

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MUĞLA DIASPORİTİNİN TERMAL ÖZELLİĞİNE
MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. Atilla CEBECİ

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ahmet ALP

Ağustos 2007

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MUĞLA DİASPORİTİNİN TERMAL ÖZELLİĞİNE
MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Maden Müh. Atilla CEBECİ**

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Bu tez 13 / 08 / 2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir

**Doç.Dr.Ahmet ALP
Jüri Başkanı**

**Prof.Dr.Ali Osman AYDIN
Jüri Üyesi**

**Yrd.Doç.Dr.Kenan YILDIZ
Jüri Üyesi**

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda her türlü teşvik ve fedakârlığı esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet ALP'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Kenan YILDIZ hocama teşekkürlerimi sunarım.

106 M 121 numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında bizlere deneysel çalışmalarımızda sağladıkları imkânlardan dolayı TÜBİTAK kurumuna ve ilgililerine de saygı ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalar kısmında yardımlarını esirgemeyen Metalürji ve Malzeme Mühendisi Harun GÜL'e, Araştırma Görevlisi Tuba ÇEREZCİ'ye, Araştırma Görevlisi Ramazan KARSLIOĞLU'na, Araştırma Görevlisi Şener ŞAHİN'e ve beni bu günlere getiren aileme sonsuz teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Ayrıca bana Yüksek Lisans yapma imkânını sunan SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsüne ve Metalürji Malzeme Mühendisliği'ne de teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ALÜMİNYUM MİNERALLERİ VE ALÜMİNA ÜRETİMİ.....	5
2.1. Boksitler.....	5
2.2. Kil Mineralleri.....	8
2.3. Diğer Mineraller.....	8
2.4. Alumina Özellikleri ve Üretimi	8
2.4.1. Asidik yöntemler ile alumina üretimi.....	10
2.4.2. Elektrotermik yöntemler.....	12
2.4.3. İndirgeme metodu.....	12
2.4.4. Kavurma metodu.....	12
2.4.5. Bazik yöntemler.....	13
BÖLÜM 3.	
MİNERALLERİN MEKANİK AKTİVASYON UYGULAMASI	14
3.1. Mekanik Aktivasyon.....	14
3.2. Mekaniksel Aktivasyon İçin Kullanılan Ekipmanlar.....	15

3.3. Mekanik Aktivasyonla Minerallerin Artan Çözünmesi.....	17
3.4. Mekanik Aktivasyonun Metalurji Sektöründe Kullanımı.....	19
3.4.1. Lurgi-mitterberg prosesi.....	19
3.4.2. Activox™ prosesi.....	20
3.4.3. Irigetmet prosesi.....	20
3.4.4. Sunshine prosesi.....	20
3.4.5. Metprotech prosesi.....	21
BÖLÜM 4.	
TERMAL ANALİZ UYGULAMALARI	22
4.1. Termal Analiz Yöntemleri.....	22
4.1.1. Termogravimetrik analiz.....	23
4.1.2. Diferansiyel termal analiz (DTA).....	23
4.1.2.1. DTA ile minerallerin belirlenmesi.....	25
4.1.3. Derivatografik termogravimetrik analiz.....	26
4.1.3.1. Bir derivativ aletin çalışma prensibi.....	26
4.1.4. Diferansiyel tarama kalorimetresi.....	27
4.1.4. Simültane metotların gelişmesi.....	28
4.1.5. Termal analiz ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar.....	28
4.2. Termal Analiz ve Kinetik Çalışması.....	37
4.3. Reaksiyon Kinetiği.....	38
4.4. Heterojen Reaksiyonlar.....	38
4.5. Dönüşüm Fonksiyonları.....	39
4.5.1. Sıcaklığın etkisi.....	42
4.6. İzotermal Olmayan Datanın Kinetik Analizi.....	43
4.7. DTA ile Aktivasyon Enerjisi Tespiti.....	46
4.8. Örnek Çalışmalar.....	47

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	48
5.1. Numune Temini ve Hazırlanması.....	48
5.2. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları.....	48
5.3. SEM-EDS Çalışmaları.....	49
5.4. X-Işınları Difraktometresi Çalışmaları.....	49
5.5. Termal Analiz Çalışmaları.....	49

BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	50
6.1. SEM-EDS Çalışmaları.....	50
6.2. X-Ray Çalışmaları.....	56
6.3. Cevherdeki Diasporitin Amorflaşma Oranı (% si) Çalışması.....	58
6.4. Muğla Boksitinin Termal Dekompozisyonu.....	59
6.4.1. Orijinal muğla boksitinin termal dekompozisyonu.....	59
6.4.2. Aktive edilmiş muğla boksitinin termal dekompozisyonu.....	64
6.5. Sonuçlar ve Öneriler	79
KAYNAKLAR.....	80
ÖZGEÇMİŞ.....	86

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	Çarpışan Taneler İçin Magma-Plazma Modeli.....	15
Şekil 3.2.	Değirmenlerdeki Temel Gerilim Tipleri, R1-Sıkıştırma, R2-Kesme, R3-Çarpma, R4-Çarpışma.....	16
Şekil 3.3.	Mekanik Aktivasyon İçin Kullanılan Değirmen tipleri, A-Bilyalı Değirmen, B-Gezegensel Değirmen, C-Titreşimli Değirmen, D-Karıştırmalı Bilyalı Değirmen (atritör), E-Mil Değirmeni ve F-Haddeli Değirmen.....	16
Şekil 3.4.	Mineral Yüzeylerinin Teras-Basamak-Köşe Yapısının Şematik Gösterimi.....	18
Şekil 3.5.	Basamak Uçlarında Gerçekleşen Çözünme (a) Çözünme Olan Uç Bölge, (b) Basamak Sayısının Artması, (c) Basamak Artmasının Devamı ve Yeni Basamak Uçlarının Oluşumu.....	18
Şekil 3.6.	Lurgi-Mittenberg Prosesinin Akım Şeması	19
Şekil 4.1.	(Mg ₂ B ₂ Al ₂ Si ₅ O ₁₈) mineralinin TG ve DTA Eğrileri.....	31
Şekil 4.2.	Ticari Kolemanite Ait DTA-TG Analizleri.....	32
Şekil 4.3.	Öğütülmemiş Kolemanit'e Ait DTA-TG Analizleri.....	33
Şekil 4.4.	Boragibsiyum'a ait DTA-DTG Eğrileri.....	34
Şekil 4.5.	Tuzlat Mineralinin DSC ve TGA Eğrileri.....	35
Şekil 4.6.	(Isıtılmamış) Doğal Tuzlat(—) ve 200°C'ye Isıtılmış Ardından Rehidrate Edilmiş Tuzlat(--)'a ait DSC Eğrilerini Karşılaştırılması.....	36
Şekil 4.7.	Doğal Tuzlat ve 310°C'ye ısıtıldıktan Sonraki Tuzlat'a ait TGA Eğrileri.....	37
Şekil 5.1.	Mekanik Aktivasyon İşlemlerinin Yapıldığı Gezegensel Tip Bilyalı Değirmen.....	48

Şekil 6.1.	Orijinal (a) ve 600 devir/dakika Dönme Hızında 75 Dakika Aktive Edilmiş (b) Numunenin SEM Görüntüsü.....	50
Şekil 6.2.	Orijinal Boksitin Mapping Görüntüleri.....	51
Şekil 6.3.	600 dev/dak 75 Dakika Aktive Edilmiş Boksitin Mapping Görüntüleri.....	53
Şekil 6.4.	Orijinal Boksitin EDS Analiz Değerleri.....	54
Şekil 6.5.	600 dev/dak 75 Dakika Aktive Edilmiş Boksitin EDS Analiz Değerleri.....	55
Şekil 6.6.	Orijinal Boksit ile Birlikte 15, 75 ve 300 Dakika Aktive Edilmiş Boksit Numunesinin XRD Analizi.....	57
Şekil 6.7.	Mekanik Aktivasyon Süresine Bağlı Boksitteki Diaspor Yapısındaki Amorflaşma Yüzdesi.....	59
Şekil 6.8.	Orijinal Muğla Boksitin DTG ve TG Grafiği.....	60
Şekil 6.9.	Orijinal Muğla Boksitin TG-DTG-DTA-DSC Grafiği.....	62
Şekil 6.10.	Boksitin 200 dev/dak 75 Dakika Aktivasyonu Sonucu Elde Edilen TG-DTG Grafiği.....	65
Şekil 6.11.	Boksitin 200 dev/dak 75 Dakika Aktivasyonu Sonucu Elde Edilen TG-DTG-DTA-DSC Grafiği.....	68
Şekil 6.12.	Boksitin 600 dev/dak 75 Dakika Aktivasyonu Sonucu Elde Edilen TG-DTG Grafiği.....	70
Şekil 6.13.	Boksitin 600 dev/dak 75 Dakika Aktivasyonu Sonucu Elde Edilen TG-DTG-DTA-DSC Grafiği.....	73
Şekil 6.14.	Boksitin 600 dev/dak 300 Dakika Aktivasyonu Sonucu Elde Edilen TG-DTG Grafiği.....	75
Şekil 6.15.	Boksitin 600 dev/dak 300 Dakika Aktivasyonu Sonucu Elde Edilen TG-DTG-DTA-DSC Grafiği.....	77

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Alüminyum Mineralleri.....	5
Tablo 2.2. Türkiye'nin Boksit Rezervleri.....	10
Tablo 4.1. Katı Hal Reaksiyonlarının Kinetik Analizinde Kullanılan En Önemli hız Denklemleri.....	41
Tablo 6.1. Orijinal ve 75 Dakika Aktive Edilmiş Cevherin 2 Theta Değerine Karşılık Amorflaşma Yüzdesi (%A).....	59

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Boksit, Mekanik Aktivasyon, Termal Analiz, SEM-EDS, X-Ray

Günümüzde, alüminyum üretimi için bilinen teknolojik şartlar nedeniyle ekonomik hammadde olarak genellikle en çok boksitin kullanıldığı görülür. Türkiye boksit yataklarının toplam rezervi, cevher içeriği ve teknolojik özelliklerine göre farklı şekillerde yorumlanması kaydıyla 400 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Bu rakamlarla Türkiye, dünya toplam boksit rezervinin % 0,144'üne sahiptir ki, uygun değerlendirildiği takdirde bu değer, üretimle oranlandığında yakın gelecekte yeterli görünmektedir.

Muğla yöresinden temin edilen boksit cevheri kırılmış ve 100 µm elek altı olacak şekilde öğütülmüştür. Numune öncelikle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Mekanik aktivasyon işleminde gezegensel bilyalı değirmen kullanılmıştır. Boksitin termal özelliğine aktivasyonun etkisinin araştırılabilmesi için, aktivasyon 200 ve 600 devir/dakikalık değirmen devir hızları ve 75 ve 300 dakikalık sürelerde gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın amacı Muğla bölgesindeki boksitlerin termal özelliklerine mekanik aktivasyon işleminin etkisinin belirlenmesidir. Dinamik çalışmalarda TA cihazı kullanılmış, diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TG), derivatografik termogravimetrik analiz (DTG) ve derivatografik tarama kalorimetrisi (DSC) analiz eğrileri simültane olarak elde edilmiştir. Yapılan dinamik çalışmalar azot atmosferi koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık artış oranı 10°C/dak. Olup, yaklaşık 50 mg.lık numuneler uygun görülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu çalışmaları JOEL marka JSM 6060 LV model cihazda gerçekleştirilmiştir. Karalı Tozların sahip olduğu faz değişimlerinin kompozisyonu ise RİGAKU marka D/MAX/2200/PC model X-ray analiz cihazında yapılmıştır.

THE EFFECT OF THE MECHANICAL ACTIVATION ON THE THERMAL PROPERTIES OF MUĞLA DIASPORIC BAUXITES

SUMMARY

Keywords: Bauxite, Mechanical Activation, Thermal Analysis, SEM-EDS, X-ray

Today, bauxite is seen as the most commonly used and economic raw material with known technological conditions for the aluminum production. The total reserve of the bauxite mine in Turkey according to the ore content and technological properties is about 400 million tones. Turkey has the 0,144 % percentage of the world's total reserve if the bauxite production is the proportion to its consumption it seems to be sufficient for the future.

The bauxite ore taken from Muğla was broken and ground under 100 µm. First of all the sample was activated. For this purpose, planetary ball mill was used. For the investigation of the activation effect on the thermal property of the bauxite, 200 and 600 of the rotation number of mill per minute and activation time 75 and 300 minute were selected.

The aim of this study is to determine the effect of the mechanical activation on the thermal properties of Muğla bauxite. In the dynamic studies, TA equipment, capable of drawing the curves of differential thermal analysis (DTA), thermo gravimetric analysis (TG), derivative thermo gravimetric analysis (DTG) and differential scanning calorimetric analysis (DSC), simultaneously was used.

Dynamic studies were carried out under nitrogen atmospheric conditions. The increase of temperature in furnace was as 10 °C/min. and the weight of the sample used was 50 mg. Scanning electron microscopy (SEM) was performed with a instrument. The phase composition of the treated powders was determined by X-ray analysis (RIGAKU-D/MAX/2200/PC).

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yeryüzünde oksijen ve silisyumdan sonra en çok bulunan üçüncü element alüminyum olup, demirden sonra en çok kullanılan metaldir. Alüminyum'un ismi boya tespit edici, ateşe karşı koruyucu anlamındaki "alum" kelimesinden gelmektedir. Hafif metaller sınıfından olan alüminyum, yumuşak ve demirden 3 kat daha hafif bir metaldir. Diğer metallerin katılması ile alaşım yoğunluğu çok az değişmesine karşılık mekanik dayanımında önemli artışlar meydana gelmektedir. Alüminyumun mukavemetinin ağırlığına oranı çok yüksek olup, ayrıca yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine sahip olması, kolay işlenebilme, korozyona dayanım, soğuk ve sıcak şekillendirilebilirlik gibi özellikleri nedeniyle kullanım alanı çok geniştir [1].

Doğada çok çeşitli bileşikler halinde bulunan alüminyum, doğada oksit ve silikat bileşikleri halinde, pişmiş eşya olarak (çömlek, testi) binlerce yıldır insanlığın hizmetindedir. Pek çok malzemenin bünyesinde çok yaygın olarak bulunmasına rağmen varlığı 1808 yılında İngiliz Sir Humprey Davy tarafından tespit edilen bu metalin ticari olarak üretim teknolojisi ancak 1886 yılında ABD'de Charles Martin Hall ve Fransa'da Paul T. Heroult'un birbirlerinden habersiz olarak ayrı ayrı yaptıkları elektroliz yöntemi ile başlamıştır. Günümüzde en çok kullanılan yöntem bu olduğundan, 1886 yılı alüminyum endüstrisinin başlangıç yılı olarak kabul edilmektedir. Werner von Siemens'in 1886 yılında dinamoyu keşfi ve K. J. Bayer'in 1892 yılında boksitten alümina eldesini sağlayan Bayer prosesini keşfi ile alüminyumun endüstriyel üretimi çok kolaylaşmış ve bu metal, dünyada demir-çelikten sonra en çok kullanılan ikinci metal olmuştur [2,3].

Alüminyum, kendisine has özellikleri ve hafifliği nedeniyle geniş bir kullanım alanına (uzay, uçak, taşıt, elektrik, inşaat, ambalaj, elektronik, ev gereçleri vs.) sahiptir. Kullanımının en yaygın olduğu sektörlerden biri olan ulaşım sektöründe en

temel yarar, düşük özgül ağırlığından dolayı hafifliğidir. Ayrıca görünüm, korozyon dayanımı ve mekanik dayanım özellikleridir. İnşaat sektöründe ise korozyon dayanımı ve görünümü ile birlikte düşük özgül ağırlık ve kısmen mekanik dayanım özellikleri önem taşır. Ambalaj sektöründe ise antitoksik özelliği ile birlikte görünüm ve korozyon dayanımı, kısmen de ısı ve elektriksel iletkenliği tercih nedenlerindedir. Elektrik mühendisliği uygulamalarında, elektriksel ve ısı iletkenlik yanında başta korozyon dayanımı olmak üzere mekanik dayanım ve düşük özgül ağırlığı; makine mühendisliği uygulamalarında ise mekanik dayanım, korozyon dayanımı ve düşük özgül ağırlık özellikleri geniş kullanım alanları oluşturur.

Alüminyum doğada silikat ve oksit mineralleri halinde bulunur. Günümüzde üretilen alüminyumun %90'dan fazlası boksit cevherine dayanmaktadır. Dünya boksit üretim kapasitesinin %46'sı, alümina üretim kapasitesinin %68'i, alüminyum üretiminin ise %49'u aşağıda isimleri verilen altı firma ve yan kuruluşlarına aittir [4].

- a) ALCAN Aluminium Ltd. - Kanada
- b) ALCOA Aluminium Co. of America - ABD
- c) KAISER Aluminium and Chemical Corp. - ABD
- d) PECHINEY Ugine Kuhlmann Group - Fransa
- e) REYNOLDS Metals Company - ABD
- f) SWISS Aluminium Ltd. (ALUSUISSE) – İsviçre [5]

Türkiye'de alüminyum kaynağı olan "boksit" cevherinin yeraltı zenginlikleri içinde olduğu 1938 yılından önce bilinmemekteydi. 1935 yılında MTA'nın kuruluşundan sonra, 1938 yılında Antalya Akseki bölgesinden alınan numuneler incelenmiştir. 1962 yılında Seydişehir'in Mortaş ve Doğankuzu mevkieinde yapılan ayrıntılı jeolojik, sondaj, galeri, kuyu ve yarma çalışmaları sonucu sanayi için uygun kalitede 25 milyon ton işletilebilir boksit rezervi tesbit edilmiştir. 1965 yılından itibaren bu bölgelerdeki arama ve işletme faaliyetlerine Etibank tarafından devam edilmiş ve rezerv miktarı 44 milyon ton'a yükselmiştir [3].

Boksit cevherlerinin değerlendirilmesi amacı ile bir birincil alüminyum tesisinin kurulması için, Etibank tarafından Seydişehir Alüminyum tesislerinden ilk alümina üretimi Mayıs 1973'de, ilk sıvı alüminyum üretimi de 21 Ekim 1974'de gerçekleştirilmiştir. Tesisler yılda 461.000 ton boksit işleyerek 200.000 ton alümina ve 60.000 ton sıvı alüminyum üretebilecek kapasitededir. Alüminanın 120.000 tonu sıvı alüminyum üretiminde kullanılmakta, kalan 80.000 tonun büyük çoğunluğu ise ihraç edilmektedir [5].

Daha hafif, sağlam, uzun ömürlü ve sonuçta daha ekonomik ürünler için, alüminyum tercih edilmektedir. Teknolojik ve endüstriyel gelişmelere bağlı olarak, alüminyumun kullanımı da artmaktadır. Uzay araçları dahil olmak üzere hava taşıtları, daha dayanımlı ve görünümü iyi binalar ve köprüler, elektrik nakil hatları, diğer mühendislik uygulamaları için alüminyum vazgeçilmez malzemedir. Alüminyum sanayi ve çeşitli araştırma kuruluşları yeni alaşımlar, teknolojik gelişmeler, üretim metotları, ürün tasarımı ve kalite kontrolü için araştırma-geliştirme çalışmalarına devam etmektedir [3].

Günümüzde işlem hurdalarının %100'ü, inşaat, elektrik/elektronik, makine ve otomotiv hurdalarının ise %90'ı geri kazanılmaktadır. Halen dünya alüminyum üretiminin %35'i ikincil üretim (hurda kullanımı) ile karşılanmaktadır. Gerçekten, yeniden kullanımda (ikincil üretimde) birincil üretime (cevherden üretime) göre elektrik üretiminin sadece %5'i kadar enerjinin kullanıldığı göz önüne alındığında, her yeniden değerlendirmede ciddi bir elektrik tasarrufu söz konusu olacaktır. Bu açıdan tam şarjlı bir akümülatör veya enerji bankası şeklinde, hatta enerjiyi kendisinde depo etmesi nedeniyle "enerji metali" olarak tanımlayan yaklaşımlar da bulunmaktadır. Bu nedenle, birincil alüminyum tesislerinin çok enerji tüketmesi nedeniyle ekonomik olmayan bir yatırım olduğu, hatta kapatılması gerektiği şeklinde görüşlerin var olduğu ülkemizde, bu savların geçerli olmadığı, aksine alüminyum üretimine yapılacak yatırımın, üretilen alüminyumun bünyesinde kalacağı açıkça görülmektedir. Bugün günümüzde çöp atıklarının daha çok gıda malzeme ambalajlarından oluştuğu gerçeği dikkate alındığında, son yıllarda iklim şartları, rutubet, mor ve kızıl ötesi ışınlar ile fiziki darbelere karşı dayanıklılığı yönüyle rakipsiz olan alüminyum folyonun ambalaj malzemesi olarak kullanımının

artmasıyla, çöp miktarı da önemli ölçüde azalacaktır. Alüminyum hurdaların artan geri dönüş sisteminin etkili bir şekilde kullanılmasıyla, demir ve çeliğin de yerine artan oranda kullanılabilmesi de mümkün olacaktır. İşte bu nedenlerle alüminyum en çevreci metallere dendir [6].

BÖLÜM 2. ALÜMİNYUM MİNERALLERİ VE ALUMİNA ÜRETİMİ

2.1. Boksitler

Tabiatta yaklaşık 250 tür alüminyum minerali mevcuttur. Bunların %40'ını alüminyum silikatlar oluşturur. Daha çok silikat ve oksit karışımları halinde ortaya çıkan silikat mineralleri ve korund çok sağlam yapılı bileşikler oldukları için alüminyum üretiminde kullanılamazlar. Birincil oluşumlar olarak tanımlanan silikat bileşimli kayaçları meydana getiren minerallerin yüzey etkileri ile değişimleri sırasında alüminyum üretimi için uygun olan ikincil mineraller oluşmaktadır. Bazı alüminyum mineralleri ve bunların bazı özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir [7].

Tablo 2.1. Alüminyum mineralleri [7]

	Adı	Formül	% Al	% Al ₂ O ₃
a)	Boksit mineralleri			
	Korund	$\alpha - Al_2O_3$	52,9	100,0
	Gibsit	$\gamma - Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	34,6	65,4
	Diasporit	$\alpha - Al_2O_3 \cdot H_2O$	45,0	85,0
	Böhmit	$\gamma - Al_2O_3 \cdot H_2O$	45,0	85,0
b)	Alunit	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$	19,6	85,0
c)	Alum Mineralleri			
	Alumojel	$Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$	15,8	29,8
	Aluminit	$Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 9H_2O$	15,7	29,7
	Kalinit	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$	5,7	10,8
	Halotrikrit	$FeSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$	5,8	11,0

Tablo 2.1. Devam

c)	Silimanit	Al_2SiO_5	33,3	62,9
	Kaolinit	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$	20,9	39,5
	Spinel	$MgO \cdot Al_2O_3$	38,0	71,8
	Ortoklaz	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	9,7	18,3
	Kriyolit	$3NaF \cdot AlF_3$	12,9	24,3
	Topaz	$Al_2[Fe(OH)_2]SiO_4$	22,7	42,9
	Beril	$BeAl_2(SiO_3)_6$	10,4	19,7
	Staurilit	$2Al_2SiO_5 \cdot Fe(OH)_2$	26,0	49,0

Endüstriyel öneme sahip bazı alüminyum mineralleri hakkında kısa ve genel bilgiler aşağıda belirtilmiştir.

a) Diasporit

$Al_2O_3 \cdot H_2O$ bileşiminde α -monohidrat olan diasporitin kristal şebekesinin böhmitten farklı olduğu optik incelemelerle ortaya konmuştur. Diasporit böhmitten diyajenez ve hafif metamorfizma ile değişmesinden meydana gelmiştir. Toprak renginden gri, beyaz ve sarıya kadar değişik renklerde bulunabilen diasporit şeffaf veya yarı şeffaf olabilmektedir. Prizmatik veya ince levhalar halinde ortorombik kristallerden oluşmakta olan diasporitin sertliği 6,5-7,0 mohs ve özgül ağırlığı $3,3-3,5 \text{ g/cm}^3$ olarak verilmiştir. Genellikle korund ve zımpara taşı ile birlikte dolomit ve granüler kil taşları veya kristalize şistler içinde bulunabilen diasporite, ticari yataklarda toprağımsı, granüler ve pisolitik yumrular halinde rastlanılmaktadır. Kalsine edilerek aşındırıcı olarak kullanılabilirdiği gibi, refrakter tuğla üretiminde de kullanılmaktadır.

b) Böhmite

Kahverengimsi kırmızıdan grimsi kahverengiye kadar değişen renklerde bulunan böhmite, $Al_2O_3 \cdot H_2O$ bileşiminde olan bir γ -alümin monohidrat olup, özgül ağırlığı $3,0-3,2 \text{ g/cm}^3$ ve sertliği 3,5-4,0 mohs olarak verilmiştir. Karstik boksitlerin önemli bir minerali olan böhmite Akdeniz çevresinde yaygın olarak bulunmaktadır. Gibsitin

dehidratasyonu sırasında bir ara ürün olarak meydana gelen ve genellikle demir mineralleri ile karışık küçük kristaller oluşturan böhmit, ortorombik sistemde kristallenmektedir. Böhmit birçok boksit yatağının başlıca minerallerinden birisi olup, değişik miktarlarda olmak üzere hemen bütün boksit yataklarında, genellikle amorf kümeler halinde bulunabilmektedir.

c) Gibsit

Grimsi, toprağımsı beyaz, yeşilimsi renkli ve yarı şeffaf olan gibsit $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ bileşiminde olan bir γ -alümin trihidrat olup, monoklinik sistemde kristalleşmekte ve her doğrultuda iyi dilinim vermektedir. Özgül ağırlığı $2,3-3,4 \text{ g/cm}^3$ arasında değişen gibsit minerali korund, nefelin veya feldispat gibi alüminyumca zengin oluşumların hidrotermal alterasyonu ile meydana gelmiş ikincil bir mineraldir. Sertlik derecesi $3,0-3,5$ mohs olan gibsitin monoklinik veya triklinik kristal yapılarında da olduğu literatürde belirtilmiştir.

d) Korund

Değişik morfolojik tipte bulunabilen ve Al_2O_3 bileşiminde olan korund, kristalografik özellikleri kısmen hala bilinmemekle birlikte, kararlı bir yapıda daima α - Al_2O_3 şeklindedir. Kahverengimsi, yeşilimsi, kırmızı, kahverengi ve beyaz renklerde bulunabilen bu mineral şeffaf ve yarı şeffaf olarak hekzagonal sistemde kristalleşmektedir. Elmaştan sonra en sert mineral olan korundun yoğunluğu $4,0-4,1 \text{ g/cm}^3$ olarak verilmekte ve kırmızı olana yakut, mavi renkli olanına da safir denilmektedir. Korundun manyetit, hematit ve kuvarsla beraber bulunduğu minerale zımpara adı verilmektedir. Zımpara genellikle koyu gri, siyah renklerde bulunmaktadır.

e) Alunit

Gri, beyaz ve kırmızıya kadar değişik renklerde bulunan alunit bir potasyum alüminyum hidro sülfat olup $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ bileşimindedir. Masif cevher opak, kristalin cevher ise şeffaf veya yarı şeffaf bir yapıdadır. Alunit minerali

hidrotermal çözeltilerin volkanik kayalara etki etmesi ile oluşmaktadır. Bu mineral başlıca alüminyum sülfat, alümina, potasyum sülfat, potasyum şapı, refrakter, çimento, gübre ve seramik gibi birçok üretim alanında kullanılmaktadır.

