonuçların değişmediğini de göstermektedir.

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 30 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevher 800°C'de 240 dk kavrulmuş ürünün SEM-EDS ve Mapping analizi Şekil 6.33.'de görülmektedir.

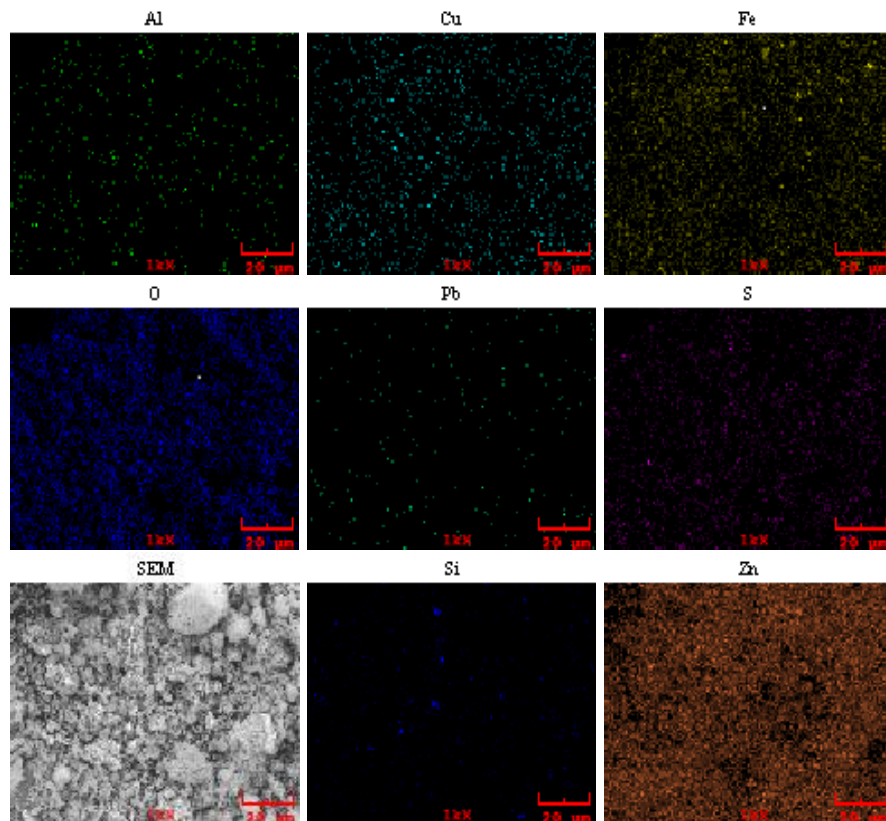


(a)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	46.32	0.535	17.600	wt.%	
Al	Ka	0.69	0.065	0.171	wt.%	
Si	Ka	6.30	0.198	1.237	wt.%	
S	Ka	2.47	0.124	0.357	wt.%	
Fe	Ka	28.31	0.419	5.229	wt.%	
Cu	Ka	7.41	0.214	2.662	wt.%	
Zn	Ka	151.51	0.968	70.306	wt.%	
Pb	La	0.82	0.071	2.438	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

(b)

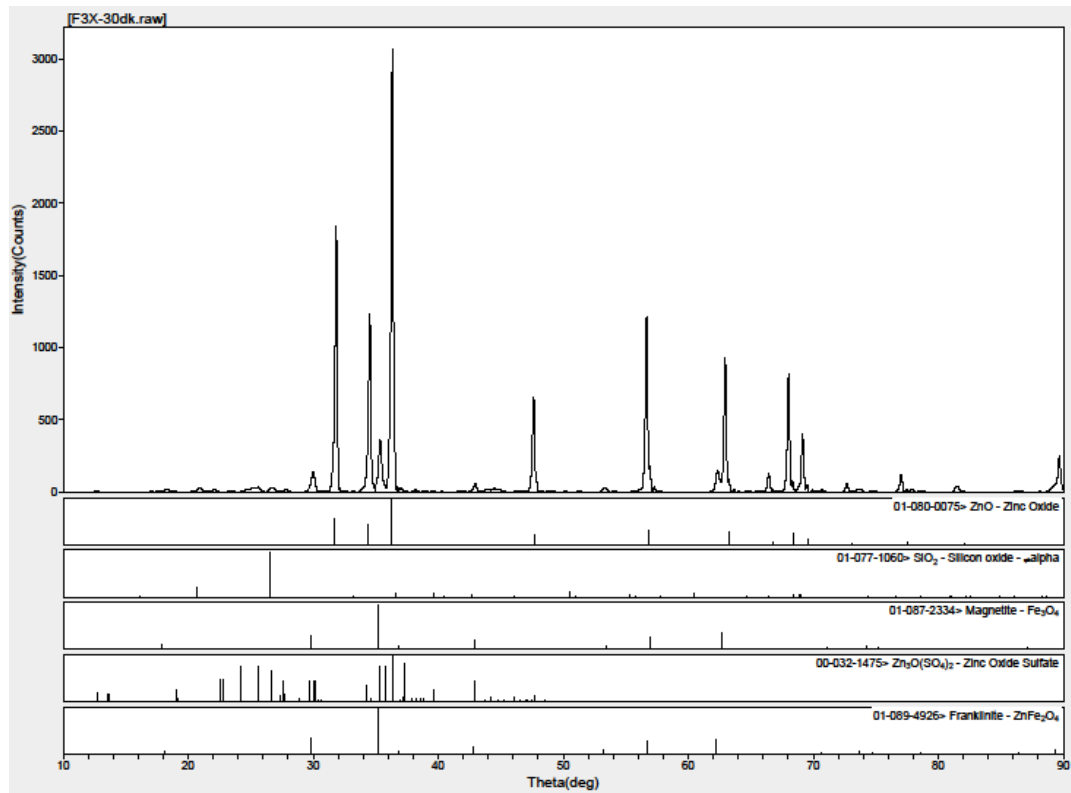


(c)

Şekil 6.33. 30 dk aktive edilmiş, 800°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin a) SEM b) EDS ve c) mapping görüntü analizi

Şekil 6. 33.'den kavrulmuş numunenin elementel olarak ağırlıkça % olarak en çok çinko içerdiği gözükmektedir. Bu numunede kükürt hemen hemen yok denecek kadar azdır. Öbür yandan numunedeki oksijen içeriğinin son derece yüksek olduğu da görülmektedir. Bu durum kavurma işlemi sonucu oksit içeriğinin çok yükseldiğini de ispatlamaktadır. Numunede ayrıca az da olsa Fe, Cu, Pb ve Si un da olduğu anlaşılmaktadır. Aktivasyon ile cevherin içeriğinin ve yapısının değiştiği de gözükmektedir. 700°C'de kavrulmuş numunelerde üçüncü en yüksek element olarak kükürt gözükürken bu numunede çok az olması, sülfatların oluşmadığını, parçalandığını göstermektedir. Mapping analizinde de kükürdü temsil eden renk dağılımının çok az olduğu gözükmektedir.

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 30 dk aktive edilmiş, 800°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi Şekil 6.34.'de verilmiştir.

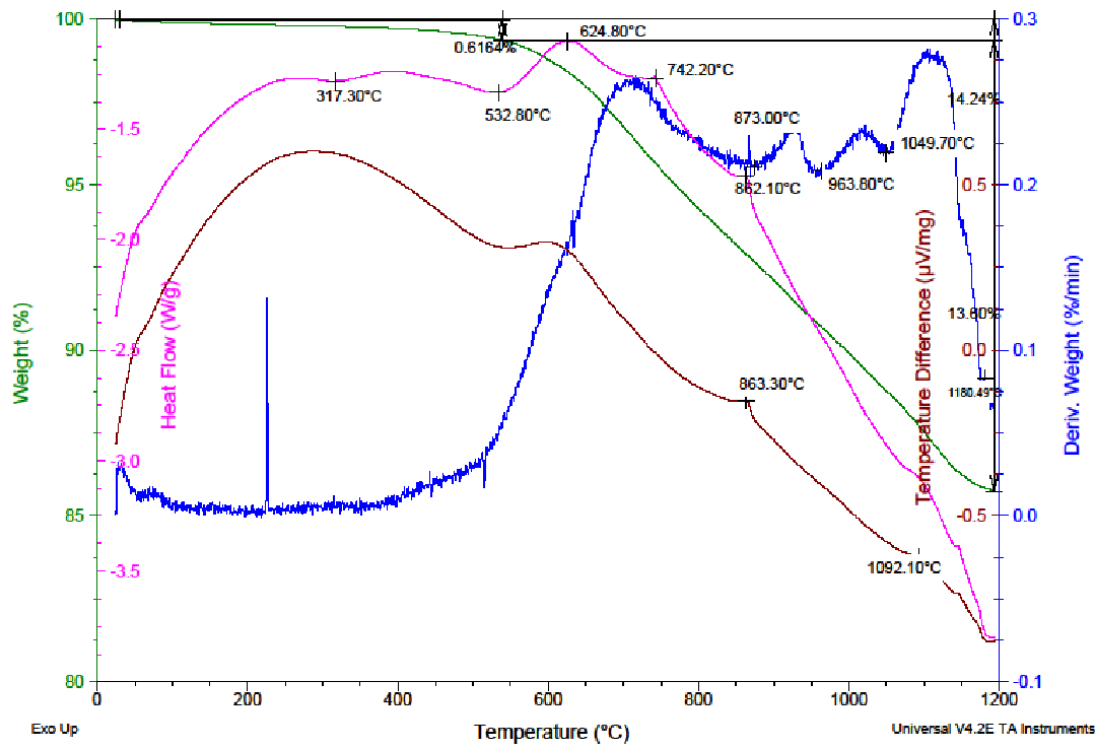


Şekil 6.34. 30 dk aktive edilmiş, 800°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi

Şekil 6.34.'den görüldüğü gibi 30 dk aktivasyon sonrası 800°C'de kavrulmuş numunede ZnO, Fe₃O₄, Zn₃O(SO₄)₂, ZnFe₂O₄ ve SiO₂ gözükmektedir. 30 dk aktive

edilip 600°C’de kavrulmuş numunede çok az miktarda da olsa ZnS’ün varlığına da rastlanmış iken, 700°C’de kavrulmuş üründe ve bu üründe ZnS’ün tamamının ZnO’e dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca yapıda 600 ve 700°C’de fazla miktarda var olduğu görülen sülfatların ($Zn_3O(SO_4)_2$) burada az da olsa var olduğu gözükmemektedir. 30 dk aktive edilmiş 600°C’de kavrulmuş üründe piritin bir kısmı varlığını sürdürürken, diğer bir kısmının ise manyetite dönüştüğü gözükmemekte iken, 700 ve 800°C’de kavrulmuş ürünlerde ise piritin tamamının oksitlendiği görülmüştür. 30 dk aktive edilmiş 600°C’de kavrulmuş numunede manyetitin (Fe_3O_4) oluştuğu ancak çinko ferritin oluşmadığı gözlenirken, 700 ve 800°C’de kavrulmuş bu numunede ise ilaveten çinko ferritin ($ZnFe_2O_4$) de oluşmaya başladığı gözükmemektedir.

Bölüm 5.4.’deki şartlarda 30 dk aktive edilmiş cevherin 800°C’de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 6.35.’de verilmiştir.