2.2. Kil Mineralleri

Potasyum, sodyum, demir, alüminyum, krom ve diğer metallerin sülfatlarını içeren minerallerdir. Suda kolay çözünebilen alum mineralleri ağız buruşturan bir tada sahiptir. Tabiatta çok çeşidi bulunan bu minerallerden alümojel, alüminit, kaolinit ve halotrikitin kimyasal bileşimi ve alüminyum içerikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

2.3. Diğer Mineraller

Doğada en çok silikatlar halinde bulunan alüminyum minerallerinden bazılarının bileşimleri ve alüminyum içerikleri de Tablo 2.1’de verilmiştir. Kili oluşturan mineraller çoğunlukla silisyum dioksit (SiO_2), alümina (Al_2O_3) ve sudan oluşan sulu silikatlardır. Kil mineralleri yaklaşık %16-38 Al_2O_3 içermektedir. Bu minerallerin alüminyumun üretiminde kullanılabilmesi için araştırmalar yapılmakta olup, saf iken beyaz renkte ve pul pul bir yapıdadırlar. Özellikle seramik yapımında ana madde olarak kullanılan bu mineraller boya, plastik, kauçuk ve portland çimentosu gibi değişik üretim alanlarında tüketilmektedir [7].

2.4. Alümina Özellikleri ve Üretimi

Alüminyum üretiminde en yaygın olarak kullanılan ve günümüzde bilinen teknolojik şartlarda ekonomik olarak değerlendirilen hammadde boksittir. Boksit, değişik kayaların, dış tesirlerle oluşmuş alüminyumca zengin bir mineral topluluğunun adıdır[8]. Boksit bir mineral ismi olmayıp gipsit, böhmit, diasporit ve alümojel minerallerinin bir karışımı olmakta ve $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ formülü ile gösterilmektedir. Bu nedenle boksit, gipsit gibi trihidrat ile böhmit ve diasporit gibi monohidratların bir karışımı olarak düşünülmektedir [7].

Boksit minerali ilk defa 1821'de Paris'te bir madencilik okuluna demir cevheri olduğu sanılan bir kayacın getirilmesiyle ortaya çıkmıştır. Cevher Fransa'nın Les Beaux bölgesinde bulunduğundan buraya izafeten "bauxite, boksit" olarak adlandırılmıştır [8]. Boksit terimi alkali, toprak alkali ve silis içeriği düşük, alüminaca zengin ürünler için kullanılmaktadır. Boksit cevheri terimi ise, halen ekonomik olarak değerlendirilebilen ya da gelecekte değerlendirilebilecek en az %45-50 Al_2O_3 , en fazla %20-25 Fe_2O_3 ve %3-5 SiO_2 içeren boksitler için kullanılmaktadır. Boksitler genellikle çeşitli bileşenleri ve birçok elementleri bir arada içeren kompleks cevherlerdir. Bu konuda yapılan çalışmalar boksitin bileşiminde yaklaşık 43 elementin bulunduğunu ortaya koymuştur. Bunlardan alüminyum, demir, silisyum, kalsiyum, magnezyum, titanyum, oksijen, hidrojen ve karbon tenörlerinin %1'in üzerinde, sodyum, potasyum, krom, fosfor ve vanadyum elementlerinin %1'in ve geri kalan elementlerin ise %0,1'in altında olduğu belirtilmiştir. Hematit, götit, siderit, limonit, manyetit ve pirit gibi demir mineralleri yanında kaolinit, tridimit, kristobalit, anatas, rutil ve kalsit gibi mineralleri de içerebilen boksitler 1-7 mohs sertliğinde ve 2,5-3,5 g/cm^3 yoğunluğunda olup, genellikle rengi içerdiği demir miktarına bağlı olarak sarı, kahverengi ve kırmızı olabileceği gibi kirli-beyazdan griye kadar değişmektedir. Toprağımsı ve killi görünümüne sahip boksitlerin yanında masif, oldukça sert ve parlak olanları ile oolitik, pisolitik nodüllü ve bantlı yapıları da mevcuttur. Boksitin yoğunluğunun ve renginin değişiklik göstermesi onun gözeneklerinin çokluğu veya azlığı ile içinde bulunan demirli minerallerin miktarından ileri gelmektedir [7].

Türkiye, 422 milyon tonluk rezerv potansiyeline (dünya boksit potansiyelinin %1'i) sahip olmakla birlikte bunun 57,3 milyon tonu görünür rezerv durumundadır. Dünya boksit üretimindeki ülke payımız ise %0,5 düzeyindedir. Türkiye boksit rezervleri üretimle oranlandığında yakın gelecekte yeterli görünmektedir. Özellikle ülkenin henüz tespit edilmemiş olan boksit potansiyeli nazarı dikkate alındığında, ülkemizin gelecekte de ihtiyaç duyacağı boksit rezervine sahip olduğumuz ifade edilebilir [8]. Tablo 2.2'de Türkiye'nin boksit rezervleri görülmektedir [9].

Tablo 2.2. Türkiye'nin boksit rezervleri (*1000 ton) [9]

Bölgeler	Tenör (% Al ₂ O ₃)	Rezerv			
		Görünür	Muhtemel+ Mümkün	Toplam	İşletilebilir
Seydişehir-Akseki	56,68	35.251	1.253	36.504	31.000
Zon-Kokaksu	42	5.900	3.400	9.300	5.000
Yalvaç-Şarkık.	30-40	-	115.600	115.600	-
Payas-İslahiye	30-46	-	215.500	215.500	-
Tuf.-Saimbey	-	5.500	6.000	11.500	9.800
Muğ.-Mil.-Yat.	35-55	9.400	11.200	20.600	17.500
Bolkardağı	55-58	-	3.900	3.900	-
Alanya	45-60	1.300	7.700	9.00	-
Toplam		57.351	364.553	421.904	63.300

Çok küçük tane boyutlarında ve istenilen özelliklerde alümina tozlarının üretilmesi yönünde pek çok araştırma yapılmış olup, çalışmalar sonunda aranılan özellikleri verebilecek seramik tozlarının hazırlanması için değişik yöntemler ortaya konmuştur.

Dünyanın ticari alümina ihtiyacının çoğu halen hammadde olarak boksitin kullanıldığı Bayer prosesi ile üretilen alüminadan karşılanmaktadır. Boksit rezervi bakımından farklı olan bazı ülkeler alümina ekstraksiyonu için alternatif metotlar geliştirmişlerdir. Alümina üretim yöntemleri; asidik yöntemler, elektrotermik yöntemler, indirgeme metodu, kavurma metodu, bazik yöntemler ve sinter metodu şeklinde sınıflandırılmaktadır.

2.4.1. Asidik yöntemler ile alumina üretimi

Bu metotlarla üretilen alümina Bayer ve diğer proseslerden elde edilen ürüne yakın kalitede olmaktadır. Genellikle alüminalı cevher kalsinasyon sonrası asidik ortamda liç edilmektedir [7].

Boksit cevherlerinde silisyum bileşenlerinin yüksek olmasının fazlaca alüminyum kaybına neden olduğu bilinmektedir. Bu sebeple boksit cevherlerinin düşük silisli olması istenmektedir. Fakat yüksek silisli boksit cevherlerinin de alümina eldesinde daha verimli kullanılması amacıyla asidik çözeltilerle çözündürmesini içeren prosesleri geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalar devam etmektedir. Özellikle büyük miktarlarda yüksek silisli boksit cevherlerine sahip olan ülkeler, asidik yöntemlerle boksit cevherlerini değerlendirmeye çalışmaktadırlar [5].

Asidik yöntemlerle boksit cevherlerinden doğrudan ya da kalsinasyon sonrasında HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ çözeltileri içinde liç işlemleri uygulanmaktadır. Kullanılan aside bağlı olarak AlCl₃, Al(NO₃)₃ veya Al₂(SO₄)₃ çözeltileri elde edilirken demir oksitler de bu çözeltilerde çözüldüğünden çözeltilerde demir iyonları da bulunmaktadır. Bazik yöntemlerden farklı olarak demir bileşenlerinin de çözelti fazında bulunması, yan bileşen olarak demir bileşenlerinin de değerlendirilebilmesini içermektedir. Demir bileşenlerinin kristalizasyon vb. yöntemlerle ayrılmasından sonra geriye kalan AlCl₃, Al(NO₃)₃ veya Al₂(SO₄)₃ çözeltilerinin önce buharlaştırılması ve ardından kalsinasyonu ile Al₂O₃ elde edilebilmektedir. Asidik proseslerin zorlukları ise; çözünme esnasında kullanılan asidin korozyona sebep olması ve çözelti fazındaki alüminyum ve demir bileşenlerinin ayrılmasında ortaya çıkmaktadır [10]. Asidik prosesler, çözündürme işleminde kullanılan çözeltinin türüne ve prosesin uygulanması şekline göre değişik adlarla anılmaktadır [7,8,10,11].

- a) Hidroklorik asit prosesi
- b) Amonyum sülfat prosesi
- c) Nitrik asit prosesi
- d) Hidroflorik asit prosesi
- e) Sülfürik asit prosesi

2.4.2. Elektrotermik yöntemler

Bu yöntemlerde cevher ve indirgeyici bir madde karışımına bazen CaCO_3 ve BaCO_3 gibi katkıları yapılarak bir elektrik fırınında beraber eritilmektedir. Sıvı bir faz olarak ve katkı maddesine bağlı olarak kalsiyum alüminat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) yahut baryum alüminat ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) şeklinde ayrılan alümina alkalizasyon işlemine tabi tutularak çözündürülmektedir. Ayrılan çözeltiden daha sonra alümina trihidrat şeklinde kristallendirilmektedir. Bu prosesler çok fazla elektrik enerjisi gerektirdiğinden ekonomik olmayıp, sadece enerjinin çok ucuz olduğu yerlerde uygulanabilmektedir. Bunun yanında üretilen alümina elektroliz yoluyla alüminyum üretimi için gereken özellikleri tam olarak karşılayamamaktadır [12]. Bazı elektrotermik yöntemler aşağıda verilmiştir [7,11,14]:

2.4.3. İndirgeme metodu

Bu yöntemle endüstrideki yan ürünler değerlendirilebilmektedir. Çok çeşitli indirgeme yöntemleri vardır. Bazı yöntemler şunlardır [12]:

- a) Baryum prosesi
- b) Pedersen prosesi

2.4.4. Kavurma metodu

Bayer metodunun geliştirilmesinden önce alümina, boksit, anhidrit, kostik karışımının fırınlarda kavrulması ile elde edilmekteydi. Prensipte boksit, kireç taşı, baryum karbonat, sodyum sülfat ve benzeri maddelerden birisi ile karıştırılır. Bu karışım fırınlarda kavrularak suda çözünebilir alkali alüminat oluşturduktan sonra trihidroksit alümina çöktürülür. Bazı kavurma metotları aşağıda verilmiştir [14]:

- a) Kireç-soda prosesi
- b) Sülfat-soda prosesi

2.4.5. Bazik yöntemler

Bazik yöntemler günümüzde yaygın olarak kullanılan en önemli alümina üretim prosesleridir. Bu yöntemlerde temel prensip; alüminanın basınç ve sıcaklık yardımıyla boksitten bir alkali eriyiği kullanılarak çözülüp alınması, daha sonra doymuş çözeltilen kristallendirmek suretiyle tekrar elde edilmesine dayanır [22]. Bu yöntemlerde değişik şartlarda NaOH ve Na₂CO₃ çözeltilerinde çözündürme yapılır. Boksit cevheri doğrudan kullanıldığı gibi bazen CaO veya CaCO₃ ile kalsine edilmiş olarak kullanılmaktadır.

Bazik yöntemlerle çözündürme esnasında cevherdeki alüminyum miktarı şartlara bağlı olarak çözeltiliye geçmektedir. Diğer bileşenlerden silis ise kısmen çözeltiliye geçmekte ve bu kısım aktif silis olarak bilinmektedir. Çözünmeyen SiO₂'e ise serbest silis adı verilmektedir. Aktif silis, silikat halinde bağlı bulunan silisyum ve serbest silis ise kuvars halindeki silisyum bileşiklerini temsil etmektedir. Kuvars bazik çözeltili içinde değil ancak yüksek sıcaklıklarda bazik eritiş ile çözeltiliye alınabilmektedir [10]. Belli başlı bazik yöntemler de şunlardır [12, 14, 15]:

- a) Bayer prosesi
- b) Deville-pechiney prosesi

BÖLÜM 3. MİNERALLERİN MEKANİK AKTİVASYONU

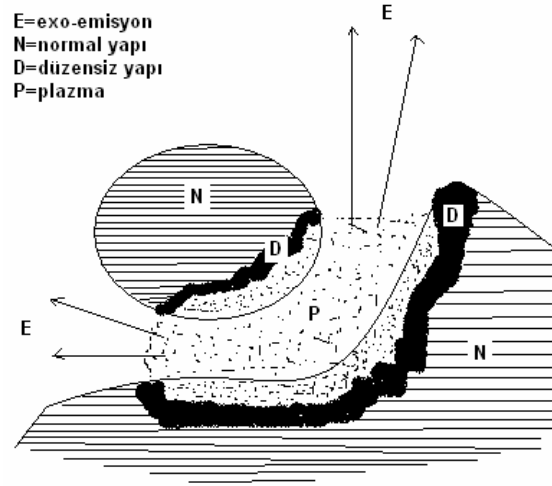
3.1. Mekanik Aktivasyon

Katı maddelerin mekanik aktivasyonu, mekanokimyanın içeriklerinden biridir. Günümüzde mekanokimya, geniş bir potansiyel uygulama alanına sahip bir bilim olmuştur. Ticari kullanım alanları arasında; yapı malzemelerinin özelliklerinin modifikasyonu, suni gübre üretimi, katalistlerin zenginleştirilmesi ve rejenerasyonu, tıbbi ilaçların üretimi, kimyasal teknolojilerde reaksiyon kontrolü ve ileri teknoloji malzemelerinin üretimi sayılabilir. Mekanik aktivasyon işlemi, ekstraktif metalürjide özel bir öneme sahiptir

Günümüzde Heinicke adlı bilim adamının tarifi geniş kabul görmektedir. Onun tarifine göre Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile ilgili kimyanın bir dalıdır [16]. Mekanokimyada ilk model Thiessen isimli bir araştırmacı tarafından altmışlı yıllarda “Magma-Plazma Modeli” olarak ortaya konmuştur. Bu modele göre, birbirleriyle çarpışan partiküllerin temas noktalarında büyük miktarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji, katı maddenin bir üst enerji seviyesine çıkmış kısımlarının, elektron ve fotonların emisyonuyla (yayılmasıyla) karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterli olmaktadır (Şekil 3.1). Temas eden partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olup, bölgesel sıcaklıklar 10000 °C nin üzerine çıkabilmektedir. Thiessen, enerji seviyesinin arttığı hal esnasında veya işlem tamamlanır tamamlanmaz partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların sonucu olarak ortaya çıkan plazma reaksiyonlarını fark etmiştir. Bu gözlemler tek bir mekanizmaya uymayan mekaniksel aktive edilmiş reaksiyonlar için önemli sonuçlar ortaya koymuştur.

Mekanik aktivasyon, Smekal adlı bilim adamı tarafından ortaya konmuş olup, değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlayan bir proses

diye ifade edilmektedir. Yapıda veya kompozisyonda değişim mevcutsa, bu mekanokimyasal proses olup, reaksiyonu ilerletmekte, ama reaksiyonun oluşunu sırasında etki etmemektedir.

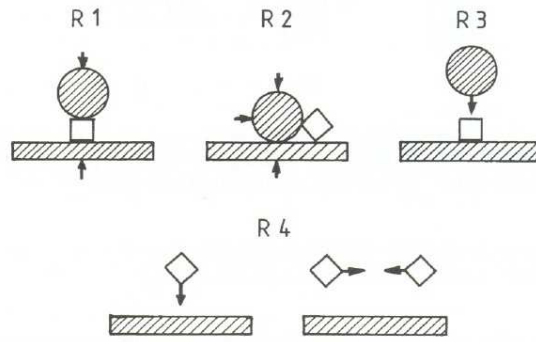


Şekil 3.1. Çarpışan Taneler İçin Magma-Plazma Modeli [16].

Butjagin ise mekaniksel enerjinin etkisini üç ana görüş noktasından hareketle izah etmektedir: yapısal düzensizlik, yapı gevşemesi ve yapısal mobilite. Gerçek koşullar altında bu üç faktör bir katının reaktifliğine eş zamanlı etki etmektedir. Bu bilim adamı mekanik aktivasyonu, katı yapısındaki sabit değişimler sebebiyle reaksiyon kabiliyetinin artışı diye tarif etmiştir[16-18].

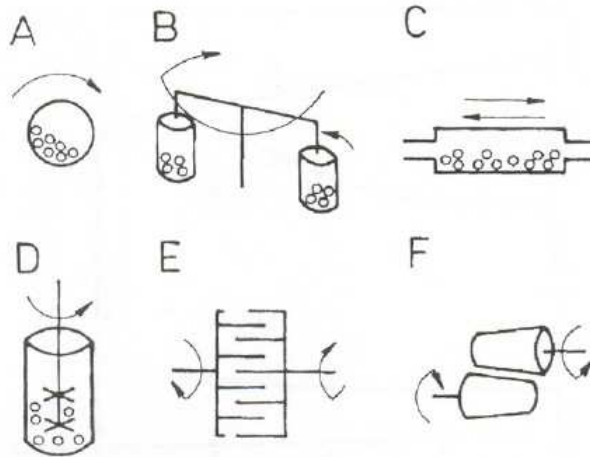
3.2. Mekaniksel Aktivasyon İçin Kullanılan Ekipmanlar

Mekanik aktivasyonun çok kademeli karakteri, farklı çalışma rejimlerine sahip teçhizat (genellikle değirmen olarak adlandırılır) uygulamalarına ihtiyaç duymaktadır. Aktivasyonla oluşan temel gerilim tipleri; sıkıştırma, kesme, çarpma ve çarpışma şeklindedir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Değirmenlerdeki Temel Gerilim Tipleri, R1-Sıkıştırma, R2-Kesme, R3-Çarpma, R4-Çarpışma [16].

Mekanik aktivasyon işlemi, farklı çalışma prensiplerine sahip değirmenler sayesinde gerçekleştirilir. Bu işlemlerde öğütme prosesine etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Kullanılan farklı değirmen tipleri Şekil 3.3 de verilmiştir.



Şekil 3.3. Mekanik Aktivasyon İçin Kullanılan Değirmen Çeşitleri, A-Bilyalı Değirmen, B-Gezegensel Değirmen, C-Titreşimli Değirmen, D-Karıştırıcı Bilyalı Değirmen (atritör), E-Mil Değirmeni ve F-Haddeli Değirmen [16-19].

Mekanik aktivasyonda öğütme prosesine etki eden çeşitli faktörler vardır. Bunlar;

- değirmen tipi
- öğütme ortamı malzemesinin tipi (bilya, çubuk vd)
- öğütme malzemesinin cinsi (paslanmaz çelik, tungsten karbür, alumina vd.)
- öğütme atmosferi (hava, inert gaz, redükleyici gaz)

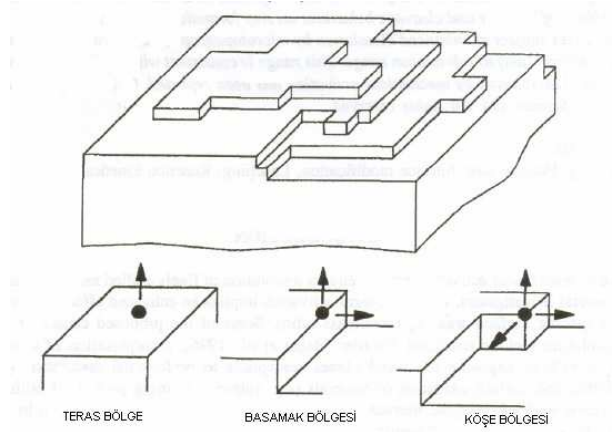
- e) öğütme ortamının hali (kuru veya yaş)
- f) bilya/aktive olacak malzeme boyut oranı
- g) bilya/aktive olacak malzeme ağırlık oranı
- h) öğütme sıcaklığı
- i) değirmen hızı
- j) öğütme süresi [16-20]

3.3. Mekanik Aktivasyonla Minerallerin Artan Çözünmesi

İnce öğütülmüş minerallerin çözünmesine mekanik aktivasyonun etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Buradaki aktivasyon terimi, artan spesifik yüzey alanına (S_A ; alan/kütle oranı) ilave olarak artırılmış etkiyi ifade etmektedir. Mekaniksel yolla artan çözünmenin ortaya konan başlıca sebepleri olarak;

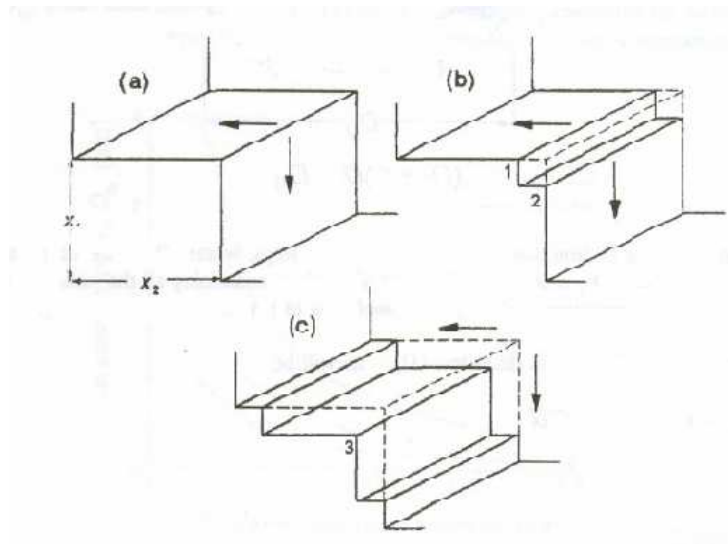
- a) Yapısal düzensizlik
- b) Mineral partiküllerinin amorflaşması
- c) Tercihli çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması
- d) Uzayan öğütme esnasında minerallerin yüzey oksidasyonu, gösterilmiştir [21,22].