Şekil 6.35. 30 dk aktive edilmiş cevherin 800°C’de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri

Şekil 6.35.'den görüldüğü gibi 30 dk aktive edilmiş mineralin 800°C'de kavrulmasıyla elde edilen numunenin grafit ile karıştırılıp, termal eğrisi alındığında toplam ağırlık kaybı %14,24 olarak gerçekleşmiştir. Yaklaşık 532°C'ye kadar %0,616'lık bir ağırlık kaybı meydana gelmiş iken, bu sıcaklıktan sonra ise %13,63'lük bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. DTG'de pikler şeklinde gözükken ağırlık kayıplarının 4 adımda meydana geldiği gözükmemektedir. Bu ağırlık kayıpları DTG eğrisinde sırasıyla 532-873, 873-963, 963-1049 ve 1049-1180°C sıcaklıklar arasında meydana gelmektedir.

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

1. Önceki çalışmalarda ilk büyük ağırlık kaybı piki endotermik hadise ile meydana gelirken bu numunede endotermik pik gözükmemektedir. Diğer 600 ve 700°C'lerde kavrulmuş numunelerde katı fazda oldukça fazla miktarda sülfatların oluşmasından (X-ray'lerde gözükmemekte) kaynaklı ilk olarak endotermik büyük bir pik oluşurken, 800°C'de ön kavurma sırasında sülfatların parçalanmasından dolayı ürünlerde sülfatlar olmadığı, yada çok çok az olduğundan (X-ray de gözükmemektedir) dolayı, bu ürünün karbonla karıştırılmış olarak termal analizi sırasında belirgin bir endotermik pik gözükmemektedir.
2. Cevherde varlığı EDS ile muhtemel olan ve kavurma sırasında oksitlenen bakırın (CuO veya Cu₂O), soy davranması nedeni ile metale redüksiyonunun serbest enerji değerleri açısından en kolay olduğu ve ilk redüklenecekler arasında olduğu ifade edilmektedir. Hatta oluşacak bakırın çinko ile alaşım yapabileceği de literatürde yer almaktadır [39].
3. Kurşunun oksijene olan ilgisi de düşük düzeyde olduğundan bakırda olduğu gibi PbO'in metale redüksiyonunun serbest enerji değerleri açısından kolay olduğu ve ilk redüklenecekler arasında olduğu ifade edilmektedir. Yapıdaki azlığı nedeni ile X-ray de varlığı ispatlanamasa da EDS de varlığı gözlemlendiğinden bu hadisenin olma olasılığı da mevcuttur. PbO'in $PbO+C=Pb+CO$ (veya $PbO+CO=Pb+CO_2$, $CO_2+C=2CO$) redüksiyon reaksiyonunun serbest enerjisinin negatif olduğu ve 600°C'lerde

oluşabileceği, ancak bunun X-raylerden anlaşıldığı kadarıyla ortamda oksijen varsa sınırlı olarak gerçekleştiği, oksijen yoksa 500°C’lerde bile metalik kurşuna redüklenebildiği ifade edilmiştir [40].

4. 800°C’de kavrulmuş üründe varlığı ispatlanan Fe_3O_4 ’ün FeO ’ya indirgenmesinin ($Fe_3O_4+CO=FeO+CO_2$) 650°C’nin üzerinde gerçekleştiği de ifade edilmektedir ki bu hadise de bu aralıkta gerçekleşmektedir.
5. Oluşan FeO ’in Fe ’e indirgenmesinin 705°C’nin üzerinde mümkün olduğu, bu hadisenin de doğal olarak bu aralıkta meydana geleceği anlaşılmaktadır [41].
6. Katı fazda var olması muhtemel bakır oksitlerin ve kurşun oksitlerin redüksiyonu ile manyetit (Fe_3O_4) haline gelmiş demir oksitlerin DSC’de 624 ve 722°C’lerde toplam ısı yekünü olarak ekzotermik pikler şeklinde ortaya çıkması bu reaksiyonların komplike olarak bu aralıkta meydana geldiğini göstermektedir.

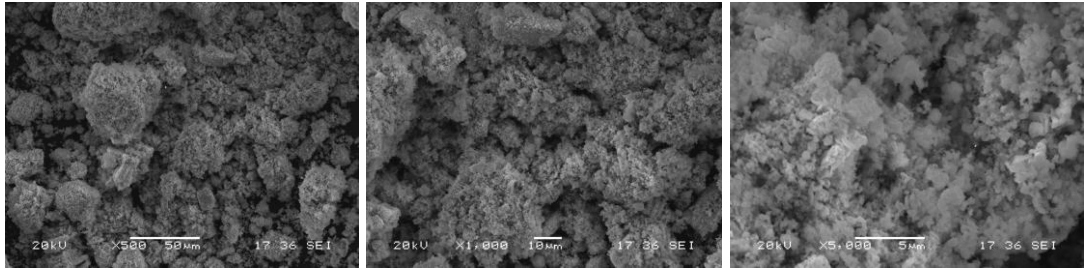
DTG’de görülen ikinci büyük pik ile (873-963°C’de) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir:

1. X-ray de kavrulmuş üründe varlığı gözlenen çinkoferritin $ZnFe_2O_4+3CO=ZnO+2Fe+3CO_2$ şeklinde oluşan reaksiyonunun 900°C’nin altında gerçekleşmeye başlayabileceği literatürde ifade edilmiştir. Daha önceki çalışmalarda parçalanma hadiselerinin sebep olduğu endo hadiselerden kaynaklı olarak bu reaksiyon orada yüksek sıcaklıklarda meydana gelirken, burada çinko ferritin redüksiyonunun daha düşük olan bu sıcaklık aralığında meydana geldiği görülmektedir.
2. ZnO ’in ise 920-950°C’lerde indirgenmesinin başlayacağı bilinmektedir. DTA ve DSC eğrilerinde çinkonun çinko oksitten redüksiyonunun ($ZnO+C=Zn+CO$) da bu arada başladığı ve devam ettiği de ifade edilebilir.
3. DTG’de görülen büyük üçüncü pikde (963-1049°C’leri arasında) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir:
4. ZnO ’in redüksiyonu ($ZnO+C=Zn+CO$) bu sıcaklık aralığında da devam ettiği gözükmektedir.

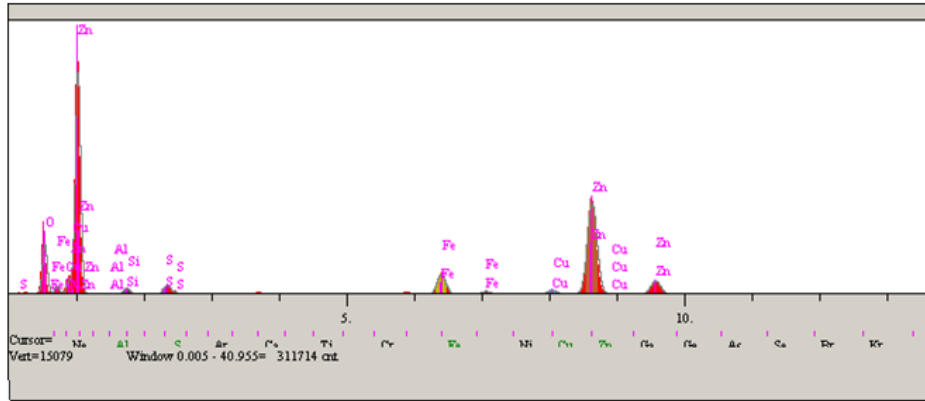
DTG’de görülen büyük dördüncü pik ile (1049-1180°C’ler arasında) muhtemelen şu hadise gerçekleşmektedir:

1. DTA ve DSC eğrilerinin yönünün bu sıcaklık aralığında aşağı yönde olması, derin büyük bir vadi şeklindeki bu eğilimin, bu sıcaklıklarda endotermik reaksiyonların oluştuğu, çinkonun redüksiyonunun bu aralıkta da devam ettiğine işaret sayılabilir.

Bölüm 5.4.’deki şartlarda 60 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevher 800°C’de 240 dk kavrulmuş ürününün SEM-EDS ve Mapping analizi Şekil 6.36.’da görülmektedir. Şekil 6.36.’da aktivasyon süresinin 60 dk olması sonrası kavrulmuş numunenin elementel olarak ağırlıkça % olarak en çok çinko içerdiği gözükmektedir. Bu numunede de kükürt hemen hemen yok denecek kadar azdır. Öbür yandan numunedeki oksijen içeriğinin son derece yüksek olduğu da görülmektedir. Bu durum kavurma işlemi sonucu oksit içeriğinin yükseldiğini de ispatlamaktadır. Numunedeki oksijen içeriğinin 30 dk’lık aktive edilmiş numune kadar olduğu da EDS den gözükmektedir. Ayrıca az da olsa Fe, Cu, Pb ve Si un da olduğu anlaşılmaktadır.

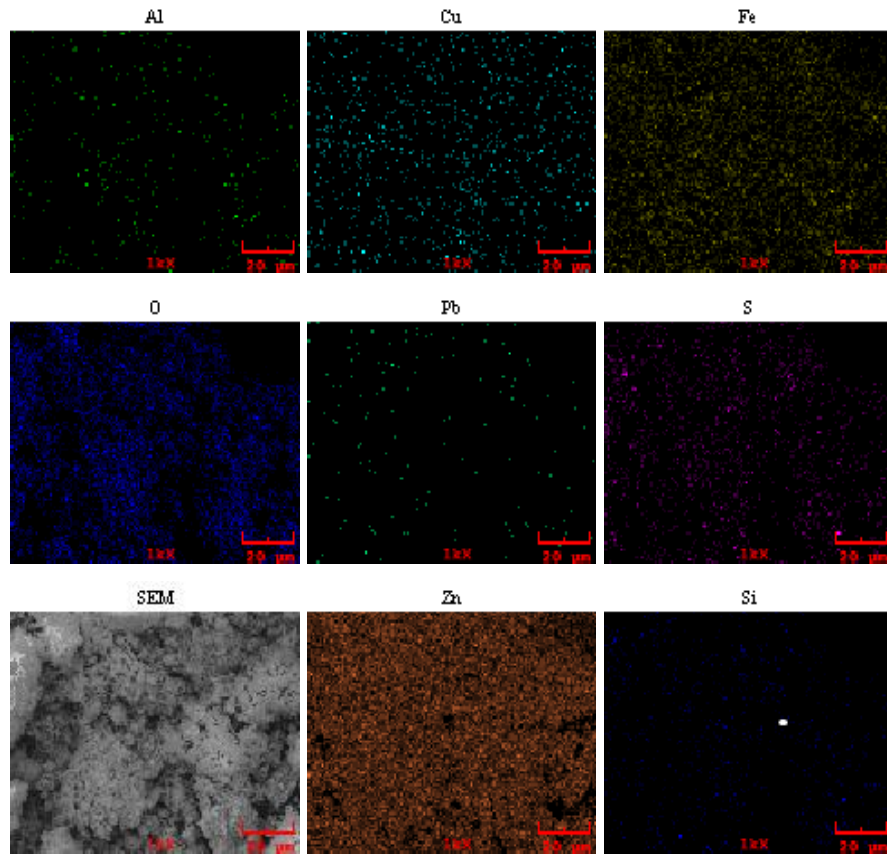


(a)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	36.88	0.478	16.013	wt. %	
Al	Ka	0.65	0.064	0.187	wt. %	
Si	Ka	5.28	0.181	1.190	wt. %	
S	Ka	2.01	0.112	0.332	wt. %	
Fe	Ka	27.36	0.411	5.717	wt. %	
Cu	Ka	5.80	0.189	2.363	wt. %	
Zn	Ka	137.15	0.921	72.261	wt. %	
Pb	La	0.57	0.060	1.936	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