Kristal yüzeyleri atomik olarak pürüzsüz değildir. Çok fazla sayıda mikrotopografik özellikler içerirler. Bu özelliklerden en önemli olanları Şekil 3.4'de şematik olarak gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi mineralin yüzey yapısında atomik olarak düz bölgeler olarak kristalin teraslar, ayrıca basamak ve köşeler bulunmaktadır. Şekilde gösterilen oklar ise çözünme yönlerini göstermektedir. Özellikle basamakların yüksekliği, tek atom boyutundan çok atom boyutuna kadar değişebilir.



Şekil 3.4. Mineral Yüzeylerinin Teras-Basamak-Köşe Yapısının Şematik Gösterimi [21].

Minerallerin öğütülmeleri, özellikle mekanik aktive edilmeleri sayesinde, Şekil 3.5’de gösterildiği gibi, mineral partiküllerinin kırılması ve parçalanması esnasında üretilen, değişik boyutta ve şekilde teraslar ve basamaklar oluşmaktadır. Bu durum mineralin çözünme kabiliyetini de artırmaktadır.



Şekil 3.5. Basamak Uçlarında Gerçekleşen Çözünme (a) Çözünme Olan Uç Bölge, (b) Basamak Sayısının Artması, (c) Basamak Artmasının Devamı ve Eni Basamak Uçlarının Oluşumu [22].

Yüzeyin mikro yapısı, mekanik olarak aktive edilmiş partiküllerin çözünmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Düz yüzeylere (teras bölgelere) nazaran basamak

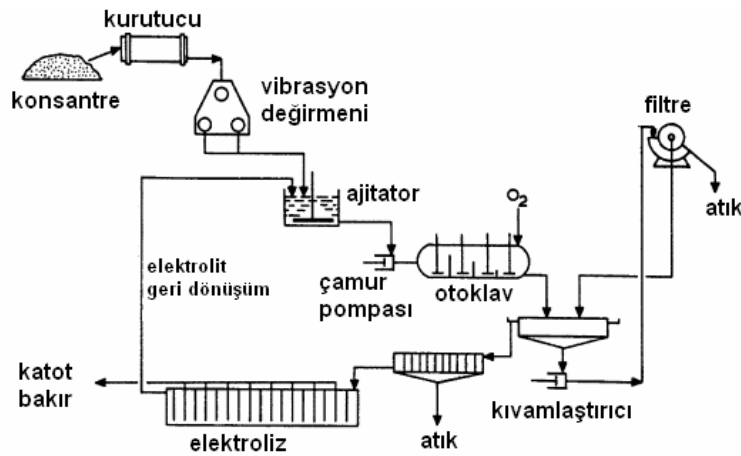
uçlarında reaksiyon hızı daha fazladır. Bunun da nedenlerinin, partiküllerdeki depolanan enerji ile amorf-polimorf dönüşümler olduğu ifade edilmiştir [21, 22].

3.4. Mekanik Aktivasyonun Metalurji Sektöründe Kullanımı

Reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi, çözünürlük miktar ve hızının artırılması, suda kolay çözünebilir maddelerin oluşturulması, daha basit ve daha ekonomik reaktör gerekliliği ve daha kısa reaksiyon süreleri, mekanik aktivasyonun avantajlarından bazılarıdır. Birçok avantaj sunan mekanik aktivasyonun endüstriyel alandaki uygulamalarının bazıları aşağıda kısaca anlatılmaktadır.

a) LURGI-MITTERBERG Prosesi

Kalkopirit (CuFeS_2) konsantresinin liç işlemi, endüstriyel skalada “Lurgi-Mitterberg” prosesinde test edilmiştir (Şekil 3.6). Kalkopirit, liç reaktiflerine karşı oldukça refrakterik özelliğe sahiptir. Yüksek basınç ve sıcaklıklar altında bile bakır kazanımı yaklaşık % 20 ler seviyesindedir. Bu proste bakırın liç edilebilirliği, titreşimli bir değirmen vasıtasıyla mekanik aktive edilerek artırılmıştır. Kalkopirit konsantresinden bu yöntemle % 96 civarında bir verimle bakır kazanımı sağlanmıştır. 70 li yıllarda kullanımda olan bu prostesten yüksek operasyon maliyetleri ve yüksek enerji tüketimi nedeniyle vazgeçilmiştir [16-18].



Şekil 3.6. Lurgi-Mitterberg Prosesinin Akım Şeması [16-18]

b) ACTIVOX™ Prosesi

Activox prosesi, son yıllarda Avustralya'da sülfürlü cevher konsantrelerinin kavrulması ön işlemine alternatif olarak geliştirilmiştir. Bu proses, ultra-ince öğütme ve öğütme sırasında basınçlı oksidasyon, olmak üzere iki operasyon ünitesi içermektedir. Mekanik aktivasyon genelde ilk kademe gerçekleşir. İlk kademedен gelen seyreltilmiş çamur, basınçlı oksidasyon işleminin gerçekleştiği otoklav kademesine geçer.

Activox prosesi, pentlandit konsantresinden nikelin liç edilebilirliğini artırmada kullanılan bir metottur. Halen Batı Avustralya'da kullanılmaktadır. Proses ayrıca öğütülmüş sülfürlü minerallerde hapsolmuş altının serbest hale geçmesini sağlamada da kullanılmaktadır [16-18].

c) IRIGETMET Prosesi

Altın içeren bazı sülfürlü minerallerin siyanürle liçi üzerine mekanik aktivasyonun etkisi üzerine yoğun çalışmalar, eski Sovyetler Birliği'nde IRIGETMET prosesinde denenmiştir. Mekanik aktivasyon sonrasında siyanürleştirme süresinin azaldığı bulunmuştur. Öğütme işlemi önemlidir. Çünkü artan sürede NaCN tüketimi de artmaktadır. Mekanik aktivasyon işlemi ile altın kazanımı % 11 civarında artmış, siyanürleştirme prosesi kısalmış, NaCN tüketiminde ise artma gözlenmemiştir [16-18].

d) SUNSHINE Prosesi

1984 yılında Sunshine Mining & Refining Company isimli şirket, antimuan, bakır ve gümüş içeren sülfürlü kompleks cevherlerin hidrometalurjik işlemine yeni bir yaklaşım ortaya koymuşlardır. Bu çalışma, nitrik asit uygulamalı sülfürik asit oksijen basınç liçine dayanmaktadır. Bu işlem, tetrahidratın alkali liçinden sonra oluşan katı atıktan gümüş ve bakır kazanımına izin vermektedir [16-18].

e) METPROTECH Prosesi

Birçok altın yatağı, çok ince öğütme işlemine karşı dirençlidir. Bu proseste ise öğütme işlemi yapılacak besleme çamuruna siyanür ilavesi yapılmakta ve altının siyanürleştirilmesi değirmen içinde gerçekleştirilmektedir. Bu mekanokimyasal liç işlemi, altının bir kısmının doğrudan değirmende kazanılmasını sağlamaktadır. Bu faktör de siyanürle yapılan kimyasal liç işlemiyle altın kazanım maliyetinde önemli avantaj sağlamaktadır. METPROTECH prosesinin ilk endüstriyel uygulaması 1988 yılında yapılmış, 1988-1998 yılları arasında Güney Afrika, Avustralya ve Yeni Zelanda'da hizmete girmiştir [16-18].

1992 yılında Berlin Teknik Üniversitesi ile Slovakya Bilimler Akademisi ortaklaşa olarak yeni bir metodu test etmişlerdir. Bu yeni proses (MELT-Mechanochemical Leaching of Tetrahedrite) Slovakya'da yarı endüstriyel skaladaki atritörlerde denenmiştir [16-18].

BÖLÜM 4. TERMAL ANALİZ UYGULAMALARI

4.1. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analizin esası, sıcaklık değişmesine karşı bir katı maddenin fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar sonucunda özelliklerindeki değişimlerin ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Sıcaklığa bağlı değişkenin ne olduğuna (enerji, ağırlık, boyut, vs) bakılmaksızın ölçüm yapılır [57]. Bütün termal analiz yöntemlerinin çıktısını etkileyen iki değişken atmosfer ve termal değişimdir. Yapılacak işleme bağlı olarak, bütün termal analiz cihazlarında inert veya reaktif ortam, alçak veya yüksek basınç sağlanmalıdır [56].

Bilinen en yaygın üç termal analiz yöntemi, diferansiyel tarama kalorimetrisi, (DSC), diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik (TGA) analizdir.

DSC veya DTA termogramlarında egzotermik pikler genellikle kimyasal reaksiyonlara, polimerleşme veya kristallenme işlemleri ile endotermik pikler ise faz değişimleri, dehidrasyon, indirgenme ve bozunmalarla ilgilidir.

Termal analiz yöntemleri, maddelerin yapı analizlerinde, saflıklarının kontrolünde, periyodik cetvelde bir periyotta veya grupta kafes enerjilerindeki eğilimlerin belirlenmesinde, özellikle kil, seramik, cam ve diğer dolgu maddelerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Termal analiz çalışmaları mineral ve cevherlerin yanı sıra diğer pek çok uygulaması da bulunmaktadır. Özellikle faz dönüşümlerinin termal analizi DTA ve DSC gibi tekniklerle XRD yardımıyla yapılabilmektedir. XRD fazları ve faz dönüşümünü ortaya koyarken termal analizde hangi sıcaklıkta ve ne kadar enerjiyle oluştuğunu söylemektedir.

4.1.1. Termogravimetrik analiz

Bir maddenin değişik şartlarda kütlesini koruyabilme kabiliyetini (termal stabilite) incelemek için "Termobalans" uygun bir teknik olmaktadır [44,45]. Termogravimetrimin esası, bir maddede sıcaklık tesiri ile vuku bulan bir veya birkaç gazın dışarıya çıkması veya bağlanması ile yani ağırlık kayıpları veya artışları ile kendini gösteren bir veya birkaç reaksiyonun, ısıtılan numunenin özel bir terazide sürekli olarak tartılması yardımı ile incelenmesidir. Bu gibi cihazlara da Termobalans denilmektedir [58,59]. Kısaca, termogravimetrik analiz (TG), numunenin kütlesindeki değişmeyi sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir.

TG eğrisiyle bir numunedeki bileşenleri tanımak çok zordur. Buna rağmen kantitatif analiz amacı ile yapılacak termal analiz metotları içinde en uygun olanı termogravimetridir. Ölçülmüş ağırlık değişimlerinin sayısal değerleri, reaksiyonların stokiometrik ilgilerini açıklar ve kesin hesaplamalar yapılabilir [60]. Termogravimetrik analiz için olağan sıcaklık alanı 1200° C'ye kadardır. Örnek ağırlıkları 1-300 mg. arasında, ağırlık değişimi duyarlılığı ise birkaç mikrogram mertebesinde olmalıdır [43].

4.1.2. 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 termoelektrik akımın değerlendirilmesi sonucu T ve ΔT arasında çizilen grafiğe dayanır [57]. Dinamik bir metot olan DTA' in sonuçları, minerallerin belirlenmesi ve özelliklerinin tespiti için uygulanan fiziksel bir metottan daha çok deneysel şartlara bağlıdır [41,46].

DTA sonuçlarının çok önemli bir özelliği pik sıcaklığıdır ki bu sıcaklık çok kesin bir şekilde ölçülebilir. Bu yüzden pik sıcaklığı DTA'in en karakteristik özelliği olarak bilinmektedir [46]. Fakat bir reaksiyonun başlangıcı olan ilk sıcaklık da gerçekten önemlidir. Çünkü termodinamik olarak bu daha doğru bir noktadır. Hâlbuki bu

sıcaklık çok doğru olarak ölçülemeyebilir [47]. Pik sıcaklığı, numune kabının yapısı, termokupl. bölgesi, ısıtma hızı, paketlenme yoğunluğu ve maddenin miktarı gibi numuneler ve aparatlarla ilgili bir, çok faktöre bağlıdır [46]. DTA çalışma sıcaklık aralığı oldukça geniştir. Hücreler, sıvı azot sıcaklığından (-190 °C)-1600 °C sıcaklığa geçişlere izin verecek özellikte olmaktadır. Tipik örnek miktarları 0,1-100 mg. arasında değişmekte, daha az miktarlar ise örnek içindeki termal yükselmeleri düşürme gayesiyle tavsiye edilmektedir. Yaklaşık 0,002 °C ye kadar termal duyarlılık söz konusudur [43].

DTA yöntemi ile genelde katı ve sıvı bir numunenin ısıtılması ve yahut soğutulması esnasında enerjideki bir değişmeyi içeren prosesler ile tüm reaksiyonlar incelenebilir.

DTA ve DSC ile entalpideki değişimlerin belirlenebilmesi yönünde çalışmalar da gerçekleştirilmektedir [48]. Çeşitli mineral ve kayalar hakkında DTA yöntemi kullanılarak aşağıdaki prosesler incelenebilmektedir [41, 45-46].

1) Isıtma süresince endotermik reaksiyonların oluştuğu prosesler :

- a) Dehidrasyon
- b) Dehidroksilasyon
- c) Dekompozisyon
- d) Transformasyon
- e) Manyetik değişim
- f) Sinterleme ve ergime
- g) Minerallerin buharlaştırılması ve yoğunlaştırılması.

2) Ekzotermik reaksiyonların oluştuğu prosesler :

- a) Oksidasyon
- b) Amorf halden kristal yapı oluşumu.

Tabiatta mevcut olan binlerce mineralin %80'den fazlası en azından bu termal etkilerin birine sahiptir. Bu ise DTA' in bu mineralleri belirlemek için kullanılabileceği manasına gelmektedir [49-50, 58]. Diğer taraftan, çeşitli termoanalitik metotların kullanıldığı katı yakıtların termal dekompozisyonunun incelenmesinde de en çok kullanılan TG ve DTA olmaktadır [65].

DTA diyagramlarında sıcaklık, sıcaklık farkı (ΔT) ve pik alanları ölçülebilmektedir. Bunlar fırın atmosferi, numune krozesinin ve termokuppların düzeni ve çeşidi, numunenin paketlenme yoğunluğu ve tane büyüklüğü, inert malzemenin çeşidi, ısıtma hızı, numunenin miktarı vb. faktörlerden etkilenebilecektir [41,49-50]. Bu faktörlerden ısıtma hızının etkisini görmek için siderit ile ilgili yapılan birçok çalışmada, kullanılan farklı ısıtma hızlarından dolayı piklerin sayısı ve pik sıcaklıkları farklı çıkmaktadır. Yavaş ısıtma durumunda sadece kuvvetli ekzotermik pik görülürken (demirin oksidasyonu), ısıtma hızlarının artmasıyla pik sıcaklıklarında da artış gözükmemekte, farklı bir ısıtma hızında dekompozisyondan ileri gelen endotermik bir pik daha gözükmemektedir. Fakat daha fazla dikkati çeken olay, pik sıcaklıklarının gaz ürünler veren mineralin miktarına bağlı olmasıdır. Gaz ürünlerin çıkışı dehidratasyon veya dehidroksilasyon (gaz ürün H_2O) ve dekompozisyon (örneğin karbonatlar için gaz ürün CO_2) sonunda olmaktadır [41].

4.1.2.1. DTA ile minerallerin belirlenmesi

Minerallerin belirlenmesi ve değerlendirilmesi amacı için iki çok önemli özellik olan pik sıcaklığı ve pik yüksekliği (ΔT) oldukça yüksek standardize edilmiş analiz şartlarında elde edilmesi gerekmektedir [66]. DTA analizinde 1. adım, pik sıcaklığı bilinen çeşitli, minerallerin belirgin özelliklerini gösteren kimlik diyagramları ile, bilinmeyen bir mineralin datasını karşılaştırmak olacaktır. Bu diyagramlardaki her iki parametre de 100 mg ağırlığındaki mineralden elde edilmişlerdir. Eğer çalışılan numune herhangi bir mineralin (örneğin minerallerin bir karışımında) 100 mg'dan daha az içerir ise bir zorluk ortaya çıkar ki, buda aynı mineral için standart diyagramlarda verilen ΔT ve pik sıcaklıkları değerlerinden farklı olacak olmasıdır.

Muhtelif verinin sebep olabileceği diğer zorluk yapısal hatalar nedeniyledir. Düşük sıcaklıklarda oluşmuş çeşitli kristal ya da fiziksel hatalar içeren mineraller, anahtar (kimlik) diyagramlarda bir noktadan bir çizgiye kadar değişiklik göstermektedir[41].

4.1.3. Derivatografik termogravimetrik analiz (DTG)

Termoanalitik metotlarla (TG ve DTA) ölçme yapılırken termik dekompozisyon esnasındaki kinetik olayların aynı anda meydana gelmesi, ölçme hataları meydana getirebilmektedir [61]. TG eğrisi ile bir numunedeki bileşenleri tanımak çok zordur. Ancak DTA ve TG'in beraber uygulanmaları halinde daha yararlı sonuçlar alınmaktadır. Buna rağmen, bu metotla 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 [45, 62].

Derivatografı 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 kaydediciden ibarettir. Çalışılan miktar 10 mg-10 g arasındadır. Fırın atmosferik basınçta olduğunda yalnızca N₂, O₂, CO₂, Ar gazı kullanılabilir [44].

4.1.3.1. Bir derivativ aletin çalışma prensibi

Bir mıknatıs ve indüksiyon bobini içeren çok basit bir aletten oluşmaktadır. Mıknatıs bir çubuk bir terazinin koluna asılıdır ve bunun her iki kutbu da çok geniş bir dönme miktarına sahip iki bobin ile çevrelenmiştir. Terazi hareket etmediği sürece voltaj bobinlerde elektrik akımı meydana getirmez. Bir ağırlık değişimi vuku bulunduğu zaman magnet hareket eder ve ağırlık değişimi ile orantılı olarak voltaj bobinde bir elektrik akımı meydana getirir. Böylece hareketlilikle onun oranı arasında derivativ bir ilgi olur. Bobinin sonuna birleştirilmiş galvanometre ağırlık değişim oranını

(DTG) kaydederken, terazinin ağırlık değişimini ölçüp kaydettiğini görmek kolaylaşır. Aynı zamanda derivatograf bir DTA aleti olarak da işler. Örnek ve referans maddesi özel şekilli platin potaya konur ve termokupllarla birleştirilmiş sayıcı, potanın altodaki girişe yerleştirilir. Termokupl devresindeki bir galvanometre, referans maddesi ve örnek arasındaki sıcaklık farkım (ΔT) ölçerken, örneğe birleştirilmiş başka termokupl ise örneğin sıcaklığını gösterir. Kantitatif tayin TG, kalitatif değerlendirme ise DTG eğrisi üzerinden yapılır. Fakat DTG eğrisi yardımıyla daha yüksek bir doğruluğa ulaşılabilir. DTG, ağırlık değişimi sırasında meydana gelen dönüşümleri ve onların karakteristik sıcaklıklarını, özellikle dönüşümlerin başlangıç ve bitişini DTA eğrisinden daha kesin bir şekilde gösterir [51].

4.1.4. Diferansiyel tarama kalorimetresi

Diferansiyel taramalı kalorimetri, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanabilir. Diferansiyel taramalı kalorimetri ile diferansiyel termal analiz arasındaki fark; birincisinin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem olması, diğerinin ise sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır. Her iki yöntemde kullanılan sıcaklık programları birbirine benzerdir. Diferansiyel taramalı kalorimetri, termal yöntemler içinde günümüzde en fazla kullanılanıdır.

DSC tekniğinde kontrollü ısıtılan veya soğutulan bir ortamda belirli bir sıcaklık rejimine tabi tutulan referans malzeme ile numune arasındaki sifıra yakın sıcaklık farkını sağlayacak enerji ölçülür. İki tip DSC tekniği bulunmaktadır:

- a)Güç kompanzasyonlu DSC
- b)Isı akışlı DSC

Isı akışlı DSC' de referans ile numune aynı potacıkta bulunur ve iyi bir termal kontak halindedirler. Isı akışlı DSC, DTA'nın modifiye edilmiş halidir. DSC' de enerji farkı

(ΔH) sıcaklık veya zamana bağılı olarak çizilir ve DSC eğrileri elde edilir. Isı akışlı DSC' de ise çizim şekli DTA' daki gibidir.

DSC tekniği camları kristalizasyon sıcaklıklarının belirlenmesinde, faz dönüşümlerinde, prosese ait entalpinin belirlenmesinde vb. kullanılabilir [77].

4.1.5. Simültane metotların gelişmesi

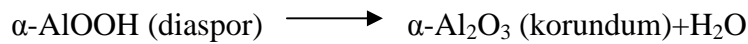
Çoğu durumlarda tek bir termal analiz metodunun kullanımı, verilen sistem hakkında yeterli bilgiyi sağlayamaz. Bazen analitik metotlar gibi yardımcı ve tamamlayıcı bilgileri verecek diğer termal analiz metotları gerekebilir. Örneğin tüm DTA ve DSC verileri termogravimetri tarafından tamamlanır [63]. Eğer çıkan ürünler gaz halinde ise, çıkan gazı analiz metodu (EGA) problemin çözümünde çok iyi kalitatif ve uygun kantitatif sonuçlar vermesi nedeni ile çok etkili bir metottur [64]. Aynı şekilde Termogravimetri (TG) eğrisi mevcut bileşenleri yalnız başına göstermeyebilir. Numunenin TG eğrisi yanında aynı zamanda derivatif termogravimetri (DTG) eğrisi de kaydedilirse içerik daha açık hale gelir. DTG piki farklı mineral bileşenlerinin karakteristik tek sıcaklık değerlerini TG eğrisinden daha kesin bir şekilde gösterir. DTA eğrisi bize biraz daha ilave önemli bilgiler sunar. Fakat örnekteki sülfür(VI) oksit yahut karbondioksit çıkıp çıkmadığını belirlemek için gaz analiz metotlarından biri olan EGA (evolved gas analysis) metodunun kullanımı sonuçları daha kesin bir hale getirebilmektedir. Özellikle karbonat, sülfat, pirit ve organik maddeler içeren çeşitli mineral ve kayaçların belirlenebilmesi için TG, DTA ve EGA metotlarının birlikte kullanımı büyük avantaj ve kolaylıklar sağlamaktadır [52-53].

4.1.6. Termal analiz ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar

Yapılan termal çalışmalarda alüminyum hidroksitlerin Al_2O_3 'e termal dönüşümü incelenmiş olup, bunlardan birinde hidrarjiitin (gibsitin) iki farklı rota izleyerek aşağıdaki şekilde termal dönüşüme uğradığı tespit edilirken, diğerinde ise dört farklı yolu izleyerek $\alpha-Al_2O_3$ 'e dönüştüğü belirlenmiştir [54-55].

Laskou ve arkadaşları tarafından Yunanistandaki Atalandi bölgesinin gibsitik, böhmitik ve diasporitik boksitleri üzerinde yapılan bir çalışmada termal analiz yöntemleri kullanılarak (TG/DTG, DTA, X-ray) 20 ila 1250°C sıcaklık aralığında çalışmalar yapılmış, cevherin mineralojik bileşimi ve kararlı fazların durumu araştırılmıştır [75].

J. Garcia ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise mavi ve beyaz renkli olmak üzere 2 farklı İspanyol disporu üzerinde çalışmalar yapılmış olup, analizler XRD, TG-DTA ve SEM uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Burada iki adımda diasporun dehidroksilasyonunun gerçekleştiği ve birinci adımda;



reaksiyonunun yaklaşık 500°C'de gerçekleştiği ve ikinci adım ise belirli bir bölgede tetrahedral yapıdaki Al₂O₃ içerisindeki Al un $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ içinde oktahedral yapıya dönüştüğü ve kafes yapılarının değiştiği saptanmıştır [76].

Komeva ve arkadaşları gibsitik, böhmitik ve diasporitik boksitlerin ısıtılmaları esnasında meydana gelen bütün termal değişimleri TG, DTG ve DTA analizi, X-ışını ve IR spektroskopisi tekniklerinin uygulanması ile incelemiş, özellikle gibsitik ve diasporitik boksitlerin öğütülme şekillerinin (havada veya suda) ve sürelerinin TG, DTG ve DTA eğrileri üzerine etkilerini de belirlemişlerdir [68].

Çeşitli mineral, toprak ve kayalardaki karbonat, sülfat, pirit ve organik maddelerin simültane TG, DTG, DTA ve EGA metotlarının birlikte kullanımı ile belirlenmesi çalışmaları Paulik tarafından gerçekleştirilmiştir [52, 67]. Saf gibsit, böhmit ve kaolin ve bunların bir veya birkaçını veya tümünü içeren beş ayrı boksit cevherinin TG, DTG, DTA metotları ve kalorimetri çalışmaları ile termal analizi yapılmış, ayrıca sonuçlar X-ışınlan analiz sonuçları ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir [69]. İzotermal ve dinamik şartlar altında boksitte bulunan demir oksidin hidrojen ile indirgenmesi ve boksitin dehidratasyonu incelenmiştir. Dehidratasyonun 3 adımda gerçekleştiği, 1. adımda 580 °K civarında suyun %80 inin, 690-850 °K deki 2. Adımda suyun %15 inin ayrıldığı, kalan %5'lik su yüzdesinin tamamen bünyeden

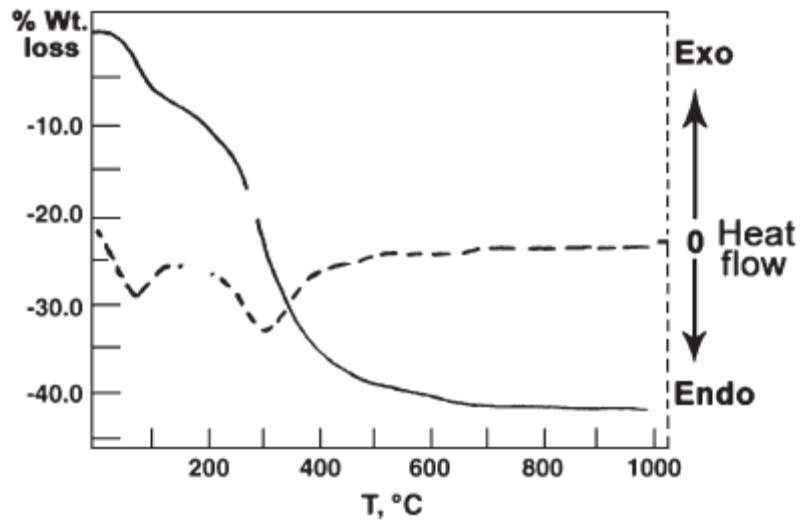
ayrılmasının sürekli ve çok yavaş olarak ancak 1470 °K gibi yüksek sıcaklık istediği, bu sıcaklıkta dehidratasyona uğrayan numunelerin yüzey alanının ise çok azaldığı gözlenmiştir. Demir oksitlerin indirgenme oranının daha çok dehidratasyon prosesinin sıcaklığına bağlı olduğu ve sıcaklığın artışı ile azaldığı tespit edilmiştir [70]. Gerek piritik, gerekse sideritik boksitlerin termogravimetrik analizinin yapıldığı çalışmada aynı zamanda DTA, DTG, X-ışınları ve gaz titrimetri metotları ile de numuneler incelenmiş, elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak ayrıca irdelenmiştir. Karbonatlar ve sülfür bileşenlerini içeren boksitlerin analizi için özellikle gaz titrimetri metodu ile birleştirilmiş TG'in uygun olduğu, kompleks bileşenler içeren boksitin içeriğinin belirlenebilmesi için X-ışınları analizinin de ek olarak uygulanması gerektiği belirtilmektedir [71].

Değişik ülkelere ait gibsitik, böhmitik ve diasporitik boksitlerin TG, DTG, DTA, DSC ve tennosonimetri metotları ile termal analizi yapılmış olup, her bir boksitin endotermik reaksiyonların pik sıcaklık aralıkları, boksitlerin aktif hale geldikleri sıcaklık aralıkları, belirli sıcaklığa kadarki ağırlık kayıpları tablo halinde verilmiş ve analizlerden elde edilen eğrilerde gösterilmiştir [72]. Jammu (Hindistan) boksitlerinde (kaolinit, böhmit ve diasporit) 950-1900 °C arasındaki değişik sıcaklıklarda meydana gelen termal reaksiyonlar X-ray toz difraksiyonu metodu ile incelenmiş, 1200-1400 °C lerde müllitin oluştuğu, daha sonra müllitin 1900 °C'ler civarında camsı faza dönüştüğü, 950°C'den itibaren de yapıdaki Al_2O_3 ün tamamının $\alpha-Al_2O_3$ şeklinde olduğu gözlenmiştir [73].

Hindistan'ın Salal bölgesi boksitleri üzerinde yapılan kimyasal, dehidratasyon, diferansiyel termal ve X-ışınları analiz çalışmaları sonucu elde edilen eğrilerin değerlendirilmesi sonucu boksitin kaolin, böhmit, diasporit, dikit ve biraz da serbest silis içerdiği tespit edilmiştir [74].

Bor İçerikli Kordierit $Mg_2 B_2 Al_2 Si_5 O_{18}$ ile Esmat ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ağırlıkça %30-%70 oranında borasilikat camı ilavesiyle kaordierit bazlı cam seramiklerin yoğunlaşma davranışının iyileştirilebildiği saptanmıştır. Seramik malzemelere bor ilavesi yoğunlaşmayı teşvik edici ve α -kordierite formunun kristalizasyonunu hızlandırıcı rol oynar [78].

Şekil 4.1’de elde edilen $Mg_2B_2Al_2Si_5O_{18}$ yapısındaki borlu bileşikten alınan Termogravimetri (TG) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) aşağıdaki gibidir. Isıtma hızı $10^\circ C/dakika$ dır. Numune miktarı 5 mg’dir.



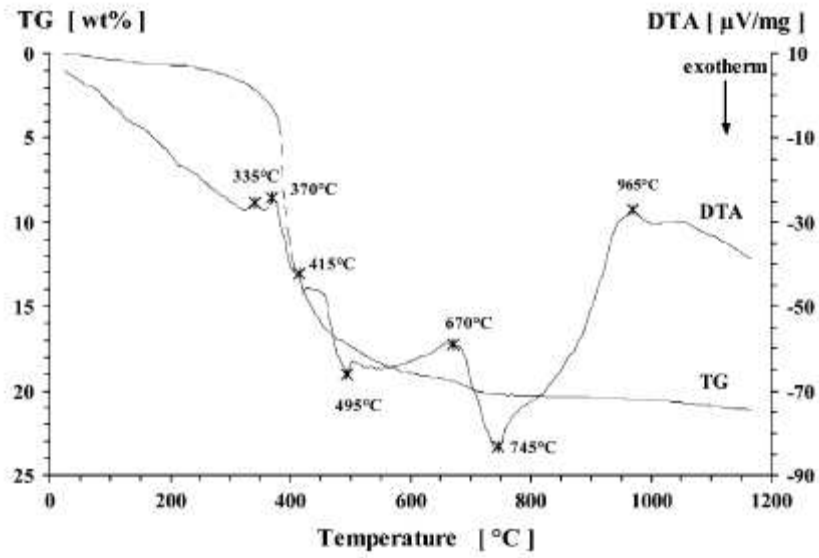
Şekil 4.1. ($Mg_2B_2Al_2Si_5O_{18}$) Mineralinin TG ve DTA Eğrileri [79].

Bu şekle bakıldığında, ilk ağırlık kaybının jelin bünyedeki fiziksel suyu, alkolü ve diğer organiklerin $120^\circ C$ 'ye kadar kaybetmeye devam ettiği endotermik bir olaya karşılık geldiği açıktır. İkinci ağırlık kaybı $275-435^\circ C$ arasında keskin bir endotermik pik vererek gerçekleşen organik bileşenlerin dekompozisyonuna karşılık gelmektedir. Adım adım gerçekleşen ağırlık kaybı jelin içindeki kalmış olması muhtemel organik bileşenlerin pirolizi ve kalsinasyon kurutma prosesinin sonunda buharlaşmamış olmasıyla ilişkilendirilebilir. Daha ilerideki ağırlık kaybı mevcut kondensasyona (birleşmeye) atfedilebilir. $650^\circ C$ 'den sonra ağırlık sabittir dolayısıyla DTA eğrileri düz bir çizgi sergilerler [79].

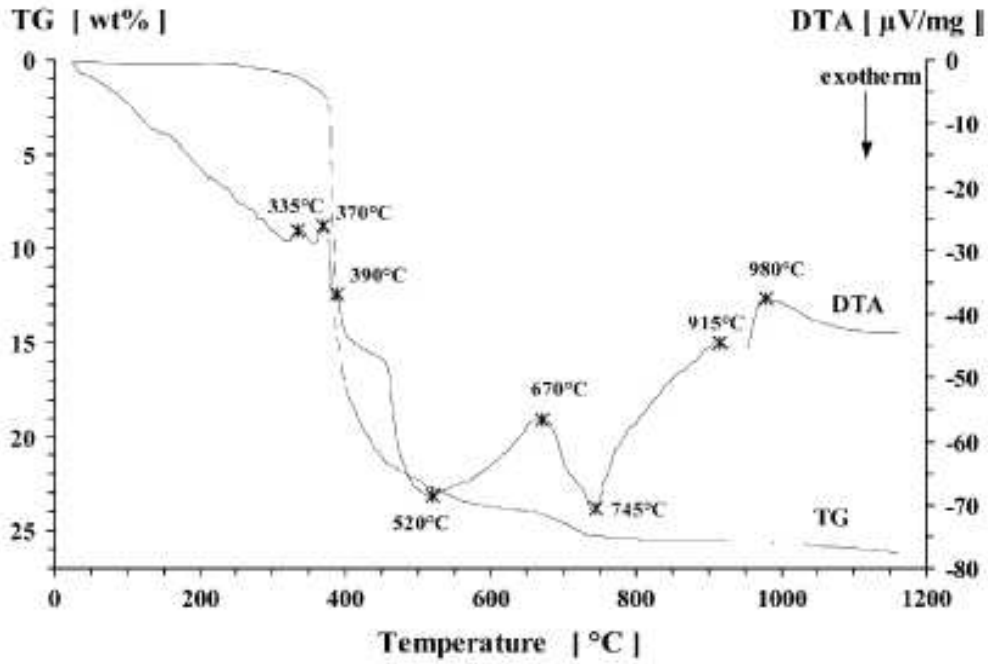
Bor ihtiva eden kolemanit üzerine yapılan bir başka çalışmada ise Kolemanitin termal analizi ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) alınmıştır. Bor ihtiva eden minerallerden biri olan Kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) rezervlerinin en büyük kısmı Türkiye’de bulunmaktadır [78]. Kolemanit bünyesinde; kil mineralleri, kristobalit (veya kuvarz) kalsit ve sülfat bulundurmaktadır. İçerisindeki borat yüzdesi %28 ila % 42 arasında değişmektedir.

Günümüzde bor, ve özelliklede kolemanit, endüstride cam, seramik ve deterjan gibi farklı alanlarda geniş kullanım alanına sahiptir. Kolemanit, 5 mol kristal su içeren en önemli kalsiyum içerikli ticari borat mineralidir.

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de iki farklı işlenmemiş kolemanit numunelerinin termal analizi görülmektedir. Bunlar sırasıyla “ticari kolemanit” ve “öğütülmemiş kolemanit”’e ait analizlerdir. Çalışmalar Netzsch STA 501 Tipi termogravimetrik analizör içeren termal analiz cihazıyla gerçekleştirilmiştir [78].



Şekil 4.2 Ticari Kolemanite Ait DTA-TG Analizleri[78].

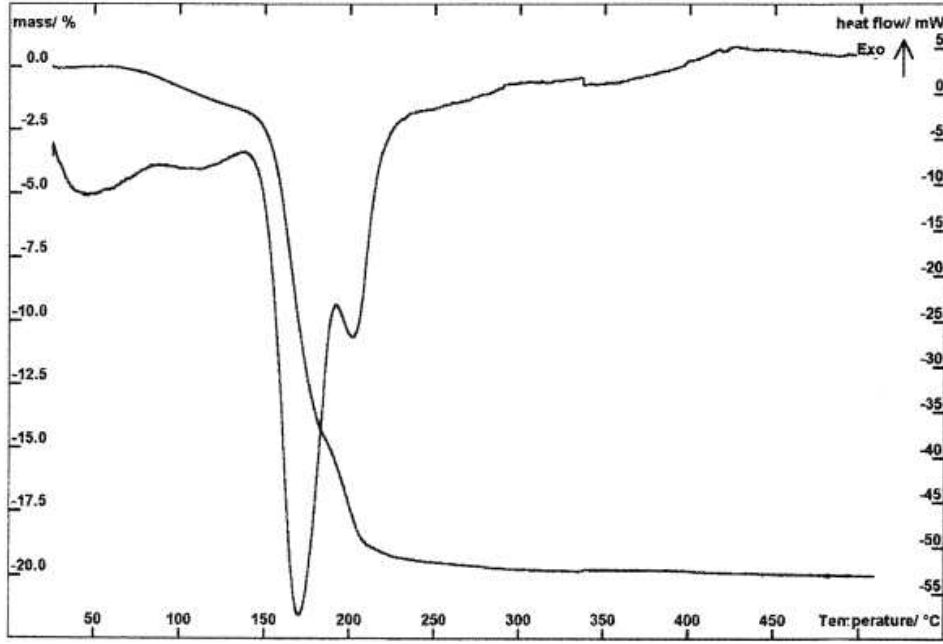


Şekil 4.3. Öğütülmemiş Kolemanit'e Ait DTA-TG Analizleri [78].

İşlenmemiş malzemelerin DTA-TG termal analizlerine dayanarak (Şekil 4.1, Şekil 4.2); 300 ila 460°C'ler arasında görülen endotermik reaksiyonlardan Kolemanitin kristal suyunu kaybettiği belirlenmiştir. Her iki malzemedeki de kalomantinin dehidratasyonu 335 ve 370°C'de gerçekleşmiştir.

Elbeyli ve arkadaşlarının Boragibsiyum ($\text{Ca}_2[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) için yaptıkları bir diğer çalışmada ise, Boragibsiyum'un DTA VE DTG termal analiz eğrileri alınmıştır. Başlıca gibsiyum, B_2O_3 ve bazı empüriteler ihtiva etmektedir. Bor ihtiva etmesi yönüyle önem taşıyan bir malzemedir ancak toprak ve su kirliliğine yol açtığı bilinmektedir [80].

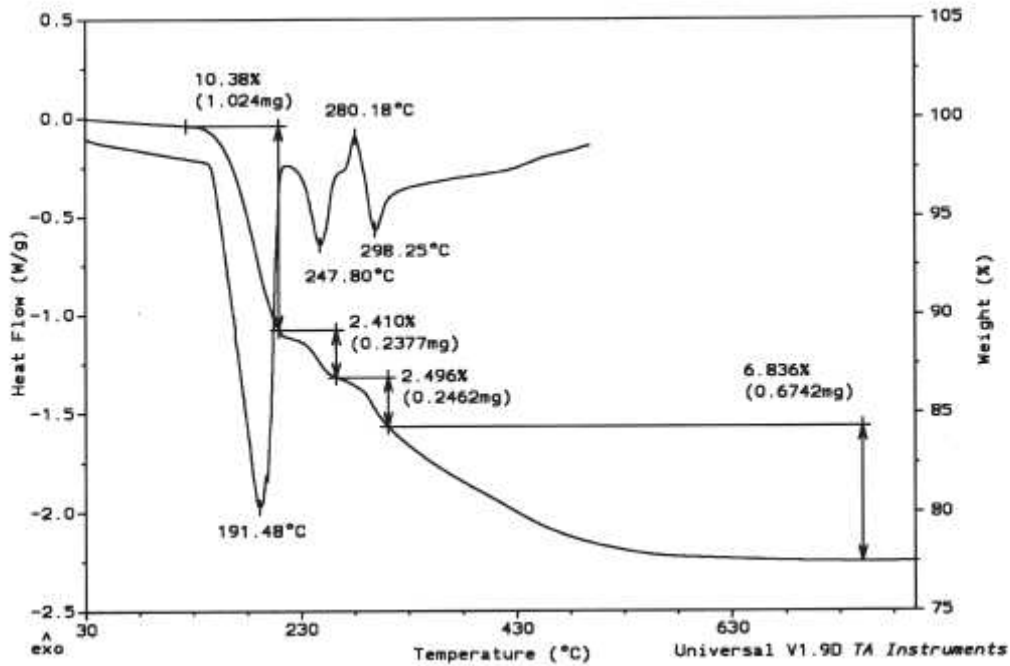
Şekil 4.4 de Boragibsiyum için DTA VE DTG için termal analiz eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.4. Boragibsiyum'a Ait DTA-DTG Eğrileri [80].

DTA eğrisinde 170 ve 200°C'ler de gerçekleşmiş belli başlı iki tane endotermik pik mevcuttur. TGA eğrisinde ise birkaç adım boyunca kütle kaybının olduğu görülmektedir. İlk kütle kaybı, numunedeki nemle ilişkilidir ve 70 ve 140°C arasında başlangıç kütlelerinde %1,6 kayıpla oluşum bulmuştur. İkincil kütle kaybı ise 140 ve 190°C arasında %13,5 kütle kaybında su hidratasyonu ile gerçekleşmiştir. Üçüncü aşama ise 190°C ile başlayıp, 220°C'de son bulmaktadır. Bu noktada da %4,5 kütle kaybına denk gelmektedir. 220°C'de elde edilen toplam kütle kaybı ise başlangıç kütlelerinin %20'sine işaret etmektedir [80].

Bermanec ve arkadaşları Tuzlat, $(\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2].3\text{H}_2\text{O})$ üzerinde çalışmışlardır. Tuzlat, Bosna- Herzigova bölgesinde bulunan bir çeşit pentaborattır. Tuzlatın Termal analizlerinde platin numune tutucu kullanılmış olup kullanılan numuneler 5 mg ağırlığındadır. Isıtma hızı ise 10 °C/dakikadır. Nitrojen gaz akış hızı TGA-DTA için 50 mL/dakika, DSC için 100 mL/dakikadır.

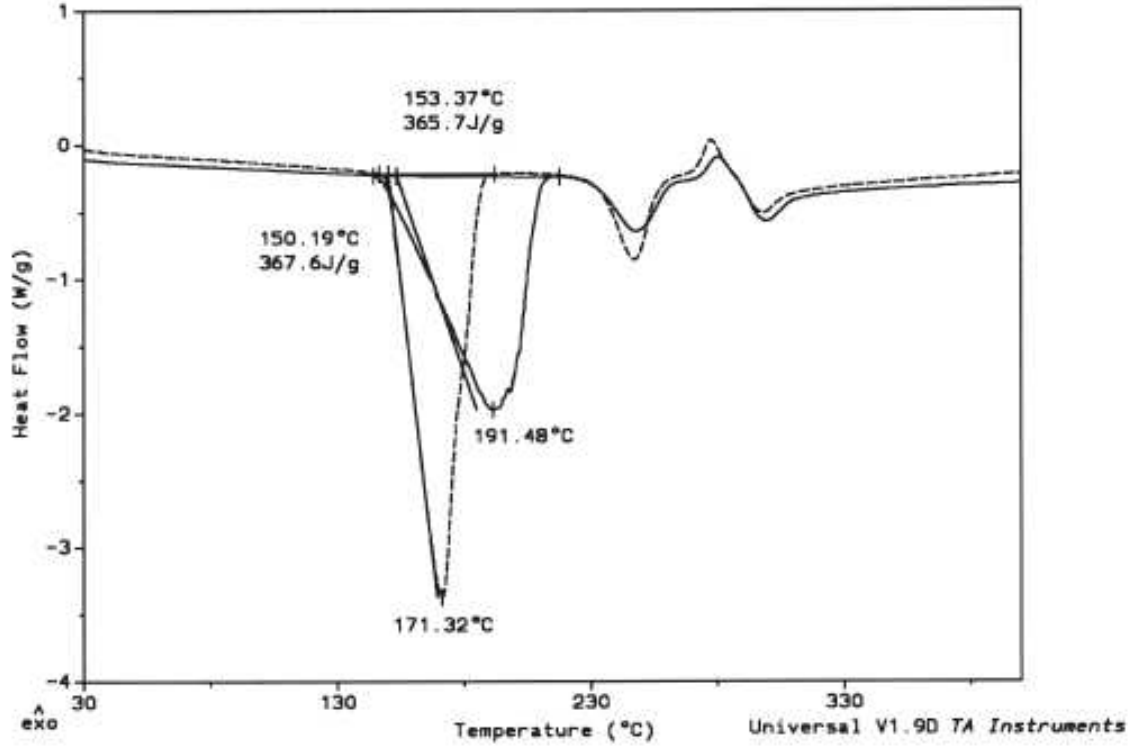


Şekil 4.5. Tuzlat Mineralinin DSC ve TGA Eğrileri [81].

Tuzlata ait DSC ve TGA eğrileri oda sıcaklığından 500°C'ye (DSC) ve oda sıcaklığından 900°C'ye (TGA) kadar alındı (Şekil 4.5). Uygulanan deneysel koşullar altında tuzlatın termal dekompozisyonunun çok aşamalı bir süreç içerdiği görülmektedir. DSC eğrisi 3 endotermik ve bir ekzotermik pik vermiştir. Buradan, oluşan ilk endotermik reaksiyonun 191°C'de, tuzlatın bünyesindeki 2 su molekülünü kaybetmesinden ötürü olduğu yorumunu yapabiliriz. Ekzotermik pik ise 280 °C'de oluşmuştur ve kristal yapının dekompozisyonunun bir sonucudur. 300 ile 600°C arasında gerçekleşen diğer endotermik pikleri ise muhtemelen dehidroksilasyon ve üçüncü su molekülünün dehidrasyonudur.

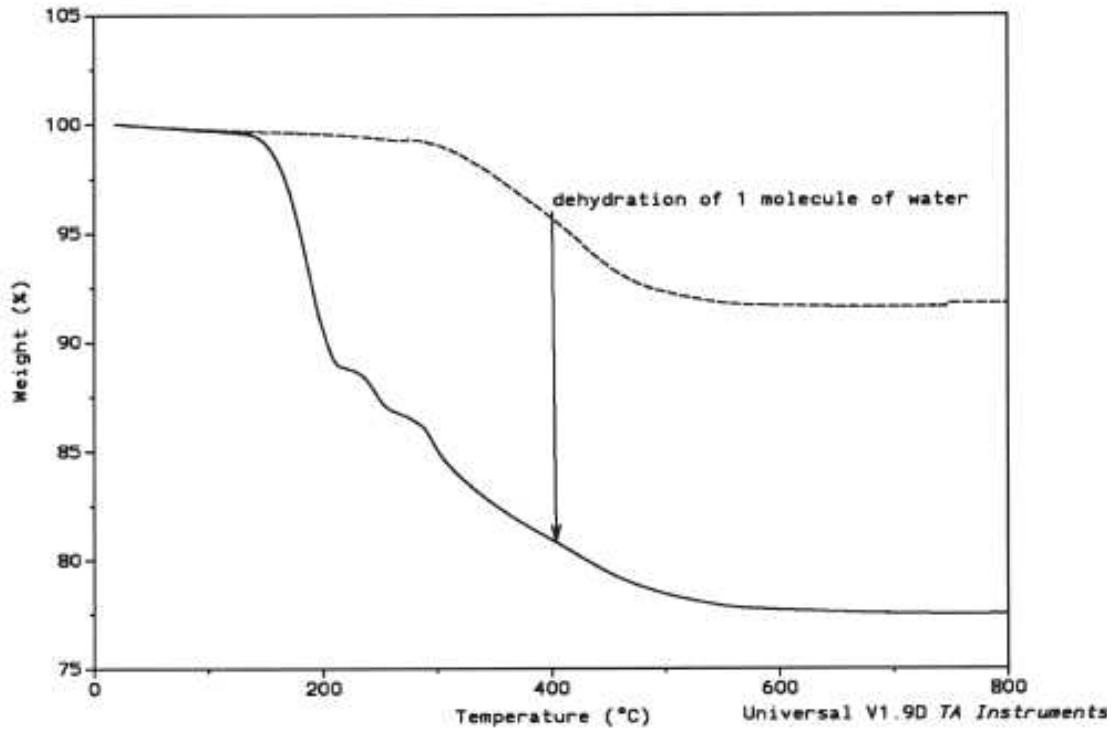
Şekil 4.6'daki diğer numune ise 200 °C'ye kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulmuştur ardından su ile dehidrate edilmiştir sonuç olarak oluşan su kaybını doğrulamak amaçlı 25- 500 °C sıcaklıkları arasında DSC termal analizi yapılmıştır. İki eğri arasındaki farklılık yeniden hidrate olmuş malzemenin, doğal malzemede olduğundan maddesel olarak daha fazla yapısal hata içermesinden kaynaklanmaktadır. Buna rağmen, su kaybının reaksiyonunun başladığı sıcaklık her iki durumda da aynıdır [81].

220-320°C sıcaklıkları arasında DSC eğrisini karakterize eden iki endotermik pik (247,8 ve 298,7°C'lerde) mevcuttur. Bu iki adımdaki kütle kaybını, OH⁻ iyonlarının yapıdan ayrılmasının tamamlanmadığına atfedilebilir.



Şekil 4.6. (Isıtılmamış) Doğal Tuzlat(—) ve 200°C'ye Isıtılmış Ardından Rehidrate Edilmiş Tuzlat(--)'a ait DSC Eğrilerinin Karşılaştırılması [81].