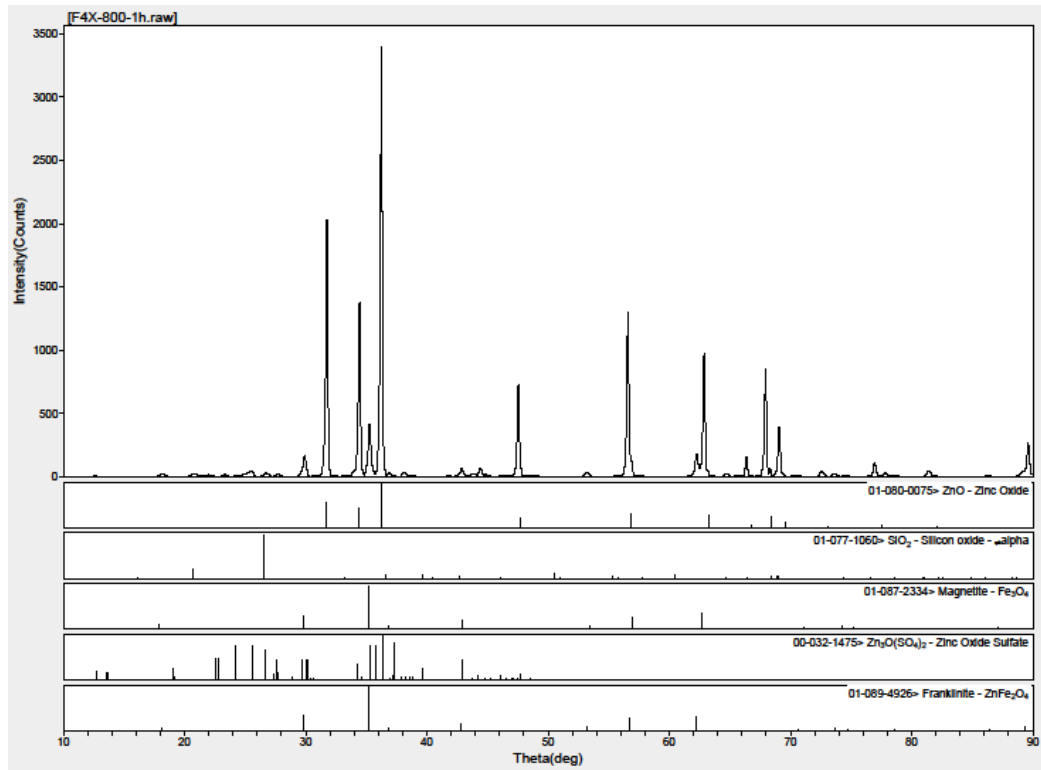
(b)



(c)

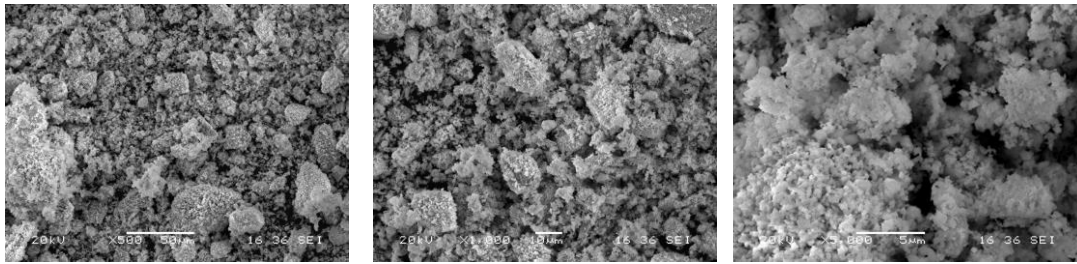
Şekil 6.36. 60 dk aktive edilmiş, 800°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin a) SEM b) EDS ve c) Mapping analizi

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 60 dk aktive edilmiş, 800°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi aşağıda Şekil 6.37.'de verilmiştir. Şekil 6.37.'den görüldüğü gibi 60 dk aktivasyon sonrası 800°C'de kavrulmuş numunede ZnO, Fe₃O₄, Zn₃O(SO₄)₂, ZnFe₂O₄ ve SiO₂ gözükmemektedir. 30 dk aktive edilip 600°C'de kavrulmuş numunede çok az miktarda da olsa ZnS'ün varlığına da rastlanmış iken, 700°C'de kavrulmuş üründe ve bu üründe ZnS'ün tamamının ZnO'ye dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca yapıda 600 ve 700°C'de olduğu gibi sülfatların (Zn₃O(SO₄)₂) da oluştuğu gözükmemektedir. 30 dk aktive edilmiş 600°C'de kavrulmuş üründe piritin bir kısmı varlığını sürdürürken, diğer bir kısmının ise manyetite dönüştüğü gözükmemekte iken, 700 ve 800°C'de kavrulmuş ürünlerde ise piritin tamamının oksitlendiği görülmüştür. 30 dk aktive edilmiş 600°C'de kavrulmuş numunede manyetitin (Fe₃O₄) oluştuğu ancak çinko ferritin oluşmadığı gözlenirken, 700 ve 800°C'de kavrulmuş numunelerde ise ilaveten çinko ferritin (ZnFe₂O₄) de oluşmaya başladığı gözükmemektedir. 30 ve 60 dk aktive edilmiş ve 800°C'de kavrulmuş numunelerde aynı bileşenlerin yer aldığı gözükmemektedir. Artan aktivasyon süresinin kavurma ürününe etkisinin aynı olduğu da gözükmemektedir.

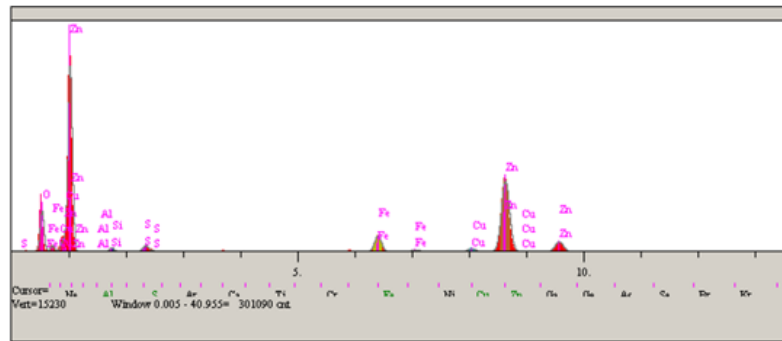


Şekil 6.37. 60 dk aktive edilmiş, 800°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 120 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevher 800°C'de 240 dk kavrulmuş ürünün SEM-EDS ve Mapping analizi Şekil 6.38.'de görülmektedir. Şekil 6.38.'de aktivasyon süresinin 120 dk olması sonrası kavrulmuş numunenin elementel olarak ağırlıkça % olarak en çok çinko içerdiği gözükmektedir. Bu numunede de kükürt hemen hemen yok denecek kadar azdır. Öbür yandan numunedeki oksijen içeriğinin de ikinci en yüksek element olduğu da görülmektedir. Bu durum kavurma işlemi sonucu oksit içeriğinin son derece arttığını da ispatlamaktadır. Bu numunede oksitleyici kavurma işleminin gerçekleştiği de görülmektedir. Numunedeki oksijen içeriğinin diğer aktive edilmiş numuneler kadar olduğu da gözükmektedir. Ayrıca az da olsa Fe, Cu, Pb ve Si un da olduğu anlaşılmaktadır.

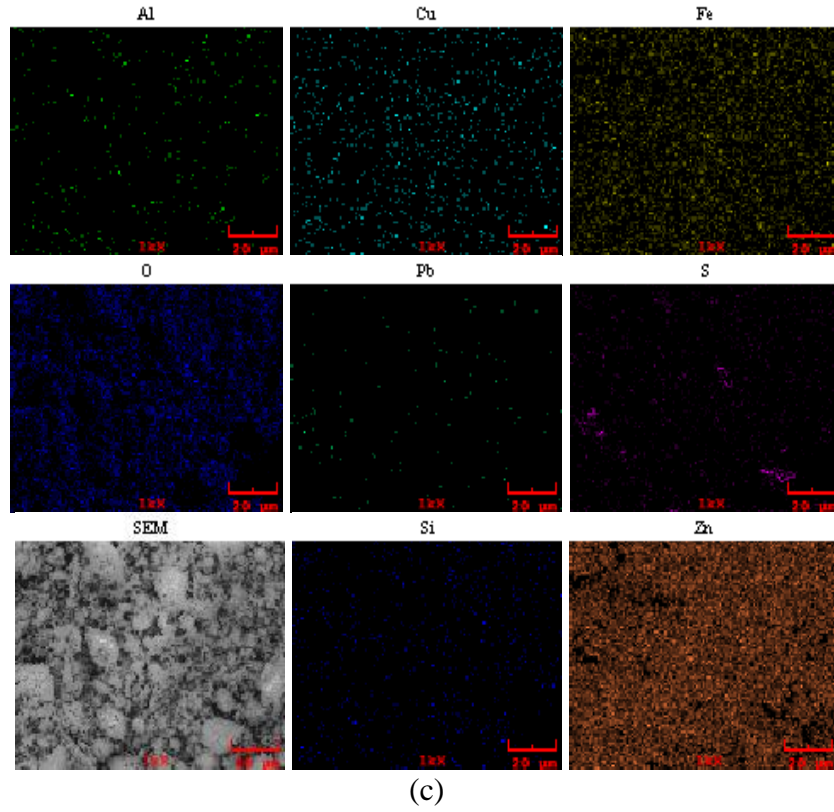


(a)