Bir diğer tuzlat numunesi ise 310°C'ye kadar ısıtılmış ve oda sıcaklığına soğutulmuştur daha sonra oda sıcaklığından 800°C arasında TGA analizi alınmıştır (Şekil 4.7). 300°C'den önce, ısıtılmış numunenin TGA eğrisi işlem görmemiş numunenin TGA eğrisini hızlıca takip etmeye başlar. Yaklaşık 380°C'de iki eğri arasındaki farklılık, önceki su kaybına yakın sabit bir değere ulaşır. Daha önceden ısıtılmış numunede ağırlık kaybı 300°C'ye gelemeden önce %6,4 mertebesindedir [81].



Şekil 4.7. Doğal Tuzlat (—) ve 310°C'ye ısıtıldıktan Sonraki Tuzlat(---)'a ait TGA eğrileri [81].

4.2. Termal Analiz ve Kinetik Çalışması

Termal analiz, yüz yıldan fazla süren bir tarihi sürece sahiptir. Bu uzun tarih süreci esnasında çeşitli teknikler bulunmuş ve termal analiz birçok alanda kullanım alanı bulmuştur. Günümüzde termal analizin kullanım alanları mineraller, inorganik maddeler, metaller, seramikler, elektronik malzemeler, polimerler, organik maddeler, gıda ve biyolojik organizmalar şeklinde sıralamak mümkündür [47].

Termal analiz metotlarını kullanarak termal reaksiyonların kinetiğini ve mekanizmasını incelemek üzere halen birçok çalışma yapılmaktadır. Özellikle termal dekompozisyon olaylarının kinetik araştırmalarında da termal analiz yöntemleri, özellikle TG-DTG teknikleri kullanılmaktadır. Kimyasal bileşiklerin termal dekompozisyonlarının kinetik mekanizmalarının incelenmesi ve aktivasyon enerjilerinin tespiti, izotermal veya izotermal olmayan TGA teknikleriyle [49] ya da tekrarlanan sıcaklık taraması yoluyla yapılabilir [48,49,25].

4.3. Reaksiyon Kinetiği

Reaksiyon kinetiğinin incelenmesinin temel nedenleri; reaksiyon mekanizması hakkında bilgi sahibi olmak ve kinetik parametrelerin değerlerini tespit etmektir. Bununla beraber henüz kinetik irdelenmesi yapılmamış benzer reaksiyonların da incelenmesinde faydalar sağlamaktadır.

Genel bir homojen reaksiyon,



şeklinde olup reaksiyon hızı, sabit sıcaklıkta A reaktantının konsantrasyonundaki azalma ya da B veya C ürününün konsantrasyonundaki artma göz önüne alınarak tespit edilmektedir. Genel reaksiyon hızı,

$$\text{Hız} = k \cdot f(\text{reaktan veya ürünlerin konsantrasyonu}) \quad (T \text{ sabit}) \quad (4.2)$$

Buradaki k, hız sabitidir ve sıcaklığa bağımlılığı Arrhenius denklemi ile gösterilmektedir.

$$k = A \cdot \exp(-E/RT) \quad (4.3)$$

Burada A üssel ya da frekans faktörü, T sıcaklık, R gaz sabiti ve E aktivasyon enerjisidir. Birden fazla sabit sıcaklıkta yapılan deneysel çalışmalar sonucunda bu değerler tespit edilebilir. Arrhenius eğrisi ise $\ln k$ (veya $\log k$) – $1/T$ grafiği olup bu grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi bulunabilir [26].

4.4. Heterojen Reaksiyonlar

Heterojen reaksiyonlarda başlangıçta en azından bir katı madde bulunmaktadır. Termal analiz deneylerinde genellikle lineer bir programa göre artan ya da azalan reaksiyon sıcaklığı söz konusudur. Bu nedenle homojen reaksiyonlara uygulanan hız

denklemleri, heterojen reaksiyonlara uygulanamaz. Bu durum, genel olarak izotermal olmayan kinetik olarak tarif edilmektedir.

Bir katı ısıtıldığı zaman meydana gelebilecek reaksiyonlardan biri dekompozisyon yani parçalanmadır. Bir katının dekompozisyonunun kinetiği ve mekanizması hakkındaki bilgiler hem teorik hem de pratik açıdan öneme sahiptir. Örnek bir heterojen reaksiyon,



şeklinde ve reaktan veya ürün konsantrasyonu homojen reaksiyonlardaki gibi önemli rol oynamazlar. Burada genellikle reaksiyon fraksiyonu (α) kullanılmaktadır.

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_t} \quad (4.5)$$

Burada;

m_0 = başlangıçtaki kütle

m = belirli bir süre sonundaki kütle

m_t = reaksiyon tamamlandığı andaki kütle

α değeri, reaksiyon stokiometrisine ilişkili olarak dikkatli şekilde tarif edilmelidir. Bir kinetik çalışması, sabit bir sıcaklıkta zamanın (t) fonksiyonu olarak ölçülmesini veya belirli bir ısıtma programına ($\beta=dT/dt$) göre artan sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesini içermektedir. İzotermal metot (t'ye karşı α) homojen reaksiyonların kinetiğine benzer şekilde konsantrasyonun geleneksel eğrisi yani değişimi ile ilişkilidir. Buna karşın dinamik metot, yani T'ye karşı α 'nın ölçülmesi, termal analizin temelini oluşturmaktadır [26].

4.5. Dönüşüm Fonksiyonları

Hem izotermal hem de dinamik sonuçların kinetik analizi, deneysel olarak elde edilen α -t ve α -T değerleriyle ilgili çalışmaları içermektedir. Katı hal reaksiyonlarında kimyasal reaksiyon kademeleri hakkında bilgi elde etmek çok zor olabilir ve bu durumda kinetik çalışmalar, en uygun hız denklemlerini ya da kinetik

modelleri tanımlamada yetersiz kalabilir. Bu modellerden çıkarılan ifadelerin hepsi sabit sıcaklık için integral formda,

$$g(\alpha) = k(t - t_0) \quad (4.6)$$

veya diferansiyel formda,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (4.7)$$

yazılabilir. Burada $f(\alpha)$ ve $g(\alpha)$, dönüşüm fonksiyonlarıdır. Bu fonksiyonlar Tablo 4.1 de verilmiştir [26].

Tablo 4.1. Katı Hal Reaksiyonlarının Kinetik Analizinde Kullanılan En Önemli Hız Denklemleri [26,27,28].

	$g(\alpha)=k(t-t_0)=kt$	$f(\alpha)=(1/k)(d\alpha/dt)$	$\alpha =h(t)$
<i>1. Artan α-t eğrileri</i>			
P1 Güç kanunu	$\alpha^{1/n}$	$n(\alpha)^{(n-1)/n}$	
E1 Ekspansiyon kanunu	$\ln \alpha$	α	
<i>2. Sigmoid α-t eğrileri</i>			
A2 Avrami-Erofeev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	
A3 Avrami-Erofeev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$	
A4 Avrami-Erofeev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$	
An Avrami-Erofeev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$	$n(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{(n-1)/n}$	$1-\exp[-(kt)^n]$
B1 Prout-Tompkins	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]$	$\alpha(1-\alpha)$	$\{1+1/[\exp(kt)]\}^{-1}$
<i>3. Azalan α-t eğrileri</i>			
<i>3.1. Geometrik Modeller</i>			
R2 daralan alan	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-kt)^2$
R3 daralan hacim	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-kt)^3$
<i>3.2. Difüzyon Modelleri</i>			
D1 tek boyut	α^2	$1/2 \alpha$	$(kt)^{1/2}$
D2 iki boyut	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	$[-\ln(1-\alpha)]-1$	
D3 üç boyut	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$3/2[(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$1-(1-(kt)^{1/2})^3$
D4 Ginstling-Brounshtein	$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	
<i>3.3. Reaksiyon Derecesi Modelleri</i>			
F0 sıfırıncı derece	α	1	kt
F1 birinci derece	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$	$1-\exp(-kt)$
F2 ikinci derece	$[1/(1-\alpha)]-1$	$(1-\alpha)^2$	$1-(kt+1)^{-1}$
F3 üçüncü derece	$[1/(1-\alpha)^2]-1$	$(1-\alpha)^3$	$1-(kt+1)^{-1/2}$

4.5.1. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın etkisi Arrhenius denkleminin kullanımıyla sunulmaktadır. Eşitlik olarak,

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT) \cdot f(\alpha) \quad (4.8)$$

şeklindedir.

Dinamik ölçümlerde ise genel uygulama,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \cdot \left(\frac{dt}{dT} \right) = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \cdot \left(\frac{1}{\beta} \right) \quad (4.9)$$

olup burada $\beta = (dT/dt)$ ısıtma hızıdır. Isıtma hızı genellikle sabittir. $d\alpha/dT$ ile $d\alpha/dt$ arasındaki ilişki,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{1}{\beta} \right) \cdot \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \frac{A}{\beta} \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(\alpha) \quad (4.10)$$

Şeklindedir. Değişkenler ayrıştırıldığında,

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp(-E/RT) \cdot dT \quad (4.11)$$

$T=T_0$ da $\alpha=0$ ve $T=T$ de $\alpha=\alpha$ limitleri arasında entegre ederek,

$$\int_0^{\alpha} (1-f(\alpha))d\alpha = \int_{T_0}^T (A/\beta) \exp(-E/RT)dT \quad (4.12)$$

$$g(\alpha) = \int_{T_0}^T (A/\beta) \exp(-E/RT)dT = \int_0^T (A/\beta) \exp(-E/RT)dT \quad (4.13)$$

Denklem (3.13)'ün kullanımı, sıcaklık integralinin değerlendirilmesini içermektedir.

$$\int_0^T \exp(-E/RT)dT \quad (4.14)$$

$x = E/RT$ alınarak problem basitleştirildiğinde,

$$\int_0^T \exp(-E/RT)dT = (E/R) \cdot \int_0^{\infty} (e^{-x} / x^2) dx = (E/R)p(x) \quad (4.15)$$

ve denklem,

$$g(\alpha) = \left(\frac{A \cdot E}{R \cdot \beta} \right) p(x) \quad (4.16)$$

Halini almaktadır. Burada $\log p(x) \approx -2.315 - 0.4567x$ şeklindedir [26].

4.6. İzotermal Olmayan Datanın Kinetik Analizi

İzotermal olmayan kinetik datanın analizinde kullanılan geleneksel sınıflandırma metotları, Denklem (5.10)'un kullanımına bağlı olarak Diferansiyel metotlar ve Denklem (5.13)'ün kullanımına bağlı olarak İntegral metotlar olarak ayrılmaktadır. Modelsiz metotlarda $f(\alpha)$ ve $g(\alpha)$ gibi kinetik modeller, bir reaksiyonun karakterizasyonu için gerekli değildir. Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen dinamik deneylerden elde edilen datalar mevcut olduğunda, farklı ısıtma hızı koşulları altındaki α değerlerindeki ölçümler karşılaştırılarak $f(\alpha)$ ve $g(\alpha)$ modelleri elimine edilebilir.

Birçok kinetik inceleme yada tahmin metotlarında, kabul edilebilir kinetik bilgileri elde edebilmenin en güvenilir yolu olarak izokonversiyonel method önerilmektedir. Bu da, farklı ısıtma hızlarında (β) gerçekleştirilen deneylerden elde edilen α değerleriyle ilgili sıcaklıkların ölçülmesini içeren bir modelsiz (model-free) metottur.

İzotermal olmayan koşullarda meydana gelen reaksiyonun kinetik modeli genellikle,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (5.17)$$

şeklinde tarif edilmektedir. Burada α dönüşüm derecesi, β ise $K \cdot \text{min}^{-1}$ olarak ısıtma hızıdır. A pre-eksponensiyel faktör (min^{-1}), T sıcaklık (K), R gaz sabiti, E aktivasyon enerjisi ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ve $f(\alpha)$ reaksiyon modelidir.

İzokonversiyonel metotlar, sabit bir reaksiyon derecesindeki (α) reaksiyon hızının, sıcaklığın fonksiyonu olduğu kabulüne dayanmaktadır.

$$d \ln(d\alpha / dt) / dT^{-1} = -E / R \quad (4.18)$$

Bu denklemin integrasyonundan,

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = -\frac{E}{RT} + \text{sabit} \quad (4.19)$$

elde edilir. $1/T$ 'ye karşı $\ln(d\alpha/dt)$ 'nin grafiği, Friedman metodunun temelini oluşturmaktadır. Genel olarak Friedman denklemi,

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (4.20)$$

şeklindedir.

Lineer ısıtma programları için aşağıdaki ilişki ortaya konmuştur.

$$\ln(\beta) = \text{sabit} - \frac{E}{RT} \quad (4.21)$$

$1/T_\alpha$ 'ya karşı $\ln(\beta)$ 'nin grafikleri, Flynn and Wall ile Ozawa metotlarının temelini oluşturmaktadır. Ozawa denklemi,

$$\log \beta = \log \left[\frac{A \cdot E}{R \cdot g(\alpha)} \right] - 2,315 - \frac{0,4567 \cdot E}{RT} \quad (4.22)$$

şeklinde verilmektedir.

İzokonversiyonel metotların ana avantajı, izotermal deneylerden elde edilen değerlerle iyi bir uyuma içinde olan aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasıdır. Reaksiyon derecesinin (α), E ile değişimi, kompleks konversiyon fonksiyonlarının bir ölçümüdür. Uygulamanın dezavantajı, $f(\alpha)$ modeli bilinmeden A değerinin hesaplanamaz olmasıdır. Kinetik analiz için en iyi rehber, deneysel datalarla karşılaştırmalı olarak bir α -zaman veya α -sıcaklık eğrilerini oluşturmaktır.

Birkaç uygulama da, Denklem (5.10)'un ikincil derivasyonun kullanımını veya $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ in sıcaklıkla ya da zamanla olan versiyonunu içermektedir.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta} \right) \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n \quad (4.23)$$

ve

$$\left(\frac{d^2\alpha}{dT^2} \right) = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \cdot \left[\left(\frac{E}{RT^2} \right) - n \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) / (1-\alpha) \right] \quad (4.24)$$

TG eğrisinin kıvrılma noktasında bu ikinci derivatif denklem sıfır olmalıdır.

$$\frac{E}{RT_{\max}^2} = \left(\frac{d\alpha}{dT_{\max}} \right) \cdot (n / (1 - \alpha_{\max})) \quad (4.25)$$

Eğer n değeri biliniyorsa E değeri hesaplanabilir, ayrıca T_{\max} , $(d\alpha/dT)_{\max}$ ve α_{\max} ölçülebilir. Denklem (5.23) ile denklem (5.25)'in kombinasyonu,

$$\left(\frac{A}{\beta} \right) \exp(-E/RT_{\max}) \cdot n(1-\alpha)^{(n-1)} = \frac{E}{RT_{\max}^2} \quad (4.26)$$

halini almaktadır. Belirli bir n değerinde $(1-\alpha_{\max})$ bir sabit olduğundan, bir E değeri elde etmek için kullanılan Kissenger metodunda farklı ısıtma hızlarında yapılan deneyler sonrasında $1/T_{\max}$ değerlerine karşı $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ grafiği çizilir ve bu eğrinin eğimi $-E/R$ ye eşittir. Modifiye edilmiş hali olan KAS (Kissenger-Akahira-Sunose) denklemi,

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln\left[\frac{A \cdot E}{R \cdot g(\alpha)} \right] - \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (4.27)$$

olup burada $g(\alpha) = \int_0^{\alpha} f(\alpha)^{-1} d\alpha$, $f(\alpha)$ 'nın integral formudur.

Denklem (5.20, 5.22 ve 5.27) alınarak, farklı dönüşüm derecelerine (α) bağlı olarak çizilen

- $\ln(d\alpha/dt) - 1000/T$ (Friedman)
- $\log \beta - 1000/T$ (Ozawa)
- $\ln(\beta/T^2) - 1000/T$ (KAS)

grafikleri çizilebilir ve grafiklerin eğimlerinden aktivasyon enerjileri (E) tespit edilebilir[26,29,30].

4.7. DTA ile Aktivasyon Enerjisi Tespiti

Dekompozisyon mekanizmasından bağımsız olarak, aktivasyon enerjisini tespit etmek için Kissenger denklemi kullanılabilir.

$$\ln(A) = \ln\left(\frac{E}{R}\right) - \ln\left(\frac{T_P^2}{\beta}\right) + \frac{E}{RT_P} \quad (4.28)$$

Denklem (3.28) deki T_P , DTA eğrisindeki pik sıcaklığıdır. Değişen ısıtma hızına bağlı olarak $1/T_P$ ye karşılık $\ln(T_P^2/\beta)$ grafiği çizildiğinde, mevcut eğrinin eğiminden aktivasyon enerjisi (E) tespit edilebilmektedir.

Kissenger denklemi, dekompozisyon reaksiyonun yaklaşık %50 oranında tamamlandığı andaki pik sıcaklığını kullandığından sadece reaksiyonun bu noktadaki aktivasyon enerjisini verecektir. Bu nedenle izokonversiyonel metot, tüm dekompozisyon gerçekleşme oranına bağlı olarak aktivasyon enerjisinin tespit edilmesinde kullanılmaktadır.

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(Af(\alpha)) - \frac{E}{RT_\alpha} \quad (4.29)$$

Burada T_α , bir (β) deneysel ısıtma hızında ulaşılan belirli bir (α) dönüşümünün gerçekleştiği sıcaklıktır. $d\alpha/dt$ ise bu dönüşüm esnasındaki ilgili dekompozisyon hızıdır. Böylece, $\ln[\beta(d\alpha/dt)]$ ye karşılık $1/RT_\alpha$ grafiği çizilerek, bu grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi tespit edilebilmektedir [31].

4.8. Örnek Çalışmalar

Lin-Hai Yue ve arkadaşları, $Mg(OH)_2$ in termal dekompozisyonun kinetiğini izotermal olmayan yöntemle incelemişlerdir [31]. Bu araştırmacılar, yaptıkları çalışmalar sonucunda aktivasyon enerjisinin 147,5 ile 150,7 kJ/mol aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Ting-Ting Su ve arkadaşları, hidratlı Co(II) metanosülfonatın dehidratasyonu üzerine yaptığı çalışmada, kinetik irdeleme için termogravimetrik(TG) yöntemi kullanmıştır. Ozawa ve KAS yönteminden elde ettikleri sonuçların birbirine daha yakın olduklarını ifade etmişlerdir [27].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Numune Temini ve Hazırlanması

Yaklaşık yumruk büyüklüğündeki Muğla-Milas bölgesinden temin edilen boksit numuneleri önce balyoz ile fındık büyüklüğüne kırılmış, akabinde bir halkalı değirmende ön öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Yaklaşık 5 kg'lık bir çalışma numunesi oluşturulmuştur. Takip eden çalışmalarda bu numune kullanılmıştır.

5.2. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları

Boksit numuneleri gezegensel bilyalı değirmende (Fritsch marka) mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Aktivasyonun gerçekleştiği haznenin iç cidarı ve bilyalar aşınmaya dayanıklı ve sert tungsten karbürden (WC) olup, aktivasyon işleminde 10 mm çaplı bilyalar kullanılmıştır. Aktivasyon işleminde, değirmen devir hızları olarak 200 ve 600 devir/dk değirmen hızları, süreler olarak da 75 ve 300 dakikalık aktivasyon süreleri seçilmiştir.



Şekil 5.1. Mekanik Aktivasyon İşlemlerinin Yapıldığı Gezegensel Tip Bilyalı Değirmen

5.3. SEM-EDS Çalışmaları

Numunelerin JEOL marka JSM 6060 LV model Taramalı Elektron Mikroskobu'nda farklı büyütmelelerde yüzey morfolojisine bakılarak, yüzey topografileri ve boyutları hakkında bilgi edinilirken, EDS ile yapıda mevcut elementler ve stokiometrilere hakkında bilgi edinilmiştir. Aktivasyon öncesi ve sonrası numunelerdeki birçok elementin mapping (haritalama) yönteminin kullanılması ile, yapıdaki dağılımları da incelenmiştir.

5.4. X-Işınları Difraktometresi Çalışmaları

Rigaku marka D/MAX/2200/PC model X-ışını cihazı ile aktivasyon öncesi ve sonrası mineralojik analizler yapılmıştır. Bu suretle aktivasyonun kristalin bileşikler üzerindeki etkileri ortaya konmuştur. Ayrıca elde edilen x-ray datalarından numunedeki amorflaşma yüzdesi de bir yaklaşımla tespit edilmiştir.

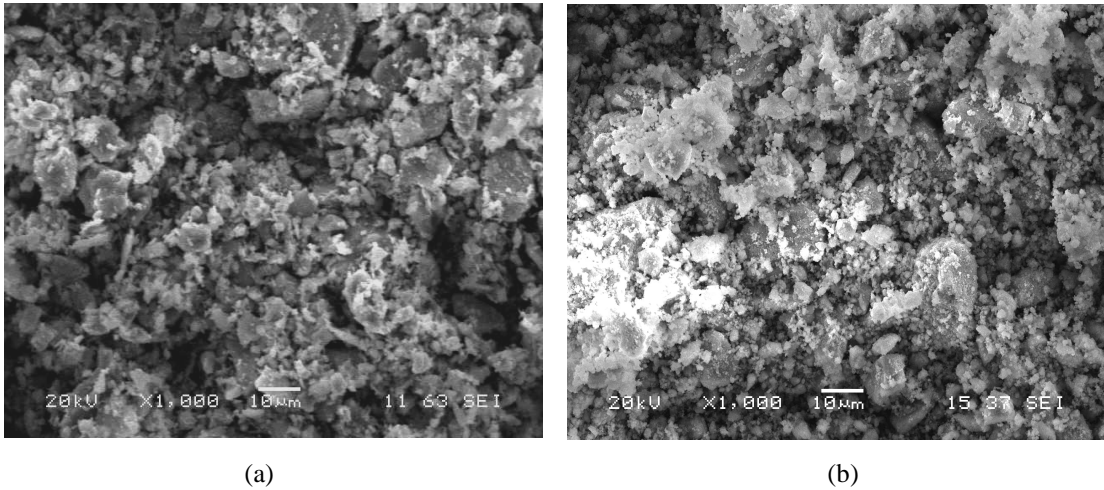
5.5. Termal Analiz Çalışmaları

Mekanik aktivasyonun boksitin termal dekompozisyonuna etkisini incelemek amacıyla termal analizleri (TG, DTG, DTA ve DSC) yapılmıştır. Bu çalışmalar Sakarya Üniversitesi'nin Metalürji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar TA marka Q600 model simültane termal analiz cihazı kullanılarak 10 °C/dak ısıtma hızında ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda yaklaşık 50 mg'lık numuneler kullanılmış olup, oda sıcaklığından 1300°C ye kadar dinamik bir işlem uygulanmıştır.

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. SEM-EDS Çalışmaları

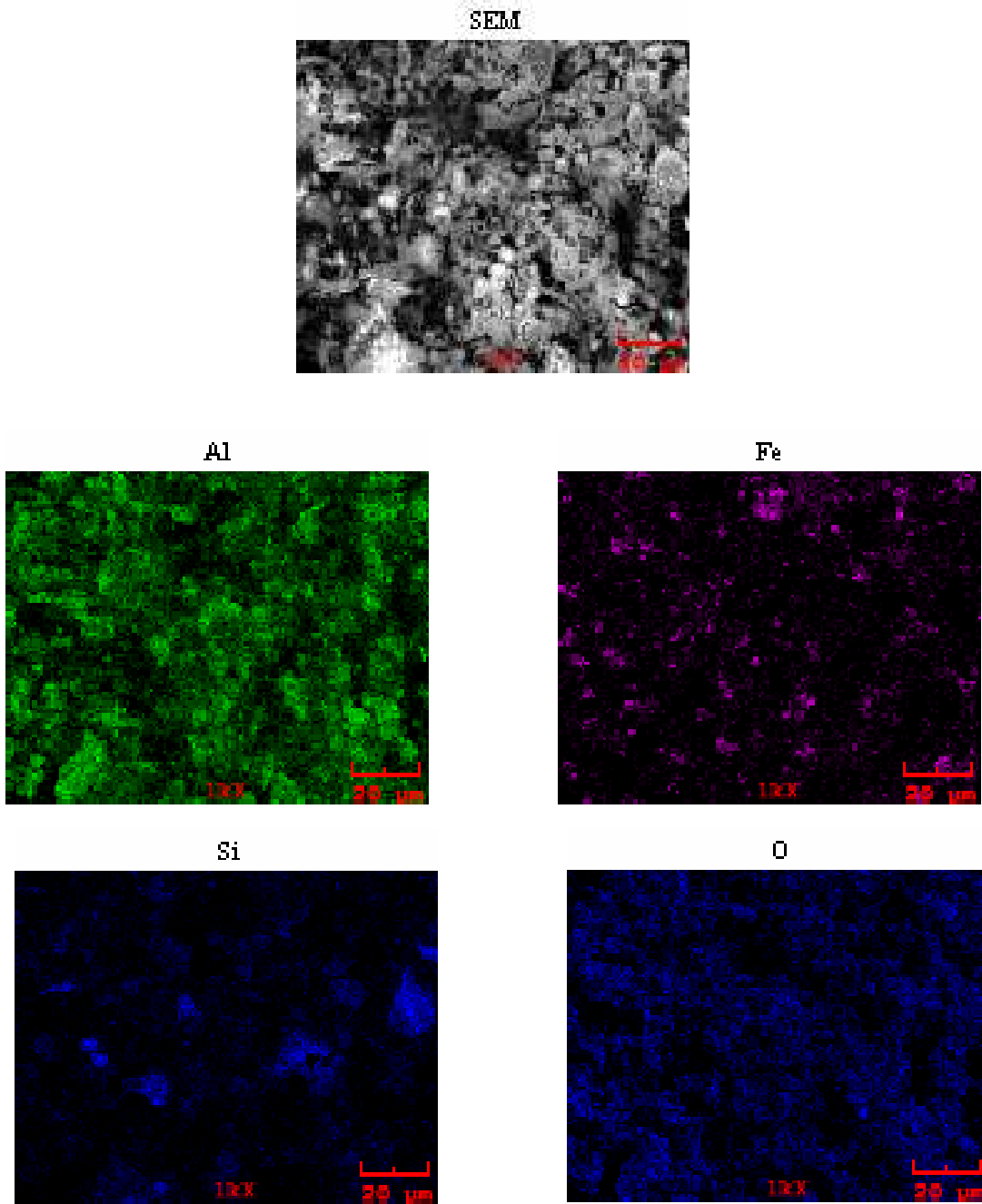
Bölüm 5 de belirtilen şartlarda, hem orijinal hem de 600 devir/dakika dönme hızında 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.1 (a) ve Şekil 6.1 (b) de görülmektedir.



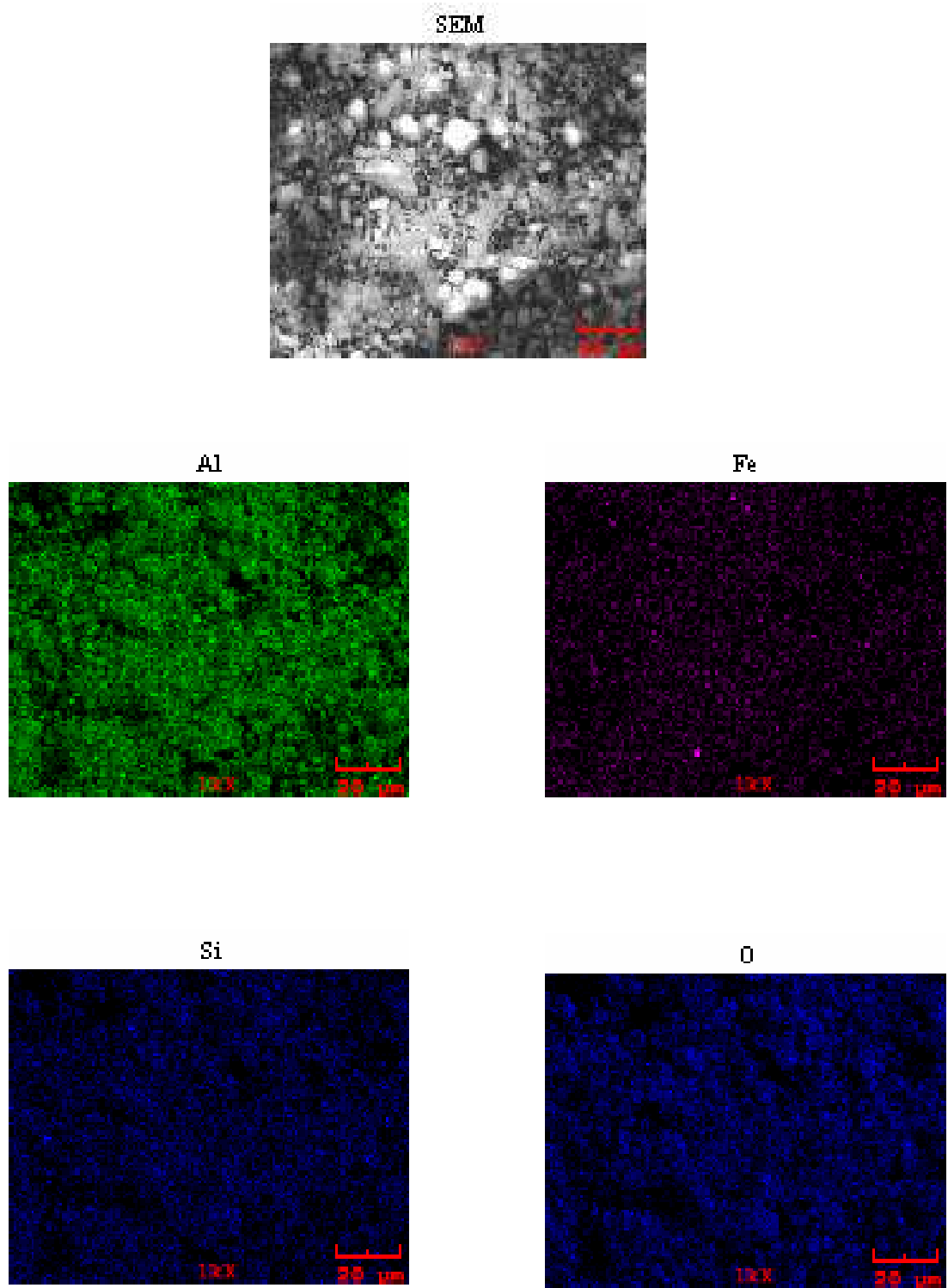
Şekil 6.1. (a)Orijinal, (b)600 devir/dakika Dönme Hızında 75 dakika Aktive Edilmiş Numunenin SEM Görüntüsü

Yukarıdaki şekillerden görüldüğü gibi halkalı değirmende ön öğütme işleminin de katkısı ile orijinal Muğla boksitinin 10 µm altı ve üstü bir tane dağılımının olduğu görülmektedir. Fakat genellikle tanelerin 10 µm ve üstü boyutlarında olduğu görülmektedir. Hâlbuki 600 devir/dakika dönme hızında 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, tanelerin oldukça ufalandığı ve tane boyut dağılımının hem daha homojen hale geldiği, hem de tamamının 10 µm altına öğütüldüğü ve pülverize hale geldiği görülmektedir. Hatta tanelerin büyük kısmının çok küçük (yaklaşık 1 µm) hale gelip aktivasyonun etkisiyle de kısmen aglomere hale gelmeye başladığı anlaşılmaktadır.

Aynı numunelerin SEM analizi yardımıyla, mapping (haritalama) yönteminin kullanımı ile Al, Fe ve Si'un aktivasyon öncesi ve sonrası yapıdaki dağılımları da incelenmiş ve aşağıda Şekil 6.2. ve Şekil 6.3. de verilmiştir.



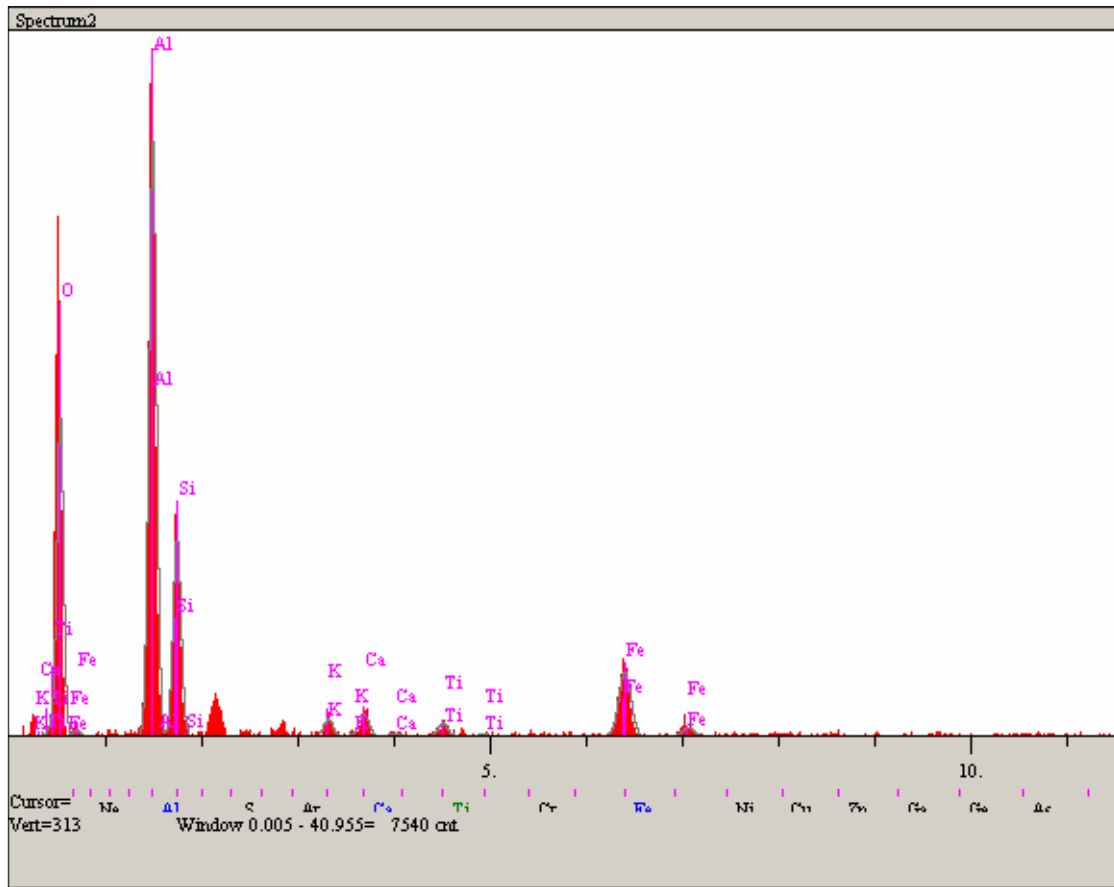
Şekil 6.2. Orijinal Boksitin Mapping Görüntüleri



Şekil 6.3. 600 dev/dak 75 dak Aktive Edilmiş Boksitin Mapping Görüntüleri.

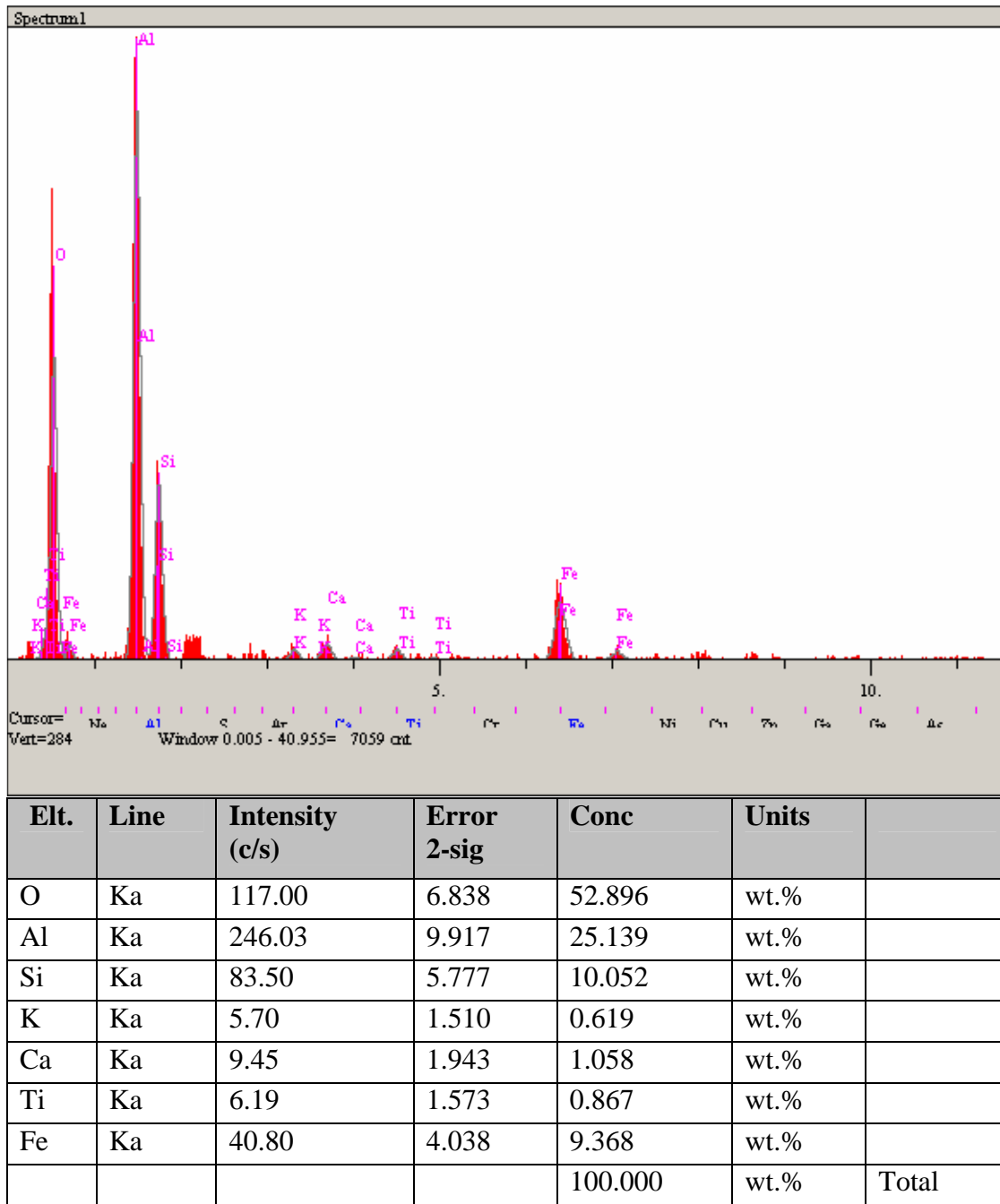
Şekillerden görüldüğü gibi aktivasyon öncesi belirli bölgelerde yoğunluk arz eden Al, Fe ve Si'un aktivasyon sonrası daha homojen bir dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır. Partiküllerin ufalması ile tanelerin serbestleştiği, böylece cevhere uygulanacak ister pirometalurjik isterse hidrometalurjik proses için daha uygun bir fiziksel hale geldiği ifade edilebilir.

Aktive edilmiş ve edilmemiş numunelere EDS analizi de gerçekleştirilmiş olup, elde edilen grafikler Şekil 6.4 ve Şekil 6.5 de verilmiştir.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	121.52	6.970	52.167	wt.%	
Al	Ka	263.89	10.271	24.845	wt.%	
Si	Ka	92.10	6.068	10.170	wt.%	
K	Ka	9.48	1.947	0.947	wt.%	
Ca	Ka	12.79	2.261	1.320	wt.%	
Ti	Ka	7.59	1.742	0.980	wt.%	
Fe	Ka	45.29	4.255	9.572	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 6.4. Orijinal Boksitin EDS Analiz Değerleri



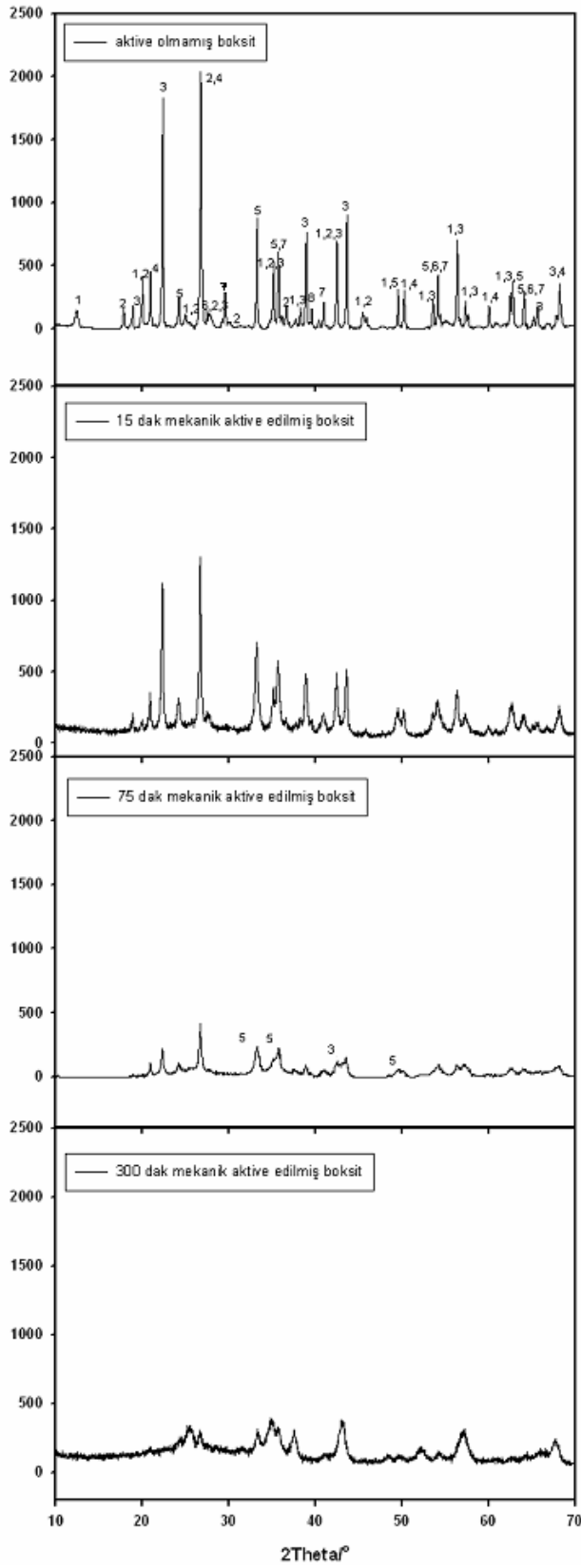
Şekil 6.5. 600 dev/dak 75 dak Aktive Edilmiş Boksitin EDS Analiz Değerleri

Şekiller incelendiğinde elde edilen spektrumlardan, numunede Al, Fe, Si, K, Ca, O, C ve Ti olduğu anlaşılmaktadır. Orijinal numunenin spektrumları, numunede en çok Al, O, Si ve Fe olduğunu göstermektedir. Bu elementlerin çeşitli bileşikleri, yapılan x-ray analizinde de tespit edilmiş ve bu veriler x-ray analizi tarafından da doğrulanmıştır. Aynı benzer sonuç aktive edilmiş numunenin EDS analizinde de görülmektedir

6.2. X-Ray Çalışmaları

Orijinal boksit ile 15, 75 ve 300 dakika mekanik aktive edilmiş numunelerin X-ray eğrileri tek bir grafik üzerinde karşılaştırmalı olarak Şekil 6.6 da verilmiştir.

Şekil 6.6 dan, aktive edilmiş ve aktive edilmemiş boksit numunesinin pikleri karşılaştırıldığında, bütün difraksiyon pikleri, mekanik aktivasyon işleminin artan süresiyle gitgide artan oranda kısalmıştır. Bunun da nedeni boksit yapısındaki kısmi amorflaşma ve yapısal düzensizliklerin artmasıdır. Literatürde mekanik aktivasyonun mineral partiküllerinde amorflaşma sağladığı ifade edilmiştir. Tromans ve Meech mekanik aktivasyon işleminin çok sayıda dislokasyon oluşumuna neden olduğunu, bunun da uzun mesafeli latis periyodikliğinde azalmaya ve ötelemelere önderlik ettiğini belirtmişlerdir. Uzayan öğütme işlemleri sonrasında X-ışını paternlerindeki difraksiyon piklerindeki azalma ve kaybolmaların meydana gelmesiyle bu durumun yarı-kararlı bir amorf fazın oluşumu olarak sunulabileceğini de ifade etmişlerdir [38,39].



- 1) Kaolinit, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, [00-014-0164]
- 2) İllite, $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$, [01-070-3754]
- 3) Diaspor, $\text{AlO}(\text{OH})$, [01-087-0705]
- 4) Kuartz, SiO_2 , [01-085-1054]
- 5) Hematit, Fe_2O_3 , [01-085-0599]
- 6) Rutil, TiO_2 , [01-075-1748]
- 7) Kalsit, CaCO_3 , [01-075-1651]

Şekil 6.6. Orijinal Boksit ile Birlikte 15, 75 ve 300 ak Mekanik Aktivite Edilmiş Boksit Numunesinin XRD Analizi

6.3. Cevherdeki Diasporitin Amorflaşma Oranı (% si) Çalışması

Mekanik aktive edilmiş boksitteki diasporun Amorflaşma derecesi (%A) Denklem (6.1) [16, 36, 37] ile hesaplanmıştır;

$$A = \left(1 - \frac{B_0 \cdot I_x}{B_x \cdot I_0} \right) \cdot 100\%$$

(6.1)

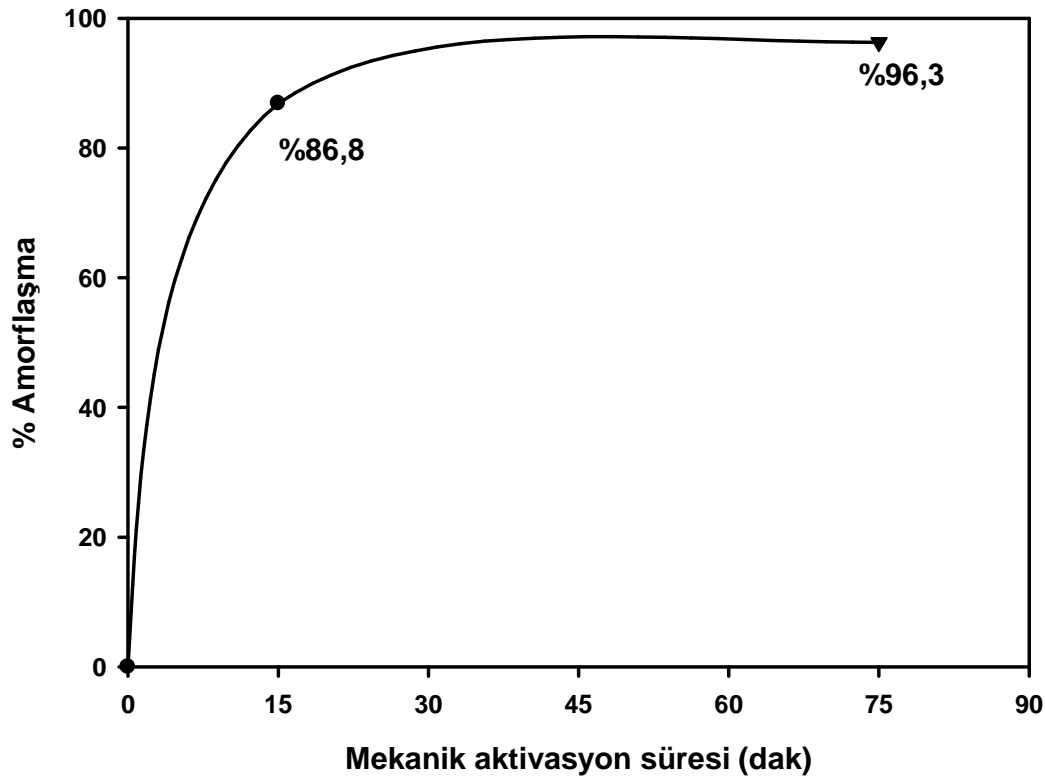
Burada I_0 aktive edilmemiş mineralin difraksiyon pikinin alanı, B_0 ise mekanik aktive edilmemiş mineralin difraksiyon pikinin background değeridir. I_x ve B_x değerleri ise mekanik aktive edilmiş mineralin difraksiyon pik alanı ve background değerleridir.

Bu çalışmada orijinal, 15 ve 75 dakika mekanik aktive edilmiş boksit numunelerindeki diasporların en yüksek tek piki göz önüne alınmıştır. Bunun temel nedeni, bu pikte diğer bileşenlerin pikleri ile çakışma olmamasıdır. Tablo 6.1 de verilen ve 2 Theta 22,323 değerine karşılık gelen pik göz önüne alındığında 15 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında yaklaşık olarak %86,8 lik bir amorflaşma, 75 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında da yaklaşık %96,3 lük bir amorflaşma sağlanmıştır. 300 dakikalık mekanik aktivasyon işlemi sonunda bu 2theta açısındaki pik gözlenmemektedir. Dolayısıyla bu pik değeri göz önüne alındığında %100 e varan bir amorflaşma olduğu kabul edilebilir.

Tablo 6.1. de orijinal ve 75 dakika aktive edilmiş cevherin 2 Theta değerine karşılık amorflaşma yüzdesi ve Şekil 6.4. de ise mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak boksitteki diasporit yapısındaki amorflaşma yüzdesi verilmiştir.