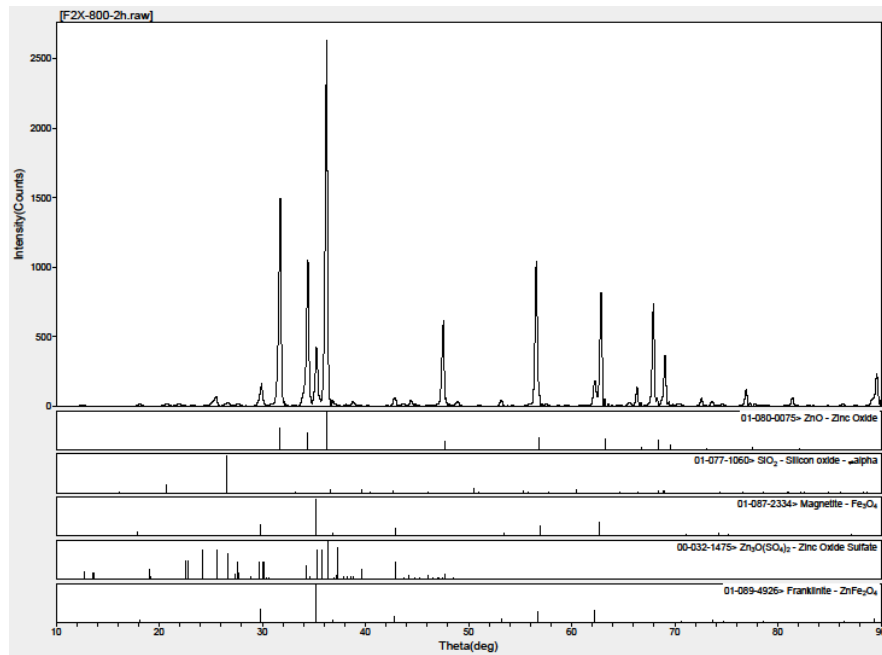
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	K _α	35.31	0.467	16.336	wt. %	
Al	K _α	0.70	0.066	0.215	wt. %	
Si	K _α	4.64	0.169	1.119	wt. %	
S	K _α	1.44	0.094	0.254	wt. %	
Fe	K _α	24.83	0.392	5.537	wt. %	
Cu	K _α	5.59	0.186	2.435	wt. %	
Zn	K _α	128.30	0.891	72.301	wt. %	
Pb	La	0.50	0.056	1.803	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

(b)



Şekil 6.38. 120 dk aktive edilmiş, 800°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin a) SEM b) EDS ve c) Mapping analizi

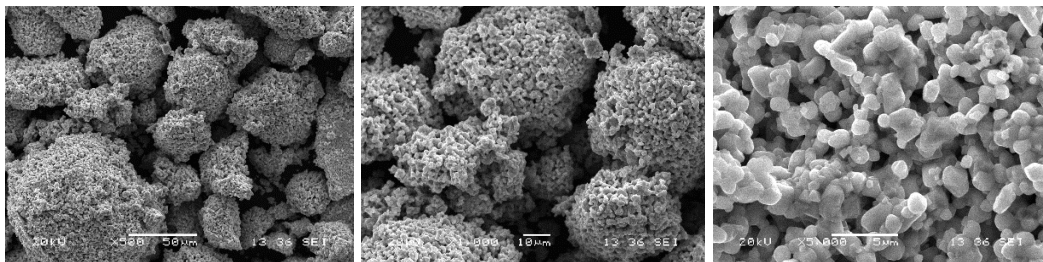
Bölüm 5.4.’deki şartlarda 120 dk aktive edilmiş, 800°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi Şekil 6.39.’da verilmiştir.



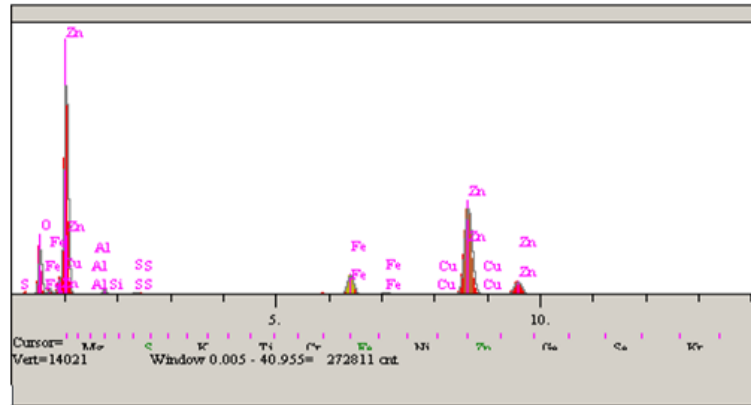
Şekil 6.39. 120 dk aktive edilmiş, 800°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi.

Şekil 6.39.'dan görüldüğü gibi 120 dk aktivasyon sonrası 800°C'de kavrulmuş numunede ZnO, Fe₃O₄, Zn₃O(SO₄)₂, ZnFe₂O₄ ve SiO₂ gözükmektedir. 30 dk aktive edilip 600°C'de kavrulmuş numunede çok az miktarda da olsa ZnS'ün varlığına da rastlanmış iken, 700°C'de kavrulmuş üründe ve bu üründe ZnS'ün tamamının ZnO'ye dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca yapıda 600 ve 700°C'de olduğu gibi sülfatların (Zn₃O(SO₄)₂) da oluştuğu gözükmektedir. 30 dk aktive edilmiş 600°C'de kavrulmuş üründe piritin bir kısmı varlığını sürdürürken, diğer bir kısmının ise manyetite dönüştüğü gözükmekte iken, 700 ve 800°C'de kavrulmuş ürünlerde ise piritin tamamının oksitlendiği görülmüştür. 30 dk aktive edilmiş 600°C'de kavrulmuş numunede manyetitin (Fe₃O₄) oluştuğu ancak çinko ferritin oluşmadığı gözlenirken, 700 ve 800°C'de kavrulmuş numunelerde ise ilaveten çinko ferritin (ZnFe₂O₄) de oluşmaya başladığı gözükmektedir. 30, 60 ve 120 dk aktive edilmiş ve 800°C'de kavrulmuş numunelerde aynı bileşenlerin yer aldığı gözükmektedir. Artan aktivasyon süresinin kavrurma ürününe etkisinin de 800°C'de aynı olduğu gözükmektedir.

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 30 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevher 900°C'de 240 dk kavrulmuş ürünün SEM-EDS ve Mapping analizi Şekil 6.40.'da görülmektedir. Şekil 6.40.'da kavrulmuş numunenin elementel olarak ağırlıkça % olarak en çok çinko içerdiği gözükmektedir. Bu numunede kükürt hemen hemen yok denecek kadar azdır. Öbür yandan numunedeki oksijen içeriğinin son derece yüksek olduğu da görülmektedir. EDS analizinden ikinci en yüksek element oranının ağırlıkça % olarak oksijen olduğu da gözükmektedir. 700°C'de kavrulmuş numunelerde üçüncü en yüksek element olarak kükürt gözükürken 800 ve 900°C'de çok az olması, sülfatların oluşamadığını, parçalandığını göstermektedir. Mapping analizinde de kükürdü temsil eden renk dağılımının çok az olduğu da gözükmekte olup bu durumu doğrulamaktadır.

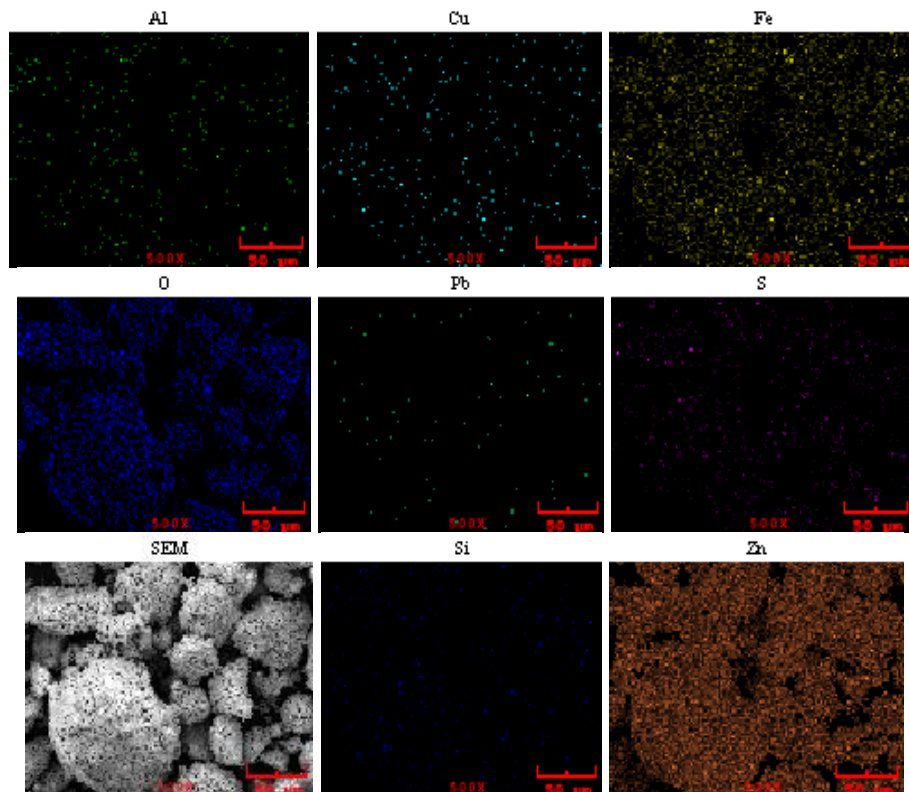


(a)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	31.44	0.441	15.788	wt.%	
Al	Ka	0.74	0.068	0.249	wt.%	
Si	Ka	4.01	0.158	1.062	wt.%	
S	Ka	0.44	0.052	0.084	wt.%	
Fe	Ka	23.72	0.383	5.608	wt.%	
Cu	Ka	1.13	0.083	0.527	wt.%	
Zn	Ka	123.40	0.874	75.480	wt.%	
Pb	La	0.31	0.044	1.202	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

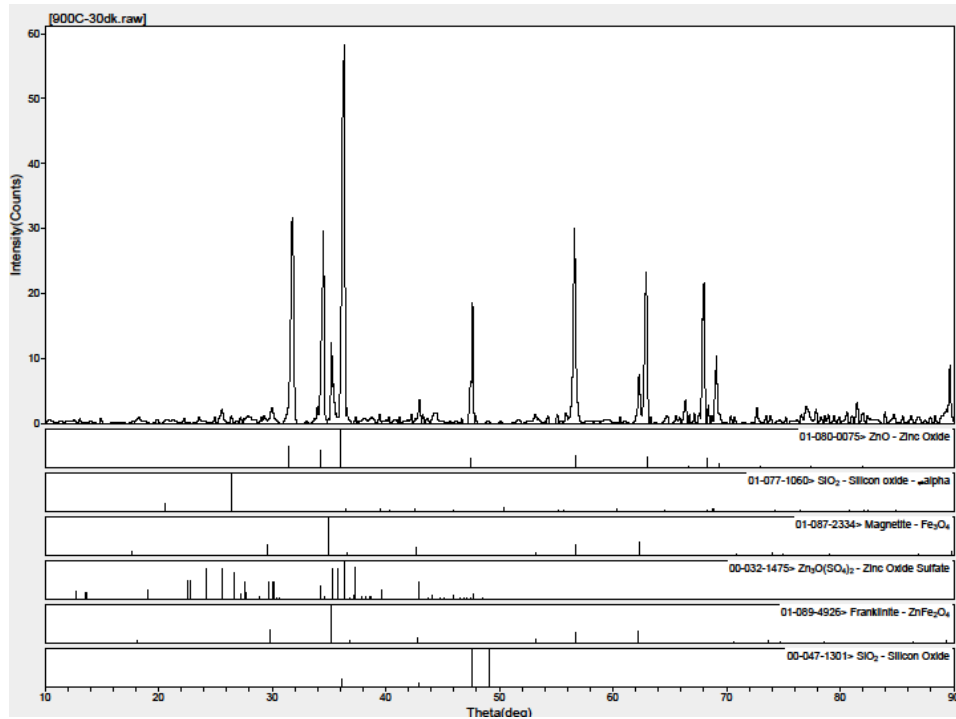
(b)



(c)

Şekil 6.40. 30 dk aktive edilmiş, 900°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin a) SEM b) EDS ve c) Mapping analizi

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 30 dk aktive edilmiş, 900°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi Şekil 6.41.'de verilmiştir. Şekil 6.41.'den görüldüğü gibi 30 dk aktivasyon sonrası 900°C'de kavrulmuş numunede ZnO, Fe₃O₄, Zn₃O(SO₄)₂, ZnFe₂O₄ ve SiO₂ gözükmemektedir. 30 dk aktive edilip 600°C'de kavrulmuş numunede çok az miktarda da olsa ZnS'ün varlığına rastlanmış iken, 700, 800 ve 900°C'de kavrulmuş ürünlerde ZnS'ün tamamının ZnO'ye dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca yapıda 600, 700 ve 800°C'de var olan sülfatların (Zn₃O(SO₄)₂) 900°C'de kavrulmuş bu numunede de az da olsa var olduğu gözükmemektedir. 30 dk aktive edilmiş 600°C'de kavrulmuş üründe piritin bir kısmı varlığını sürdürürken, diğer bir kısmının ise manyetite dönüştüğü gözükmemekte iken, 700, 800 ve 900°C'de kavrulmuş ürünlerde ise piritin tamamının oksitlendiği görülmüştür. 30 dk aktive edilmiş 600°C'de kavrulmuş numunede manyetitin (Fe₃O₄) oluştuğu ancak çinko ferritin (ZnFe₂O₄) oluşmadığı gözlenirken, 700, 800 ve 900°C'de kavrulmuş numunelerde çinko ferritin de oluştuğu gözükmemektedir.