Tablo 6.1 Orijinal ve 75 Dakika Aktive Edilmiş Cevherin 2 Theta Eğerine Karşılık Amorflaşma Yüzdesi (%A)

2Theta	Orijinal Boksit		15 dak. Mekanik Aktive			75 dak. Mekanik Aktive		
	Background	Alan	Background	Alan	%A	BG	Alan	%A
22,323	18	16317	116	13806	86,87	116	3898	96,29



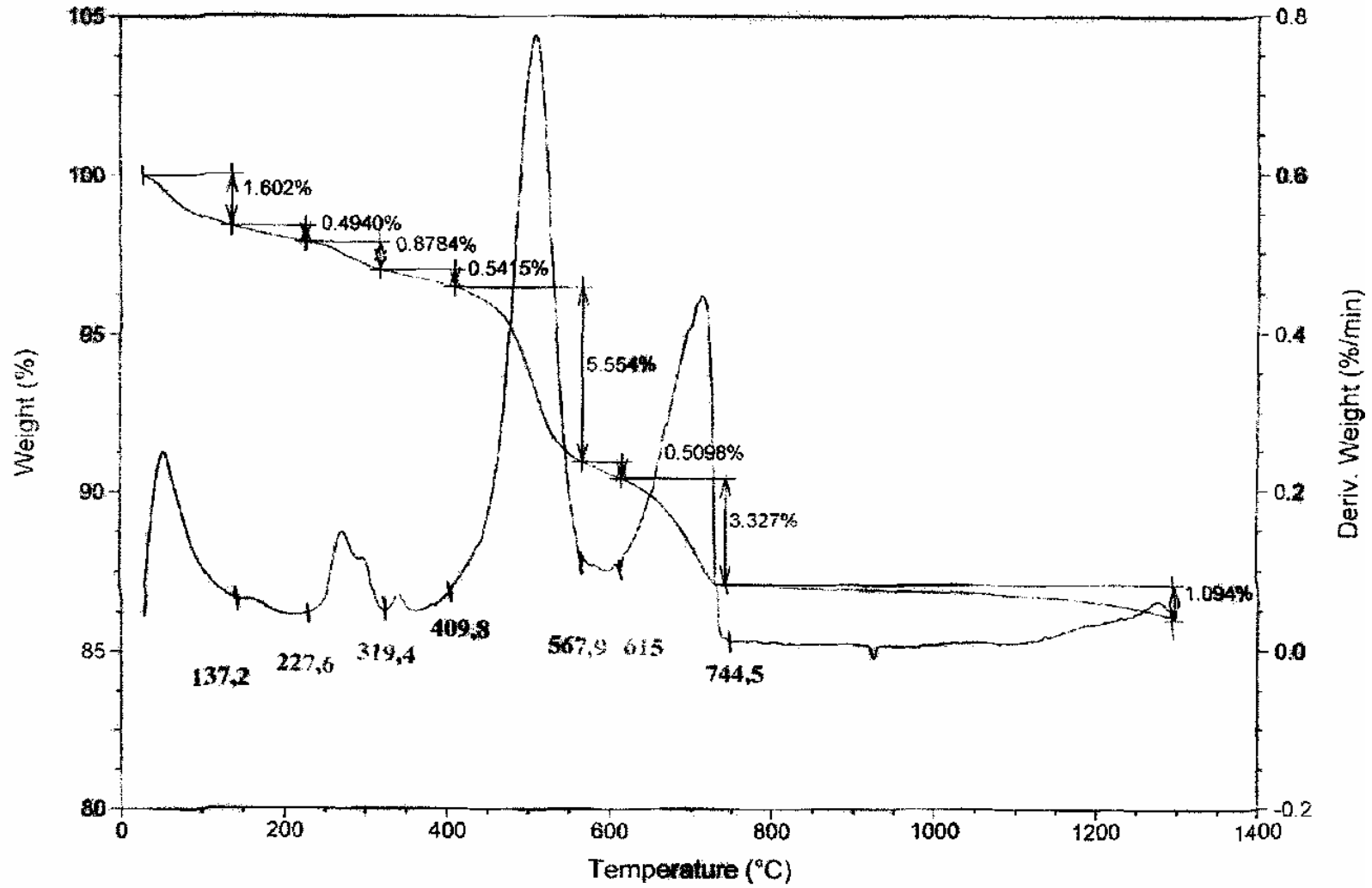
Şekil 6.7. Mekanik Aktivasyon Süresine Bağlı Boksitteki Diaspor Yapısındaki Amorflaşma Yüzdesi

6.4. Muğla Boksitinin Termal Dekompozisyonu

Muğla boksitinin termal dekompozisyon çalışmaları orijinal numune ve aktive edilmiş olan numuneler ile gerçekleştirilmiştir.

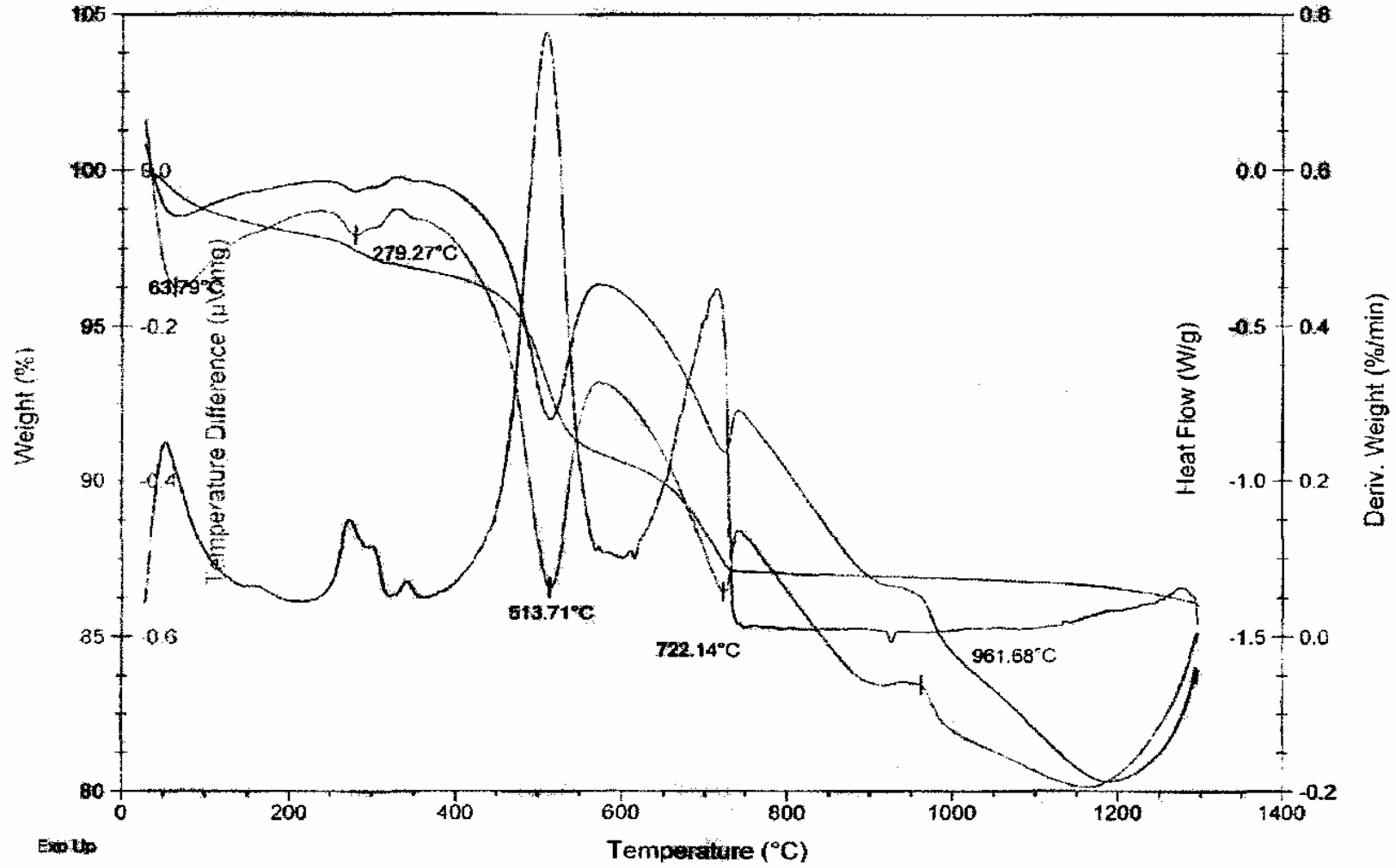
6.4.1. Orijinal Muğla oksitin termal dekompozisyonu

Aşağıda Şekil 6.8 de orijinal Muğla boksitinin TG-DTG, Şekil 6.9 de ise TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri simültane olarak verilmiştir.



Şekil 6.8. Orijinal Muğla Boksitin DTG ve TG Grafiği

Şekil 6.8 de TG-DTG eğrilerinden görüldüğü gibi ağırlık kaybı çok adımlı reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Ağırlık kaybının artan ısıtma hızı ile sürekli devam ettiği ve bu olayın oda sıcaklığından itibaren final sıcaklığı olan 1300 °C'ye kadar artan ve yavaşlayan hızlarla sürdüğü anlaşılmaktadır. Ağırlık kaybının büyük kısmı yaklaşık 410-745 °C'ler arasında meydana gelmekte olup, toplam % 14,00 lük ağırlık kaybının % 9,391 i bu esnada meydana gelmektedir. Bu da toplam ağırlık kaybının % 67,08 inin yaklaşık bu sıcaklık aralığında meydana geldiğini göstermektedir. 409,8 °C'ye kadar ise % 3,516 lık bir ağırlık kaybı oluşmuştur. Bu ise toplam kaybın % 25,114 ünü oluşturmaktadır. 137,2 °C'ye kadar numunede mevcut fiziksel nem çıkmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra ise bozunma hadiseleri sonucu ağırlık kayıpları oluşmuştur. Bozunmalar, numunelerdeki kimyasal suların çıkışı, dehidratasyon ve dekompozisyon hadiseleri sonucunda meydana gelmekte olup, 409,8 °C'ye kadar yavaş, sonrasında 744,5 °C'ye kadar ise hızlı bir şekilde meydana gelmiştir. Daha sonra ağırlık kaybı ise 1300 °C'ye kadar yavaş bir şekilde devam etmiştir.



Şekil 6.9. Orijinal Muğla Boksitin TG-DTG-DTA-DSC Grafiği

Şekil 6.9 daki TG-DTG-DTA-DSC eğrilerinden görüldüğü gibi en büyük ağırlık kaybı DTA da 513,71 °C de görülen endotermik pik sonucu oluşmuştur. DTG de 409.8-567,9 °C aralığında ısı alarak meydana gelen bu olay esnasında, % 5,554 lük ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu olayın, boksitte varlığı Şekil 6.1 deki x-ray eğrisi ile belirlenen diasporitin bozunmasından (dehidratasyonundan) kaynaklandığı ve illitin dehidratasyonunun da bir kısmının buna eşlik etmesinden kaynaklandığı ileri sürülebilir [7, 41].

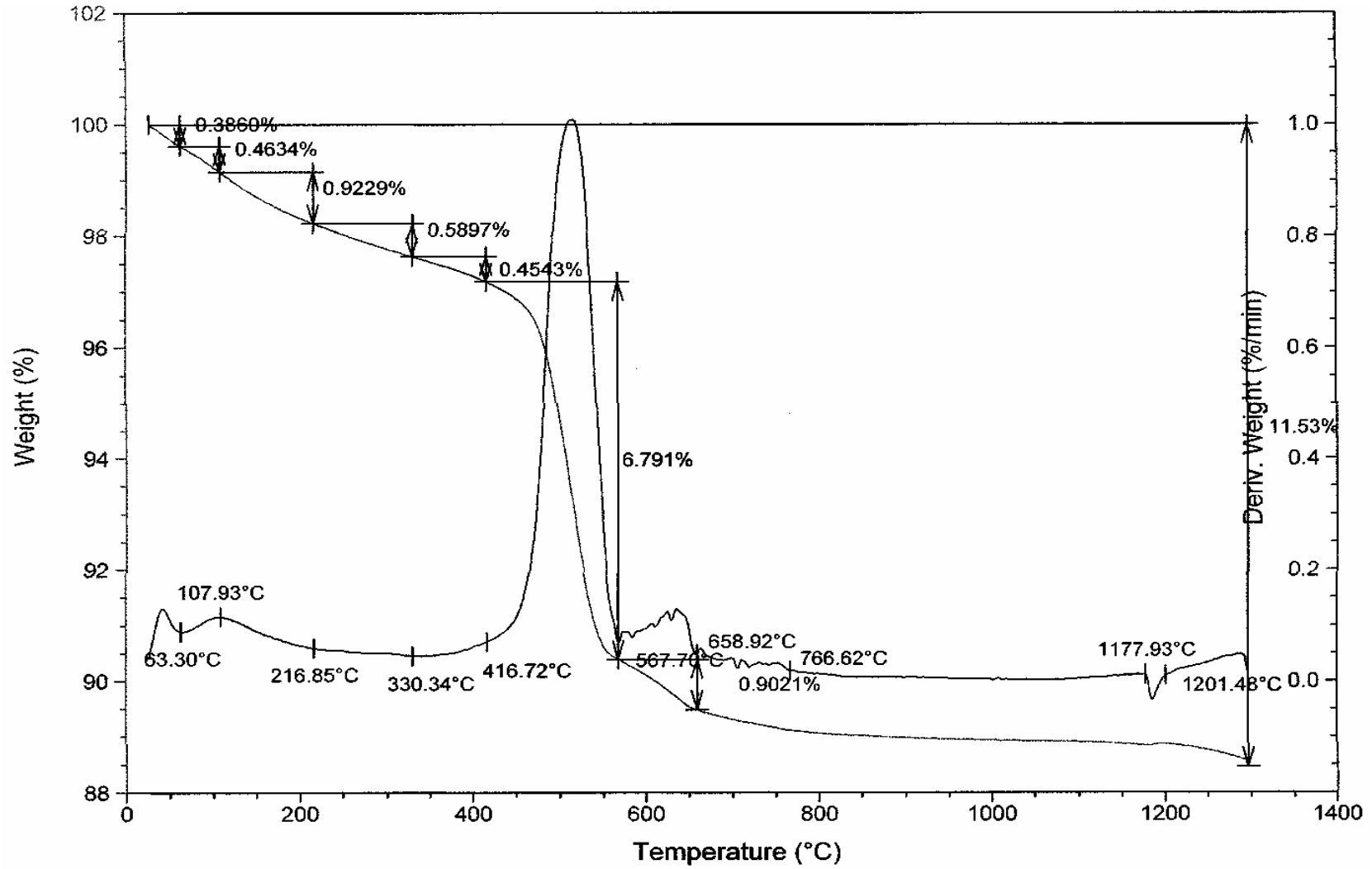
İkinci en büyük kayıp 722,14 °C'deki endotermik pikten kaynaklanmaktadır. Bu reaksiyon ise DTG de 615.0-744,5 °C'ler arasında gözükmekte olup, numunede % 3,327'lik kayba neden olmaktadır. Bunun ise, boksitteki illitin dehidratasyonundan meydana geldiği, aynı zamanda X-ışını analizinde az miktarda varlığı tespit edilen kalsitin dekompozisyonunun da buna paralel olarak oluşmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır [41]. Bu iki pikin arasında ağırlık kaybının devam ettiği fakat bunun bir pik olarak görülmediği anlaşılmaktadır. Bu % 0,5098 lik bir ağırlık kaybının kaolinitten ileri geldiği ifade edilebilir.

Başlangıçta 137.2 °C ye kadar süren ve 63,79 °C de maksimum veren endotermik pik sonucu cevherdeki fiziksel su çıkmaktadır. Bu numunede % 1.602 lik bir kayba neden olmaktadır. Bu aşamadan sonra 409.8 °C ye kadar süren kademeli ağırlık kaybı DTA da 279,27 °C'de endoterm vermektir. DTG de 137.2-409.8 °C aralığında olduğu gözlenen kademeli ağırlık kayıpları sonucu numunede % 1.9139'luk bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu aşamalarda illitteki zayıf bağlı kimyasal sular ile, muhtemelen az miktarda var olabilecek gibsitin dehidratasyonundan ileri gelmektedir [7,41]. X-ray analizinde az miktardaki bileşiklerin belirlenememesi nedeni ile, X-ışınları eğrisinde gözlenememiş olduğu tahmin edilmektedir.

Ayrıca DTA ve DSC de 961,68 °C de görülen ekzotermik pik ise kristal yapıda yeni bileşiklerin teşekkül ettiğini göstermektedir. Bu pikin, kaolinit ve illitin dekompozisyonu sonucu oluşan yeni kristal yapılu bileşiklerden kaynaklanmış olacağı ileri sürülebilir.

6.4.2. Aktive edilmiş Muğla boksitinin termal dekompozisyonu

Aşağıda Şekil 6.10 da boksitin 200 devir/dakika dönme hızında 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen numunenin TG-DTG eğrileri verilmiştir.

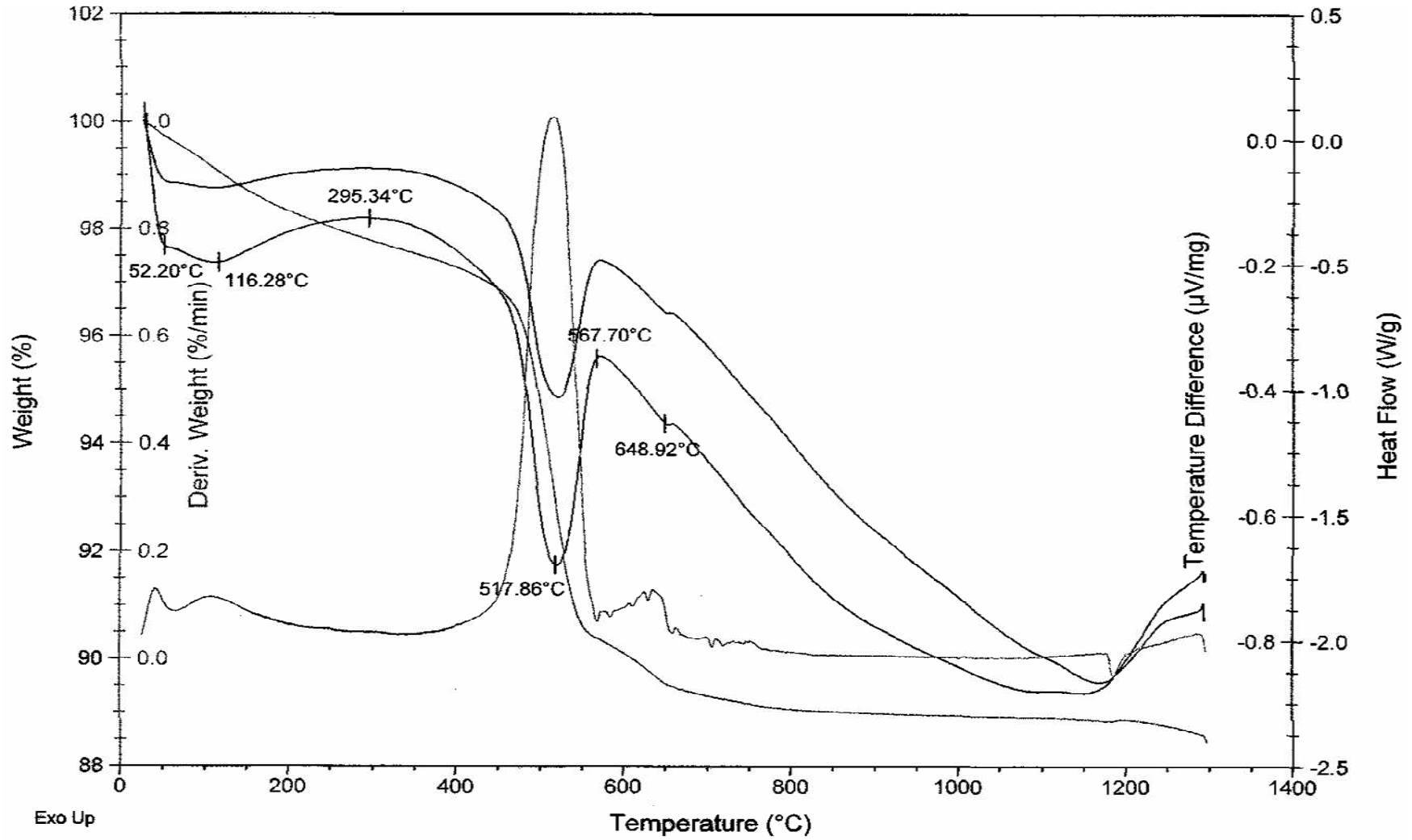


Şekil 6.10. Boksitin 200 dev/dak 75 Dakika Aktivasyonu Sonucu Elde Edilen TG-DTG Grafiği

Şekil 6.10 da TG eğrisinden görüldüğü gibi ağırlık kaybının orijinal cevhere göre daha az kademeli reaksiyonlar sonucu oluştuğu görülmektedir. Toplam ağırlık kaybı % 11,53 tür. Ağırlık kaybının artan ısıtma hızı ile bazen yavaş bazen hızlı bir şekilde sürekli devam ettiği, bazı bölgelerde durakladığı, ama olayın oda sıcaklığından itibaren final sıcaklığı olan 1300 °C'ye kadar dinamik bir şekilde sürdüğü anlaşılmaktadır. 417-659 °C'ler arasında % 7,6931 lik bir ağırlık kaybı meydana gelmekte olup, toplam ağırlık kaybının % 66,7 si bu esnada meydana gelmektedir. 416,72 °C'ye kadar ise % 2,8163 lük bir ağırlık kaybı oluşmuştur. Bu ise toplam kaybın % 24,43 ünü oluşturmaktadır. 107,93 °C'ye kadar numunede mevcut fiziksel nem çıkmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra ise numunedeki kimyasal suların çıkışı, dehidratasyon ve dekompozisyon hadiseleri sonucunda meydana gelmektedir. 409,8 °C'ye kadar daha yavaş, sonrasında ise 658,92 °C'ye kadar ise çok daha hızlı bir şekilde meydana gelmiştir. Fakat burada dikkati çeken bir özellik, 416,72 °C'ye kadarki ağırlık kaybı hızı orijinal numuneye göre daha fazladır ve orijinal numunede bu bölgede meydana gelen ağırlık kaybı TG eğrisinde 4 adımlı olarak gözükürken, burada sanki tek adımlı imiş gibi gözükmektedir. 200 d/d devir hızında 75 dk. aktivasyon ile fiziksel ve kimyasal su çıkışları sanki tek adımlı imiş gibi gözükmekte, böylece aktivasyon reaksiyonları hızlandırmaktadır.

Orijinal numunede toplam % 14 ağırlık kaybı meydana gelmiş iken, bu numunede meydana gelen ağırlık kaybı % 11,53 e düşmüştür. Bunun ise, mekanik aktivasyon sırasında bilyaların çarpması, sürtünmesi ve darbe etkisi sırasında oluşan bölgesel sıcaklık artışlarından kaynaklanmaktadır. Çünkü orijinal numunede yaklaşık 410 °C ye kadar 3,516 lık ağırlık kaybı meydana gelirken, bu numunede ise % 2,816 lık ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Benzer durum en hızlı adımın gerçekleştiği bölgede de söz konusudur. Orijinal numunede 410-745 °C'ler arasında % 9,391 lik ağırlık kaybı meydana gelmiş iken, aktive edilmiş bu numunede ise yaklaşık 417-767 °C'ler arasında % 8,065 lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Görüldüğü gibi daha geniş sıcaklık aralığında daha düşük ağırlık kaybı oluşması, aktivasyonun yukarıda belirtilen etkisinden kaynaklandığını da ispatlamaktadır.