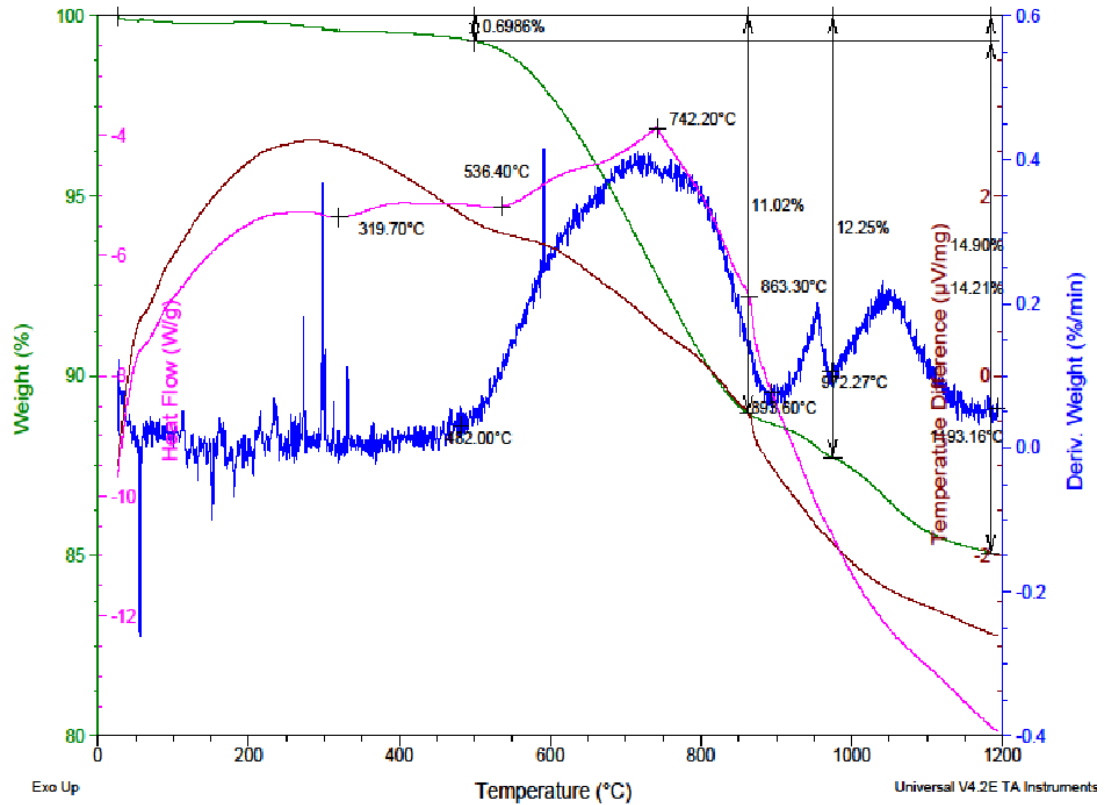
Şekil 6.41. 30 dk aktive edilmiş, 900°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 30 dk aktive edilmiş cevherin 900°C'de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 6.42.'de verilmiştir. Şekil 6.42.'den görüldüğü gibi 30 dk aktive edilmiş mineralin 900°C'de

kavrulmasıyla elde edilen numunenin grafit ile karıştırılıp, termal eğrisi alındığında toplam ağırlık kaybı %14,9 olarak gerçekleşmiştir. Yaklaşık 482°C'ye kadar %0,7'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiş iken, bu sıcaklıktan sonra ise %14,2'lik ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu ağırlık kaybının 3 adımda meydana geldiği DTG'den gözükmektedir. Bu ağırlık kayıpları sırasıyla 482-893, 893-972 ve 972-1193°C'ler arasında meydana gelmektedir.

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

1. Cevherde varlığı EDS ile muhtemel olan ve kavurma sırasında oksitlenen bakırın (CuO veya Cu₂O), soy davranması nedeni ile metale redüksiyonunun serbest enerji değerleri açısından en kolay olduğu ve ilk redüklenecekler arasında olduğu ifade edilmektedir. Hatta oluşacak bakırın çinko ile alaşım yapabileceği de literatürde yer almaktadır [39].



Şekil 6.42. 30 dk aktive edilmiş cevherin 900°C'de kavurulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri

2. Kurşunun oksijene olan ilgisi de düşük düzeyde olduğundan bakırda olduğu gibi PbO'in metale redüksiyonunun serbest enerji değerleri açısından kolay olduğu ve ilk redüklenecekler arasında olduğu ifade edilmektedir. Yapıdaki azlığı nedeni ile X-ray de varlığı ispatlanamasa da EDS de varlığı gözlemlendiğinden bu hadisenin olma olasılığı da mevcuttur. PbO'in $PbO+C=Pb+CO$ (veya $PbO+CO=Pb+CO_2$, $CO_2+C=2CO$) redüksiyon reaksiyonunun serbest enerjisinin negatif olduğu ve 600°C'lerde oluşabileceği, ancak bunun X-raylerden anlaşıldığı kadarıyla ortamda oksijen varsa sınırlı olarak gerçekleştiği, oksijen yoksa 500°C'lerde bile metalik kurşuna redüklenebildiği ifade edildiğinden bu reaksiyonun da bu aralıkta meydana gelme ihtimali söz konusudur [40].
3. 900°C'de kavrulmuş üründe varlığı ispatlanan Fe_3O_4 'ün FeO'ya indirgenmesinin ($Fe_3O_4+CO=FeO+CO_2$) 650°C nin üzerinde gerçekleştiği de ifade edilmektedir ki bu hadise de bu aralıkta gerçekleşmektedir.
4. Oluşan FeO in Fe'e indirgenmesinin 705°C'nin üzerinde mümkün olduğu, bu hadisenin de doğal olarak bu aralıkta meydana geleceği anlaşılmaktadır [41].

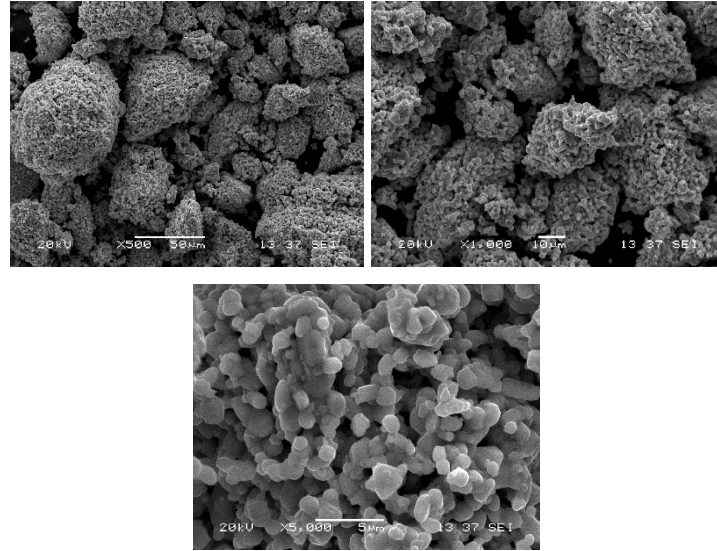
DTG'de görülen büyük ikinci pikde (893-972°C'leri arasında) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir:

1. $ZnFe_2O_4+3CO=ZnO+2Fe+3CO_2$ reaksiyonun 900°C'nin altında gerçekleşmeye başlayacağı literatürde ifade edilmiştir. Dolayısı ile yapıda varlığı X-ray ile ispatlanan çinko ferritin de bu sıcaklık aralığında redükleneceği açıktır.
2. ZnO'in ise 920-950°C'lerde indirgenmesinin başlayacağı ifade edilmiştir. Redüksiyon ürünü çinkonun daha önce redüklenmiş bakır, kurşun ve çinko metalleri ile alaşım yapabileceği de ifade edilmiş, diğer metal oksitlerinin redüksiyonuna nazaran çinkonun redüksiyon reaksiyonunun endotermik olduğu belirtilmiştir. DTA ve DSC eğrilerinin yönünün yaklaşık bu sıcaklıklardan itibaren aşağı (endo) yönde hareketi de bunu doğrulamaktadır. Çinkonun redüksiyonunun birkaç adımda cereyan ettiği de gözükmektedir.

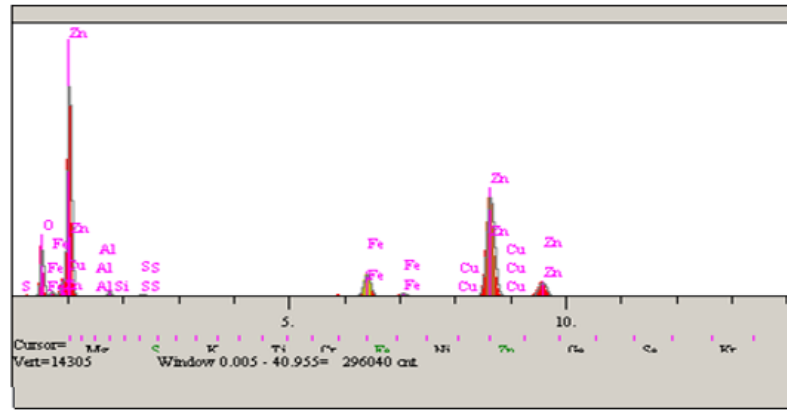
DTG'de görülen büyük üçüncü pikde (972-1193°C'ler arasında) muhtemelen şu hadiseler gerçekleşmektedir:

1. DSC'deki 863°C'deki küçük bir ekzotermik pikten sonra eğrinin yönünün çok hızlı bir şekilde aşağı yönde oluşması, derin büyük bir vadi şeklindeki bu eğilimin, bu sıcaklıklardan itibaren endotermik reaksiyon verdiğini, çinkonun redüksiyonunun bu aralıkta da devam ettiğini doğrulamaktadır.

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 60 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevher 900°C'de 240 dk kavrulmuş ürünün SEM-EDS ve Mapping analizi Şekil 6.43.'de görülmektedir. Şekil 6.43.'de 60 dk aktive edilmiş numunenin kavurma sonrası elementel olarak ağırlıkça % olarak en çok çinko içerdiği gözükmektedir. Bu numunede de kükürt hemen hemen yok denecek kadar azdır. Mapping görüntüleri de bu durumu teyit etmektedir. Öbür yandan numunedeki oksijen içeriğinin son derece yüksek olduğu da görülmektedir. Bu durum kavurma işlemi sonucu oksit içeriğinin yükseldiğini de ispatlamaktadır. Numunedeki oksijen içeriğinin 30 dk'lık aktive edilmiş numune kadar olduğu da gözükmektedir.

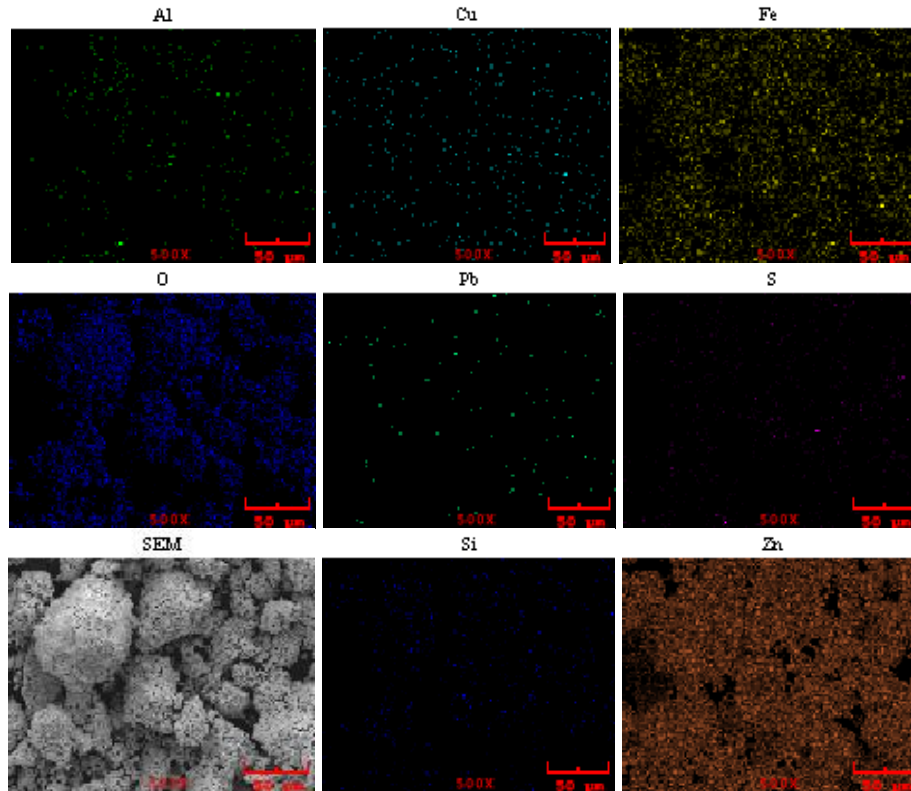


(a)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	32.17	0.446	14.210	wt.%	
Al	Ka	0.94	0.076	0.277	wt.%	
Si	Ka	4.14	0.160	0.958	wt.%	
S	Ka	0.52	0.057	0.087	wt.%	
Fe	Ka	28.63	0.421	5.898	wt.%	
Cu	Ka	1.31	0.090	0.533	wt.%	
Zn	Ka	144.03	0.944	76.495	wt.%	
Pb	La	0.45	0.053	1.542	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

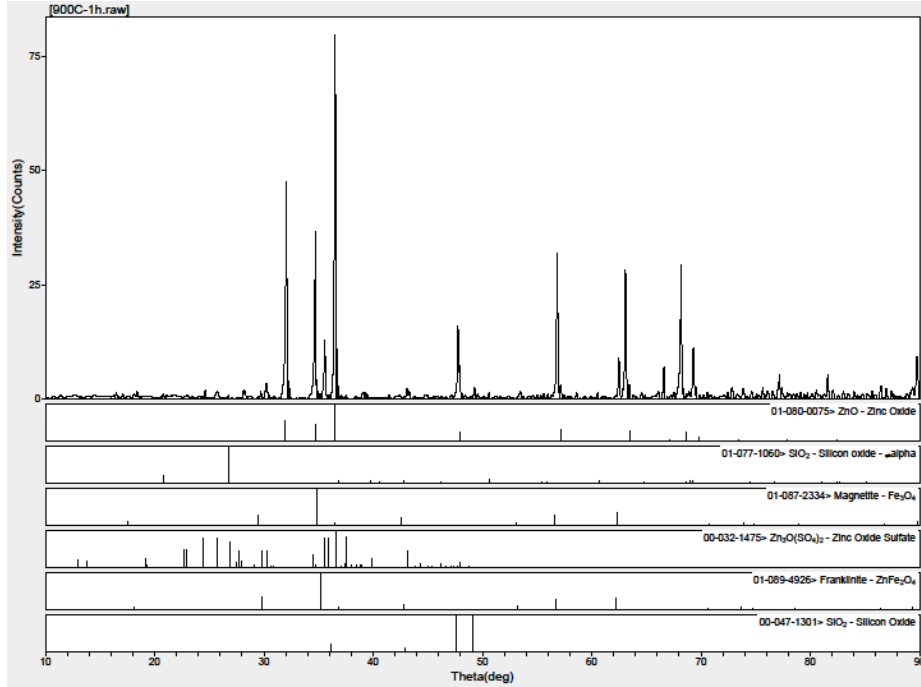
(b)



(c)

Şekil 6.43. 60 dk aktive edilmiş, 900°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin a) SEM b) EDS ve c) mapping analizi

Bölüm 5.4.'deki şartlarda 60 dk aktive edilmiş, 900°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi Şekil 6.44.'de verilmiştir.

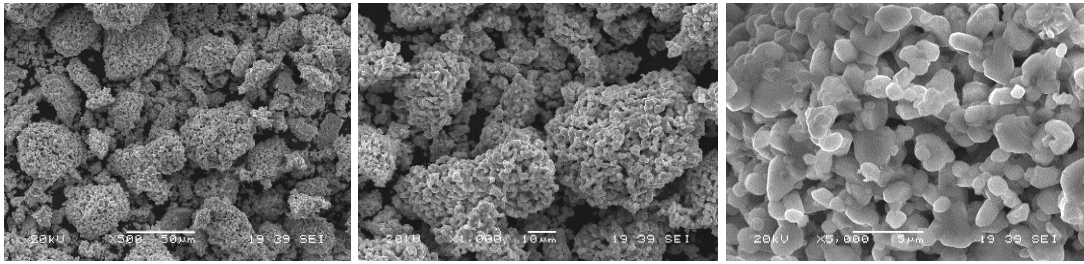


Şekil 6.44. 60 dk aktive edilmiş, 900°C'de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi

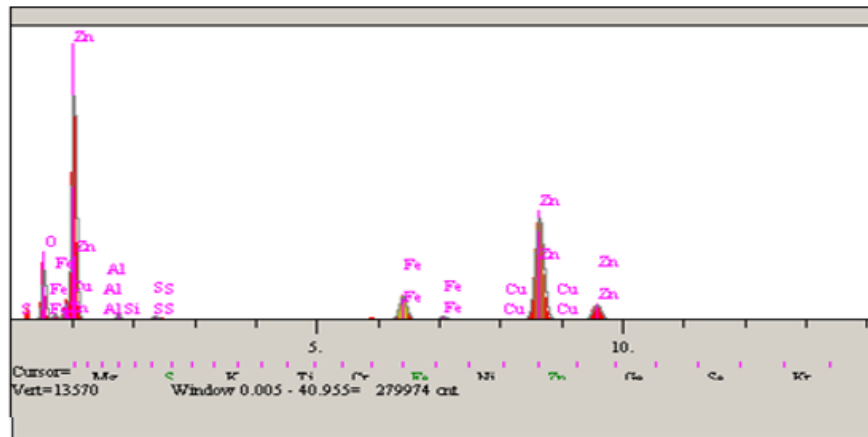
Şekil 6.44.'den görüldüğü gibi 30 dk aktivasyon sonrası 900°C'de kavrulmuş numunede ZnO, Fe₃O₄, Zn₃O(SO₄)₂, ZnFe₂O₄ ve SiO₂ gözükmektedir. 30 dk aktive edilip 600°C'de kavrulmuş numunede çok az miktarda da olsa ZnS'ün varlığına rastlanmış iken, 700, 800 ve 900°C'de kavrulmuş ürünlerde ZnS'ün tamamının ZnO'e dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca yapıda 600, 700 ve 800°C'de var olan sülfatların (Zn₃O(SO₄)₂), 900°C'de kavrulmuş bu numunede de az da olsa var olduğu gözükmektedir. 30 dk aktive edilmiş 600°C'de kavrulmuş üründe piritin bir kısmı varlığını sürdürürken, diğer kısmının ise manyetite dönüştüğü, 700, 800 ve 900°C'de kavrulmuş ürünlerde ise piritin tamamının oksitlendiği görülmüştür. 30 dk aktive edilmiş 600°C'de kavrulmuş numunede manyetitin (Fe₃O₄) oluştuğu ancak çinko ferritin (ZnFe₂O₄) oluşmadığı gözlenirken, 700, 800 ve 900°C'de kavrulmuş numunelerde çinko ferritin de oluştuğu gözükmektedir. 30 ve 60 dk aktive edilip 900°C'de kavrulmuş numunelerin içeriğinin aynı olduğu X-ray analizinden

anlaşılmaktadır. Artan aktivasyon süresinin katı fazda oluşan bileşikler açısından 900°C’de farklı bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır.

Bölüm 5.4.’deki şartlarda 120 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevher 900°C’de 240 dk kavrulmuş numunenin SEM-EDS ve Mapping analizi Şekil 6.45.’de görülmektedir.

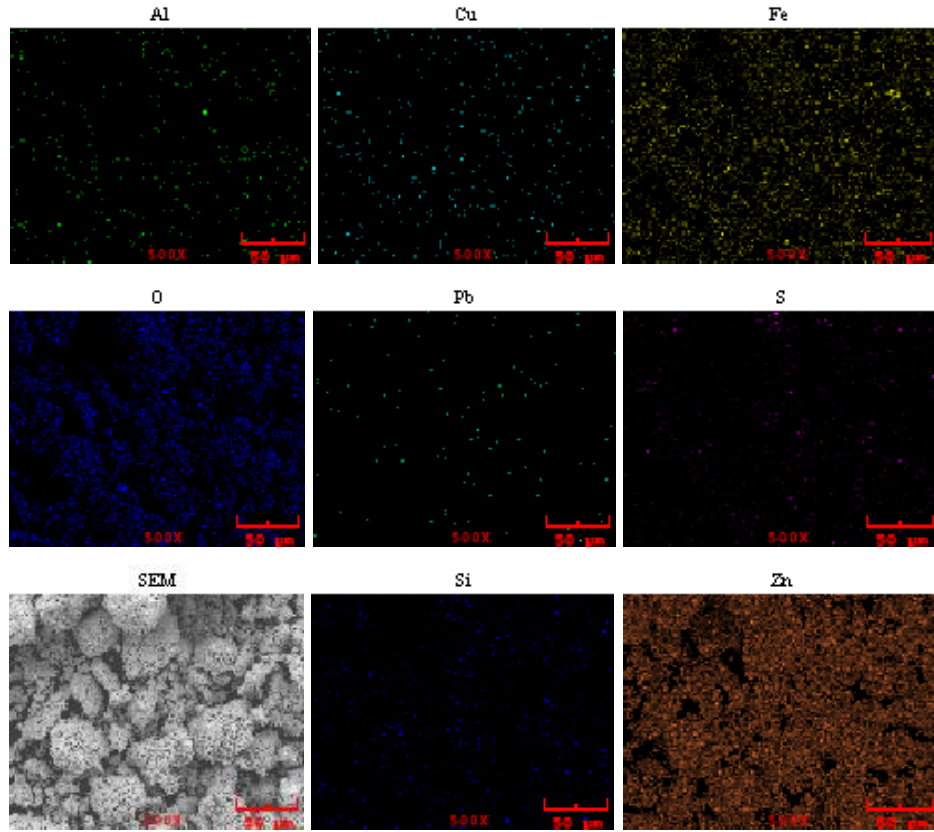


(a)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	30.87	0.437	14.829	wt.%	
Al	Ka	0.95	0.077	0.307	wt.%	
Si	Ka	3.89	0.155	0.984	wt.%	
S	Ka	0.15	0.030	0.027	wt.%	
Fe	Ka	26.66	0.406	6.027	wt.%	
Cu	Ka	1.36	0.092	0.609	wt.%	
Zn	Ka	130.53	0.899	76.018	wt.%	
Pb	La	0.32	0.045	1.200	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

(b)

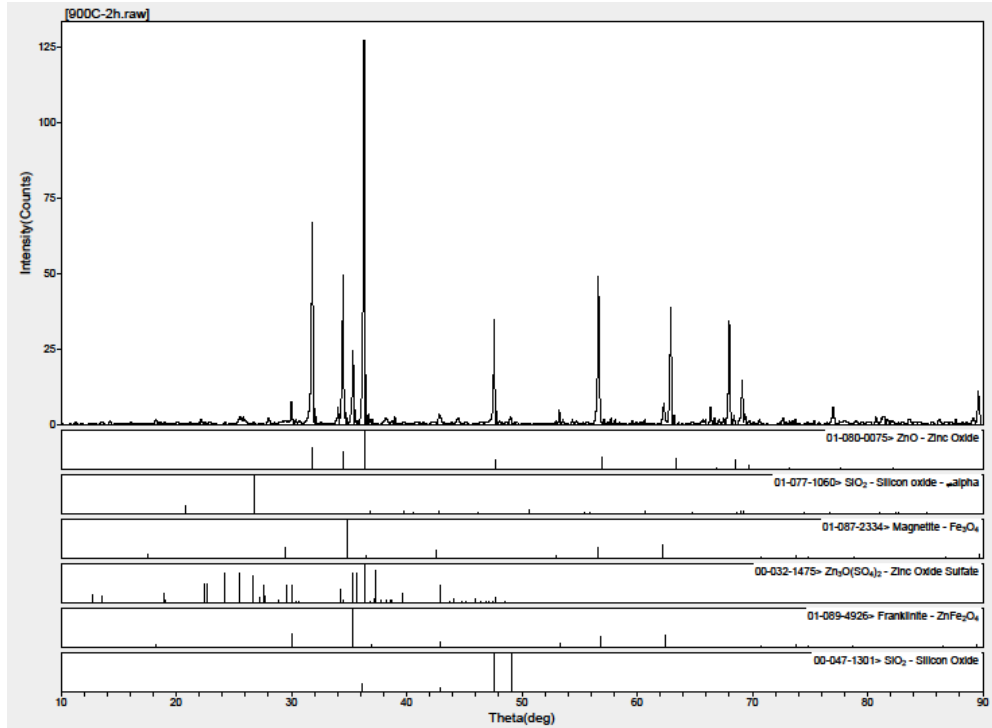


(c)

Şekil 6.45. 120 dk aktive edilmiş, 900°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin a) SEM b) EDS ve c) mapping analizi

Şekil 6.45.’de aktivasyon süresinin 120 dk olması sonrası kavrulmuş numunenin elementel olarak ağırlıkça % olarak en çok çinko içerdiği gözükmetedir. Bu numunede de kükürt hemen hemen yok denecek kadar azdır. Öbür yandan numunedeki oksijen içeriğinin de ikinci en yüksek element olduğu da görülmektedir. Bu durum kavurma işlemi sonucu oksit içeriğinin yükseldiğini de ispatlamaktadır. Bu numunede oksitleyici kavurma işlemi gerçekleştiği de görülmektedir. Numunedeki oksijen içeriğinin diğer aktive edilmiş numuneler kadar olduğu da gözükmetedir.

Bölüm 5.4.’deki şartlarda 120 dk aktive edilmiş, 900°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi Şekil 6.46.’da verilmiştir.



Şekil 6.46. 120 dk aktive edilmiş, 900°C’de 240 dk kavrulmuş cevherin X-ray analizi

Şekil 6.46.’dan görüldüğü gibi 30 dk aktivasyon sonrası 900°C’de kavrulmuş numunede ZnO, Fe₃O₄, Zn₃O(SO₄)₂, ZnFe₂O₄ ve SiO₂ gözükmektedir. 30 dk aktive edilip 600°C’de kavrulmuş numunede çok az miktarda da olsa ZnS’ün varlığına rastlanmış iken, 700, 800 ve 900°C’de kavrulmuş ürünlerde ZnS’ün tamamının ZnO’e dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca yapıda 600, 700 ve 800°C’de var olan sülfatların (Zn₃O(SO₄)₂), 900°C’de kavrulmuş bu numunede de az da olsa var olduğu gözükmektedir. 30 dk aktive edilmiş 600°C’de kavrulmuş üründe piritin bir kısmı varlığını sürdürürken, diğer bir kısmının ise manyetite dönüştüğü gözükmekte, 700, 800 ve 900°C’de kavrulmuş ürünlerde ise piritin tamamının oksitlendiği görülmüştür. 30 dk aktive edilmiş 600°C’de kavrulmuş numunede manyetitin (Fe₃O₄) oluştuğu ancak çinko ferritin (ZnFe₂O₄) oluşmadığı gözlenirken, 700, 800 ve 900°C’de kavrulmuş numunelerde çinko ferritin de oluştuğu gözükmektedir. 30, 60 ve 120 dk aktive edilip 900°C’de kavrulmuş numunelerin içeriğinin aynı olduğu X-ray analizinden anlaşılmaktadır. Artan aktivasyon süresinin katı fazda oluşan bileşikler açısından 900°C’de farklı bir etkisinin olmadığı da anlaşılmaktadır.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Yapılan çalışmaların sonuçları aşağıda kısaca verilmiştir.

1. Konsantre cevherin elementel olarak çinko ve kükürt esaslı sfalerit cevheri olduğu anlaşılmaktadır. Cevherde ayrıca Cu, Pb, Fe, Si ve O in az da olsa olabileceği de anlaşılmaktadır.
2. Konsantrelerin öğütülmesi sonucu SEM analizinde genel olarak 10-50 mikron aralıklarında oldukları ve merdiven vari bir yüzey yapısı şeklinde ufalandıkları gözükmektedir.
3. Orijinal çinko cevherinin termal analizinde yaklaşık %20'lik bir ağırlık kaybı olduğu, bu ağırlık kaybının 616,34°C'den sonra gerçekleştiği, bu ise toplam ağırlık kaybının %91,30'luk kısmının bu sıcaklıktan sonra oluştuğunu göstermektedir. Numunede endotermik ve egzotermik piklerin geldiği sıcaklıklar literatürde Bournonite ($2\text{PbS}\cdot\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$) mineralinin endotermik ve egzotermik sıcaklıkları ile eşleştiği, X-ray ile varlığı tespit edilemese de termal analiz sonuçları numunede az da olsa var olabileceğini göstermektedir.
4. Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş cevherlerin mapping görüntüleri aktivasyon ile ciddi anlamda tane küçülmesi yanında daha homojen metalik bileşenlerin dağılımına sahip bir cevher yapısı elde edildiğini, bu da aktivasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.
5. Aktive edilmemiş ve 600°C'de 240 dk kavrulmuş cevherde elementel olarak çinko içeriğinin orijinal ve aktive edilmiş cevhere göre daha fazla olduğu kükürt içeriğimizin ciddi oranda azaldığı, sülfürlü bileşenlerin sülfatlaştığı görülmektedir. X-ray pikinden oksidasyonun büyük oranda gerçekleştiğini ancak tam oksidasyonun olmadığını ve çinko sülfürün bir kısmının oksitlere (çinko oksit (ZnO)) bir kısmının ise sülfatlara ($\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$), piritin (FeS_2) ise manyetite (Fe_3O_4) döndüğü gözükmektedir.

6. Aktive edilmemiş cevherin 700, 800 ve 900°C'de 240 dk kavrulmuş numunelerde pirit (FeS_2) ve çinko sülfür (ZnS) gibi sülfürlü bileşenlerin varlığının kalmadığı ve tam oksidasyonun gerçekleştiği gözükmektedir.
7. Aktive edilmemiş mineralin 900°C'de kavrulmasıyla elde edilen numunenin grafit ile karıştırılıp, termal eğrisi alındığında toplam ağırlık kaybının %15,13 olarak gerçekleştiği gözükmektedir. TG'deki ağırlık kayıpları ürünlerdeki oksitlerin karbon ile redüksiyonunu göstermektedir. DTG'de görülen büyük ilk pikde (522,22-858,9°C'de) 650°C'nin üzerinde Fe_3O_4 'ün FeO 'ya ve 705°C'nin üzerinde FeO 'in Fe 'e indirgeneceği gözükmektedir. Ayrıca TG eğrisinin hemen hemen 1200°C'de stabil hale gelmiş olması redüksiyonun bu sıcaklıklara kadar sürdüğünü göstermektedir.
8. Bölüm 5.4.'deki şartlarda 30 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevherin 600°C'de 240 dk kavrulmuş ürününde üçüncü en yüksek bileşenin kükürt olması kükürdün tamamının oksitlenmediğini, oksidasyonun total oksitleyici kavurma şeklinde gerçekleşmediğini, kavurma işleminin büyük oranda meydana geldiğini, ancak sülfatların oluştuğunu göstermektedir. Bölüm 5.4.'deki şartlarda 30 dk aktive edilmiş cevherin 600°C'de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrilerinde toplam ağırlık kaybı %33,51 olarak gerçekleşmiştir. Bakır ve kurşun oksitlerin redüksiyonu DTA ve DSC'de 774,2°C'de gözükten ekzotermik pik ile delillenmiştir.
9. Bölüm 5.4.'deki şartlarda 60 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevherin 600°C'de 240 dk kavrulması sonucu elde edilen üründe, 30 dk aktive edilmiş numuneden daha az kükürt olduğu gözükmektedir. 30 dk aktive edilmiş numunede hematit (Fe_2O_3) bulunmaz iken bu numunede var olması, bu numunedeki oksidasyon derecesinin daha fazla olduğunu göstermektedir. 120 dk aktivasyon işlemimiz ise tanelerin kısmi amorflüğünün aktivasyon süresiyle arttığı, bunun da atomlar arası bağ kuvvetlerini zayıflatması sonucu kavurma işleminin ihtiyaç duyduğu enerjinin azaldığı ve aynı şartlarda tüm çinko sülfürün oksitlendiği, gözükmekte ve 30 dk aktivasyondan daha uzun sürelerde (60 dk ve 120 dk), numunede hematitin (Fe_2O_3) var olması, artan aktivasyon süresinin oksidasyon derecesini artırdığını ispatlamaktadır.

10. Bölüm 5.4.'deki şartlarda 30 dk süreyle aktivasyon işlemine maruz bırakılmış cevherin 700°C'de 240 dk kavrulmuş üründe sülfatlayıcı kavurmanın da gerçekleştiği görülmektedir. 30 dk aktive edilmiş 600°C'de kavrulmuş numunede manyetitin (Fe_3O_4) oluştuğu ancak çinko ferritin oluşmadığı gözlenirken, 700°C'lik bu numunede ise tüm aktive ürünlerde ilaveten çinko ferritin (ZnFe_2O_4) de oluşmaya başladığı, daha yüksek sıcaklıklarda arttığı da gözükmemektedir.
11. Bölüm 5.4.'deki şartlarda X-ray analizinde 30 dk aktivasyon sonrası 800°C'de kavrulmuş numunede ZnS'ün tamamının ZnO'e dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca sülfatların ($\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$) 800°C'de az olduğu, piritin tamamının oksitlendiği, çinko ferritin (ZnFe_2O_4) de oluşmaya başladığı gözükmemektedir. 30 dk aktive edilmiş cevherin 800°C'de kavrulmuş ürüne grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrilerinde toplam ağırlık kaybı %14,24 olarak gerçekleşmiştir. 900°C'de daha yüksek ağırlık kaybı, redüksiyon veriminin artan sıcaklıkla arttığına da işaret etmektedir. 800°C'de artan aktivasyon süresinin kavurma ürününe etkisinin sınırlı, aynı yada olmadığı da gözükmemektedir.
12. Bölüm 5.4.'deki şartlarda 30 dk aktive edilip 600°C'de kavrulmuş numunede çok az miktarda da olsa ZnS'ün varlığına rastlanmış iken, 700, 800 ve 900°C'de kavrulmuş ürünlerde ZnS'ün tamamının ZnO'e dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca yapıda 600, 700 ve 800°C'de var olan sülfatların ($\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$) 900°C'de kavrulmuş numunede az olduğu gözükmemektedir.
13. Bölüm 5.4.'deki şartlarda 30 dk aktive edilmiş cevherin 900°C'de kavrulmuş ürününe grafit ilavesiyle hazırlanan numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrimizde toplam ağırlık kaybı %14,9 olarak gerçekleşmiştir. Ağırlık kaybımız üç adımdan meydana gelmiştir. Aktive olmamış numunede de benzer ağırlık kaybı olması, yüksek sıcaklıklarda kavrulmuş ürünlerde ön aktivasyon işleminin etkisinin redüksiyona fazla katkı sağlamadığını ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/çinko.> , Erişim tarihi: 22.03.2018.
- [2] Aras, A., Koyulhisar sfalerit konsantresinin asidik ferrik klorürlü ortamda liçing şartlarının belirlenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2003.
- [3] <https://www.ekonomi.gov.tr/portal/content/conn/UCM/uuid/dDocName:EK-174215.>, Erişim tarihi: 23.03.2018.
- [4] Dedemli, İ., Sfaleritin asidik potasyum dikromatlı ($K_2Cr_2O_7$) ortamda çözündürülmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 2008.
- [5] <http://www.gidabilimi.com/tr/forum/43-makaleler/1791.>, Erişim Tarihi: 01.04.2018.
- [6] Alp, A., Demir dışı metal üretimi- çinko üretimi 2017 güz dönemi ders notu.ppt (2017-2018).
- [7] Özpek, E., Oksitli çinko cevherlerinin değerlendirilme olanaklarının araştırılması. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Cevher Hazırlama Anabilim Dalı, Maden Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, Aralık, 2010.
- [8] Onuncu kalkınma planı 2014-2018, Madencilik politikaları özel ihtisas komisyon raporu, Ankara 2015.
- [9] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu, Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu., DPT: 2628 - ÖİK: 639 ., Ankara 2001.
- [10] <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/öik690.pdf.>, Erişim tarihi:03.04.2018.
- [11] www.websitem.gazi.edu.tr/site/harik/files/download/id/99142., Erişim Tarihi: 25.03.2018.

- [12] [http://www.imib.org.tr/tr/raporlar/.](http://www.imib.org.tr/tr/raporlar/), Erişim tarihi:04.04.2018.
- [13] [http://slideplayer.biz.tr/slide/10170009/.](http://slideplayer.biz.tr/slide/10170009/), Erişim tarihi:26.03.2018.
- [14] Habashi,F., Hydrometallurgy Over The Years (Geçmişten Günümüze Hidrometalurji). Laval University, January, 2014.
- [15] [https://works.bepress.com/fathi_habashi/133/.](https://works.bepress.com/fathi_habashi/133/), Erişim tarihi:05.04.2018.
- [16] Arık, H., Ekstraktif Metalurji Ders Notları, Gazi Üniversitesi, 2009.
- [17] Balaz, P., Mechanical activation in hydrometallurgy. *Int. J. Of min. Proces.*, 72, 341-354, 2003.
- [18] Tromans, D. Meech, J.A., Enhanced dissolution of minerals: stored energy, amorphism and mechanical activation. *minerals engineering*, 14(11), 1359-1377, 2001.
- [19] Taşkın, E., Boksitten alümina ekstraksiyonuna mekanik aktivasyonun etkisi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [20] Li, Y., Wang, B., Xiao, Q., Lartey, C., Zhang, Q., The mechanisms of improved chalcopyrite leaching due to mechanical activation. *Hydrometallurgy*, 173, 149-155, 2017.
- [21] Ondruska, J., Csaki, S., Trnovcova, V., Stubna, I., Lukac, F., Pokorny, J., Vozar L., Dobron, P., Influence of mechanical activation on DC conductivity of kaolin. *Applied Clay Science*, 154, 36-42, 2018.
- [22] He, L., Ji, W., Yin, Y., Sun, W., Study on alkali mechanical activation for recovering rare earth from waste fluorescent lamps. *Journal of Rare Earths*, 36, 108-112, 2018.
- [23] Basturkcu, H., Acarkan, N., Gock, E., The role of mechanical activation on atmospheric leaching of a lateritic nickel ore. *International Journal of Mineral Processing*, 163, 1-8, 2017.
- [24] Li, J., Hitch, M., Structural and chemical changes in mine waste mechanically-activated in various milling environments. *Powder Technology*, 308, 13-19, 2017.
- [25] Xua, Y., Jiang, T., Zhou, M., Wen, J., Chen, W., Xue, X., Effects of mechanical activation on physicochemical properties and alkaline leaching of boron concentrate. *Hydrometallurgy*, 173, 32-42, 2017.

- [26] D'Elia, A., Pinto, D., Eramo, G., Giannossa, L.C., Ventruti, Laviano, R., Effects of processing on the mineralogy and solubility of carbonate-rich clays for alkaline activation purpose: mechanical, thermal activation in red/ox atmosphere and their combination. *Applied Clay Science*, 152, 9-21, 2018.
- [27] Maria Földvari, Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice, Geological Institute of Hungary, volume 213, ISBN 978-963-671-288-4, Budapest, 2011.
- [28] Alp, A., Termal analiz lisanüstü ders notları.Sakarya Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ve Malzeme mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2016.
- [29] Göral, M.S., Kırmızı çamurdan alüminanın geri kazanımında verimlilik koşullarının araştırılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 1999.
- [30] Cebeci, A., Muğla diasporitinin termal özelliğine mekanik aktivasyonun etkisi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [31] Lois A. Johnson, Ronald A. McCauley, The thermal behavior of albite as observed by DTA, *Thermochimica Acta* 437, 134–139, 2005.
- [32] Przemysław P. Michalski, Tomasz K. Pietrzak , Jan L. Nowiński, Marek Wasiucioneck, Jerzy E. Garbarczyk F, Dependence of a glass transition temperature on a heating rate in DTA experiments for glasses containing transition metal oxides, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 443, 155–161, 2016.
- [33] Yu D., Torstein A. Utigard, TG/DTA study on the oxidation of nickel concentrate. *Thermochimica Acta*, 533, 56–65, 2012.
- [34] Boyanov B., Peltekov A., Petkova V., Thermal behavior of zinc sulfide concentrates with different iron content at oxidative Roasting. *Thermochimica Acta*, 586, 9–16, 2014.
- [35] Dejan B. Radic, Miroslav M. Stanojevic, Marko O. Obradovic, And Aleksandar M. Jovovi, Thermal Analysis of Physical And Chemical Changes Occuring During Regeneration Of Activated Carbon, *Thermal Analysis of Phisical and Chemical Changes, THERMAL SCIENCE*, 21(2), 1067-1081, 2017.
- [36] Mustafa Verşan Kok Kök , Mikhail A. Varfolomeev, Danis K. Nurgaliev, Crude oil characterization using TGA-DTA, TGA-FTIR and TGA-MS techniques, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 154, 537–542, 2017.

- [37] Miao D., Xu J., Jiang S., Nin X., Liu J., Shang S., Crystallization temperature investigation of Cu_2ZnSnS_4 by using Differential scanning calorimetry (DSC), *Ceramics International*, 44,4256–4261, 2018.
- [38] Özboz, F., Rize bölgesi kompleks sülfürlü bakır cevherlerinin anodik oksitleme yöntemi ile liçi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi , 2017.
- [39] Symkatz-Kloss, W., *Differential Thermal Analysis*, New York, 1974.
- [40] Kahvecioğlu, Ö., Pirinç küllerinin pirometalurjik değerlendirilmesi. İstanbul teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi , 2002.
- [41] Mingfei X., Yaping W., Jun L., Hua X., Lead recovery and glass microspheres synthesis from waste CRT funnel glasses through carbon thermal reduction enhanced acid leaching process. *Journal of Hazardous Materials* 305, 51–58, 2016.
- [42] Fuat Yavuz Bor, *Ekstraktif Metalurji Prensipleri cilt-II*, İTÜ Matbaası, 1990.

ÖZGEÇMİŞ

Faysal DEMİR, 06.06.1989'da Diyarbakır'ın Hani ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul Güngören'de tamamladı. Lise eğitimini ise Bakırköy Yahya Kemal Beyatlı Lisesi'nde 2009 yılında tamamladı. 2011 yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi'nde Lisans eğitimine başladı ve ardından yatay geçiş yaptığı Sakarya Üniversitesi'nde 2015 yılında Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.