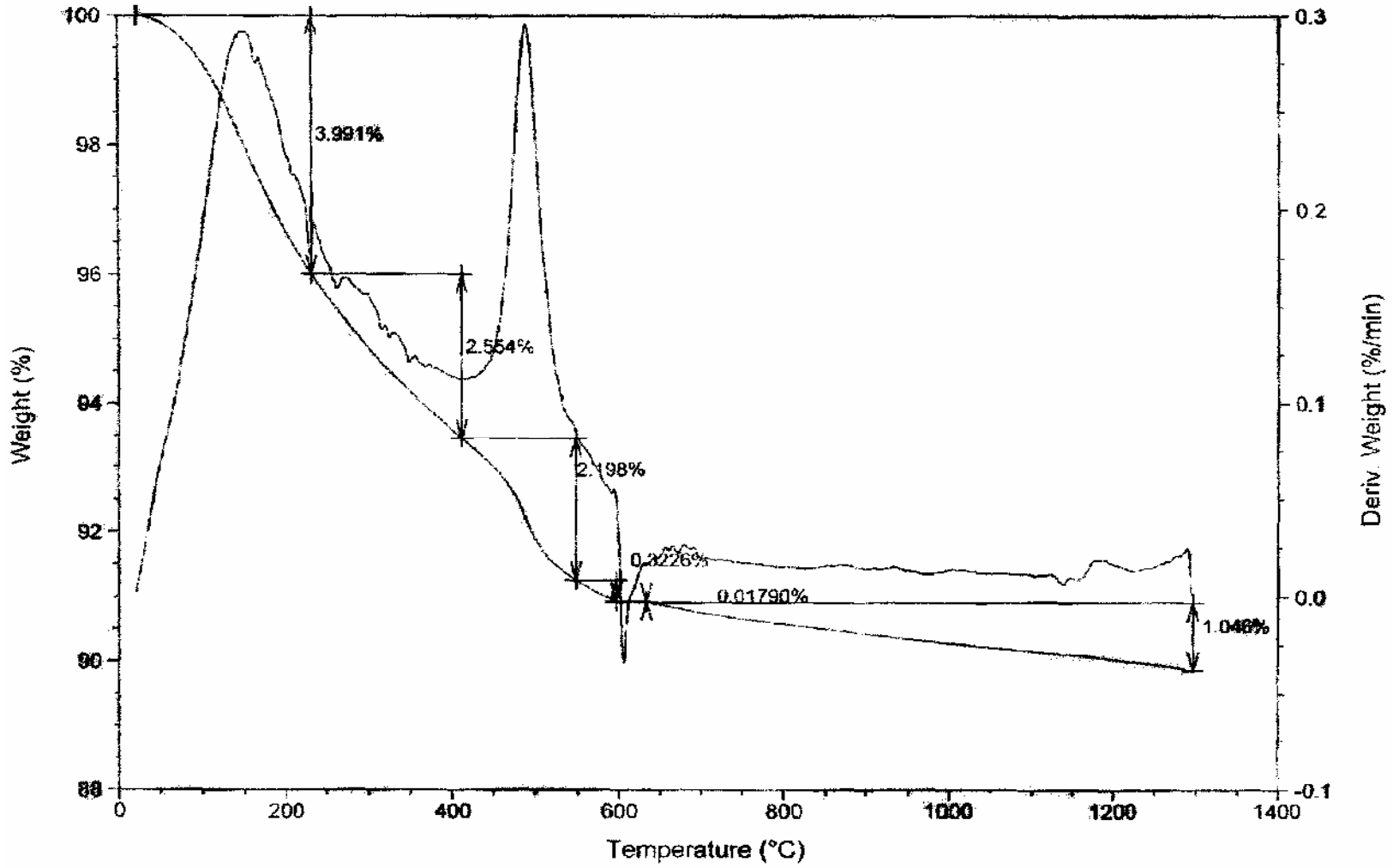
Aşağıda Şekil 6.11 de boksitin 200 devir/dakika gezegensel bilyalı değirmen devir hızında 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri simültane olarak verilmiştir.



Şekil 6.11 Boksitin 200 dev/dak 75 Dakika Aktivasyonu Sonucu Elde Edilen TG-DTG-DTA-DSC Grafiği

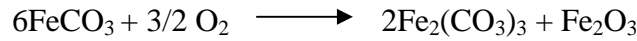
Eğrilerden görüldüğü gibi ağırlık kaybı artan sıcaklık ile hızla artmaktadır. Aktive edilmiş numunede DTA ve DSC de oluşan belirgin piklerin maksimum sıcaklıkları sırasıyla 52,2 116,28, 517,86 ve 648,92 °C dir. Orijinal numunede ise belirgin endotermik pikler 63,79, 279,27, 513,71 ve 722,14 °C olarak ortaya çıkmış idi. Mevcut bu dört pikin bir tanesi hariç diğerlerinin pik sıcaklıkları düşerken, diğerinin ise pik sıcaklığı pek değişmeyerek hemen hemen sabit kalmıştır. Aktivasyonun özellikle daha düşük sıcaklıkta bozulan zayıf bağlı kimyasal suların çıkışına (orijinaldeki 279.27 °C deki pik üzerine) son derece yüksek bir etkide bulunduğu açıktır. Ayrıca orijinalde DTA ve DSC de 961,68 °C de görülen küçük bir ekzotermik pik ise burada gözlenememiştir.

Aşağıda Şekil 6.12 de boksitin 600 devir/dakika dönme hızında 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen numunenin TG-DTG eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.12. Boksitin 600 dev/dak 75 Dakika Aktivasyonu Sonucu Elde Edilen TG-DTG Grafiği

Şekil 6.12 de TG eğrisinden görüldüğü gibi ağırlık kaybının orijinal cevhere göre daha az kademeli reaksiyonlar sonucu oluştuğu, 200 devire göre ise çok daha hızlı meydana geldiği görülmektedir. Burada toplam ağırlık kaybı ise % 10,11 dir. Ağırlık kaybının artan ısıtma hızı ile son derece hızlı bir şekilde sürekli devam ettiği, oda sıcaklığından itibaren final sıcaklığı olan 1300 °C'ye kadar dinamik bir şekilde sürdüğü anlaşılmaktadır. Ancak burada farklı olarak DTG eğrisinde 607 °C de ağırlık artışı şeklinde gözüken küçük bir pik mevcuttur. Bu pik nedeniyle yaklaşık % 0,02 lik bir ağırlık artışı meydana gelmiştir. Bu durum 1-2 derecelik farkla DTA ve DSC eğrisinde de endotermik büyük bir pikin devamında, küçük ekzotermik bir pik olarak ortaya çıkmıştır. Bunun ise karbonatlı bir demir bileşiğinden (muhtemelen siderit) kaynaklanabileceği anlaşılmaktadır [42]. Bu bileşiklerin X-ray eğrisinde görülmemesinin nedeni ise, cevherdeki miktarının muhtemelen çok az olmasından kaynaklanmaktadır. Muhtemelen bu bileşiğin bir kısmının şu reaksiyon sonucu hematit yapısına oksidasyonu ile ağırlık artışının oluşabileceği düşünülmektedir:

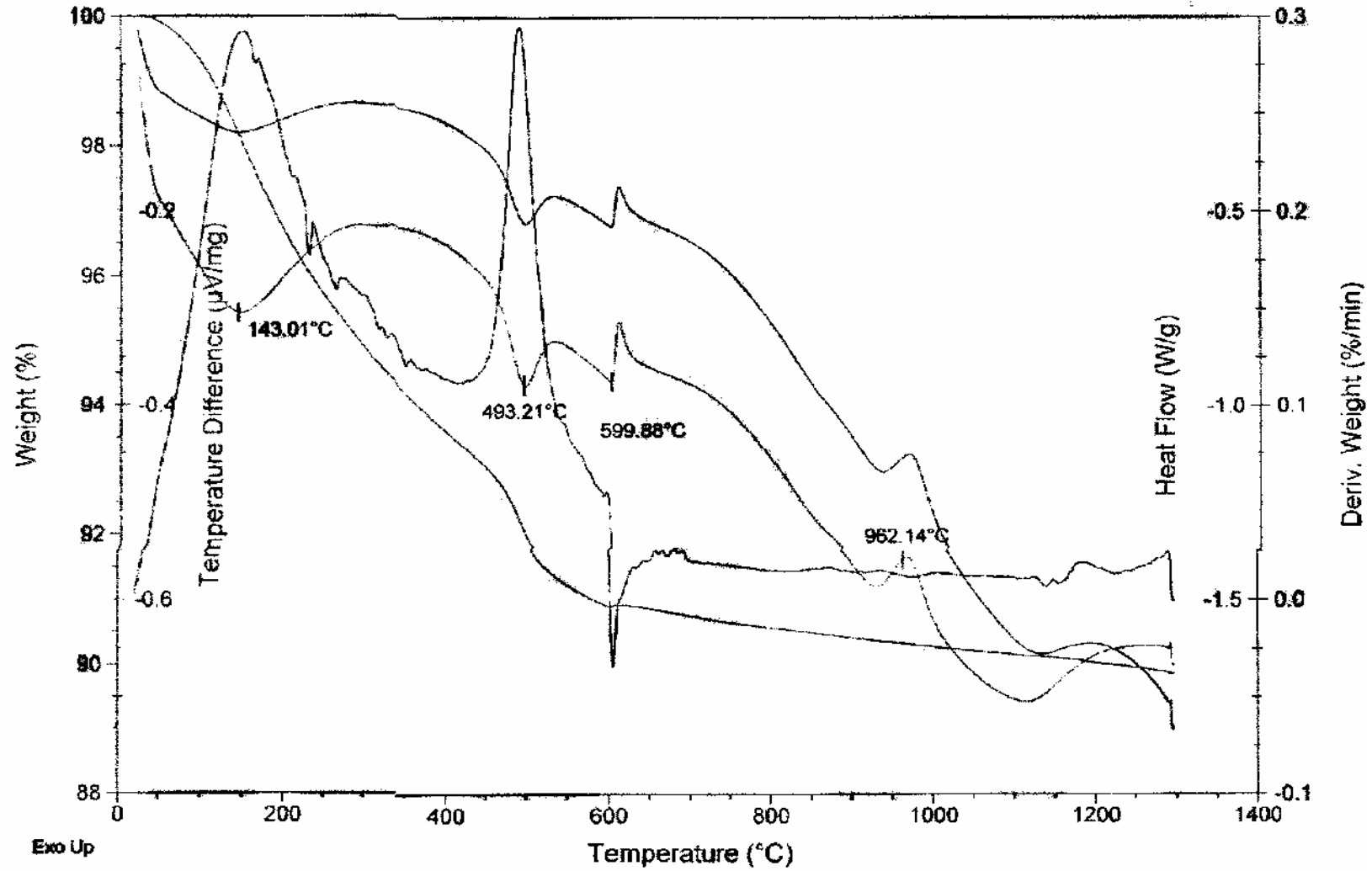


415-600 °C'ler arasında % 2,521 lik bir ağırlık kaybı meydana gelmekte olup, toplam ağırlık kaybının % 24,94 ü bu esnada meydana gelmektedir. 415 °C'ye kadar ise % 6,545 lik bir ağırlık kaybı oluşmuştur. Bu ise toplam kaybın % 64,74 ünü oluşturmaktadır. Halbuki 200 devirde aktive edilmiş numunede ise 417-659 °C'ler arasında % 7,6931 lik bir ağırlık kaybı meydana gelmekte olup, toplam ağırlık kaybının % 66,7 si bu esnada meydana gelirken, 416,72 °C'ye kadar ise % 2,8163 lük bir ağırlık kaybı oluşmuş, bu da toplam kaybın % 24,43 ünü oluşturmakta idi. Buradan anlaşılan artan değirmen hızı, oluşan ağırlık kayıplarının sıcaklıklarını ciddi oranda düşürmüştür. Dolayısıyla daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelen dehidratasyon ve dekompozisyon sıcaklıkları ciddi oranda azalmıştır.

Aynı zamanda dikkati çeken bir başka husus artan aktivasyon hızı ile toplam ağırlık kaybının azalmasıdır. 200 devirde % 11, 53 lük ağırlık kaybı, 600 devirde % 10,11'e düşmüştür. Bunun nedeninin ise daha önce de belirtildiği gibi, mekanik aktivasyon sırasında bilyaların birbiri ve numune ile çarpışması, sürtünmesi ve darbe etkisi sırasında oluşan bölgesel sıcaklık artışlarından dolayı numunede bir kısım ağırlık

kayıplarının aktivasyon sırasında oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bu numuneden oluşan fiziksel ve kimyasal su çıkışlarının birlikte düşük sıcaklıktan itibaren olduğu görülmektedir. Çünkü 200 °C'nin biraz üstündeki sıcaklıkta numunede yaklaşık % 4 lük bir ağırlık kaybı oluşmaktadır ki, bu toplam ağırlık kaybının % 39,6 sına tekabül etmektedir. Bu da, numunede oluşturulan kusurların, hasarın son derece yüksek olduğunu, bağ kuvvetlerinin son derece zayıfladığını ortaya koymaktadır.

Aşağıda Şekil 6.13 de boksitin 600 devir/dakika gezegensel bilyalı değirmen devir hızında 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri simültane olarak verilmiştir.

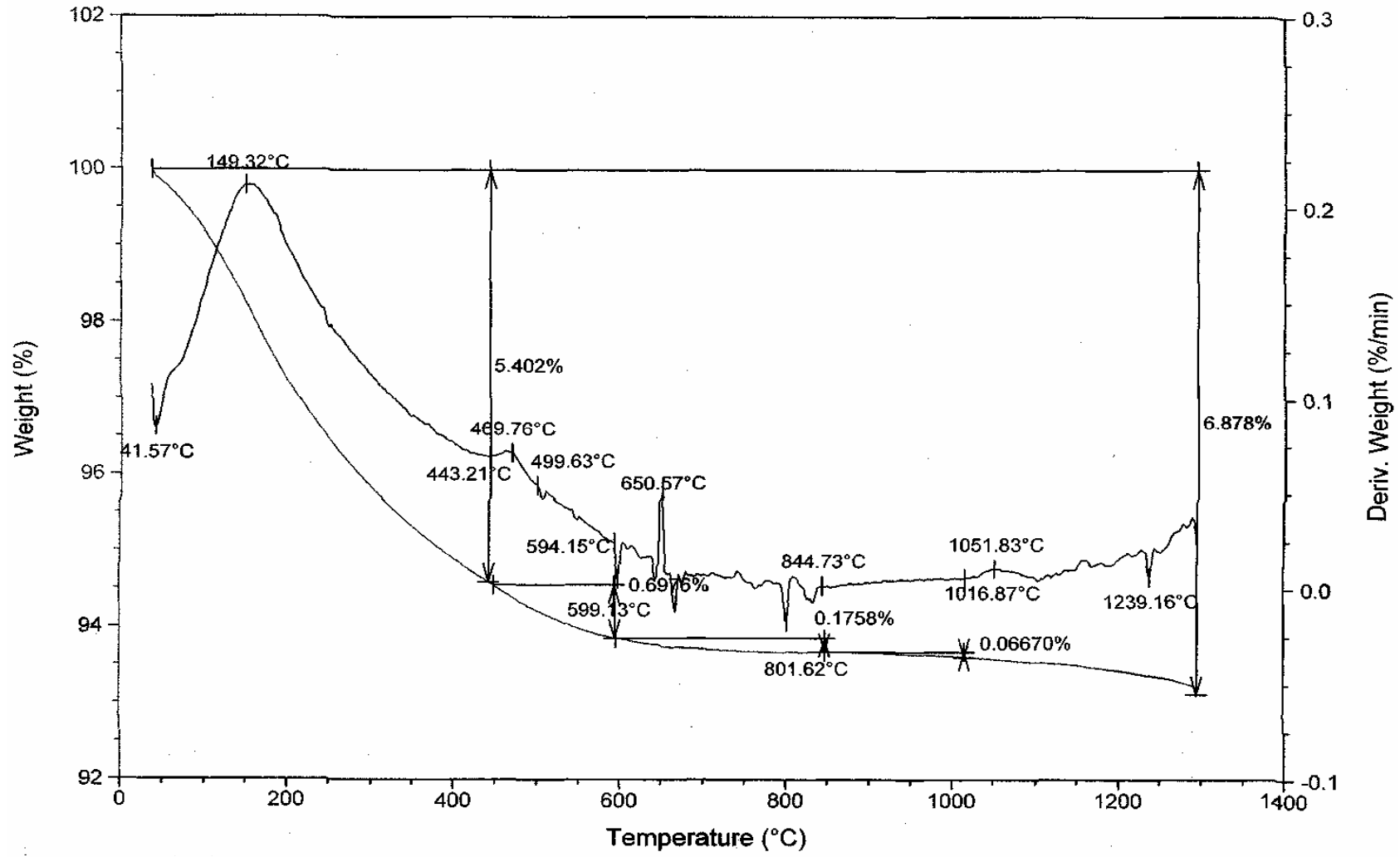


Şekil 6.13. Boksitin 600 dev/dak 75 Dakika Aktivasyonu Sonucu Elde Edilen TG-DTG-DTA-DSC Grafiği

Eğrilerden görüldüğü gibi ağırlık kaybı artan sıcaklık ile hızla artmaktadır. Aktive edilmemiş numunede oluşan piklerin maksimum sıcaklıkları sırasıyla 63,79, 279,27, 513,71, 722,14 ve 961,68 °C iken 600 devirde aktive edilmiş numunedeki piklerin maksimum sıcaklıkları sırasıyla 143,01, 493,21, 599,88 ve 962,12 °C dir. Orijinal numunede 279.27 °C de görülen pik burada kaybolmuş ve ilk pikle birleşerek büyük bir pik şeklinde ortaya çıkmıştır. Bu yüzden sanki ilk pikin sıcaklığı da artmış gibi gözükmiştir. Hâlbuki bozulan yapılar nedeni ile fiziksel su ile zayıf bağlı ve düşük sıcaklıkta uçan kimyasal sular birlikte aynı hızda çıktıklarından, tek bir pik vermişlerdir. Bu nedenle de ağırlık kaybı hızı orijinal numuneye göre son derece hızlı gerçekleşmiştir. Orijinal numunede 513.71 °C de ortaya çıkan endotermik pik, 600 devirde aktive edilmiş numunede 493,21 °C de, 722,14 °C deki pik ise 599,88 °C de maksimum vermiştir. Buradan görüldüğü gibi pik endotermik pik sıcaklıklarında yaklaşık 20 ila 120 °C arasında değişen oranlarda bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun da nedeni, x-ray de görüldüğü gibi, bozulan kristal yapılar sonucu amorf yapıların daha kolay bozunması, aktivasyon sonucu oluşan hasarlı, kusurlu yapıların daha az enerji ile kolaylıkla parçalanabilmesidir [7,41]. En son görülen ekzotermik pik sıcaklığında pek bir değişim meydana gelmemiştir.

200 devirle 600 devirde yapılan aktivasyonlar karşılaştırılacak olursa, DTA ve DSC de oluşan belirgin endotermik piklerin maksimum sıcaklıkları sırasıyla 200 devirde 52,2 116,28, 517,86 ve 648,92 °C iken, 600 devirde aktive edilmiş numunede ise sırasıyla 143.01, 493.21 ve 599.88 °C dir. 200 devirde ortaya çıkan ilk iki endotermik pik burada tek bir pik olarak ortaya çıkmıştır. Bu yüzden de bu pik sıcaklığı yükselmiş gibi gözükmiştir. Bu pik hem fiziksel hem de artan oranda kimyasal suların çıkışını gösterdiğinden dolayı biraz daha sıcaklığı artmıştır. Diğer iki pikin sıcaklıkları ise düşmüştür. Bu iki pik sıcaklığındaki düşme yaklaşık 20 ve 50 °C dir.

Aşağıda Şekil 6.14 de boksitin 600 devir/dakika dönme hızında 300 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen numunenin TG-DTG eğrileri verilmiştir.

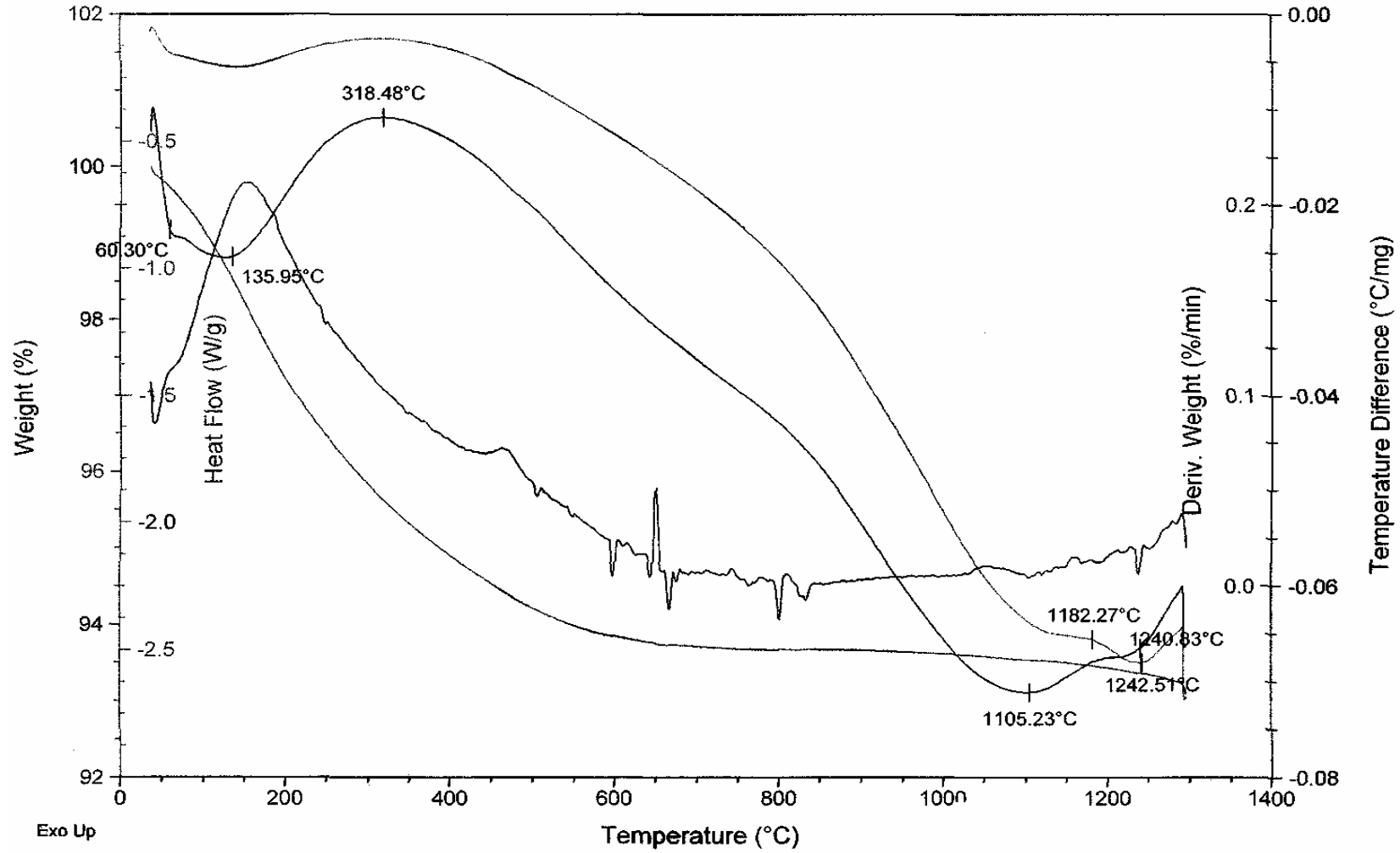


Şekil 6.14. Boksitin 600 dev/dak 300 Dakika Aktivasyonu Sonucu Elde Edilen TG-DTG Grafiği

Yukarıdaki Şekil 6.14 de TG eğrisinden görüldüğü gibi ağırlık kaybı tek kademeli bir hale gelmiştir. Artan devirle azalan kademeler, 600 devirlik sabit değirmen hızında artan sürede iyice azalarak tek basamaklı şekle dönmüştür. 600 devirde 15 dk aktivasyonda iki basamaklı olarak gözükürken TG eğrisi, 300 dk aktivasyonda tek kademeli halde gözükmektedir. Ayrıca 600 devirde 15 dk. aktivasyonda toplam ağırlık kaybı ise % 10,11 iken, burada % 6,878 lik ağırlık kaybı oluşmuştur. Ağırlık kaybındaki bu ciddi düşüş numunedeki aktivasyon sırasındaki ciddi anlamda tahrip olan, bozulan kristal yapılardan bozunmaların aktivasyon sırasında dahi ciddi oranda gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca amorflaşan bu yapıların bozunmalarının da oldukça düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği de görülmüştür. Yaklaşık 443,21 °C'ye kadar numunede % 5,402 lik ağırlık kaybı oluşmaktadır ki, bu toplam kaybın % 78,6 sıdır. Bu rakam yukarıda bahsedilen ifadeyi son derece doğrulamaktadır.

Buradan anlaşılan artan değirmen hızı ve aktivasyon süresi, oluşan ağırlık kayıplarının toplam % sini ve sıcaklıklarını ciddi oranda düşürmüştür. Dolayısıyla daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelen dehidratasyon ve dekompozisyon sıcaklıkları ciddi oranda azalmıştır.

Aşağıda Şekil 6.15 de boksitin 600 devir/dakika gezegensel bilyalı değirmen devir hızında 300 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen numunenin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri simültane olarak verilmiştir.



Şekil 6.15. Boksitin 600 dev/dak 300 Dakika Aktivasyonu Sonucu Elde Edilen TG-DTG-DTA-DSC Grafiği

Yukarıdaki Şekilden görüldüğü gibi 300 dakika aktivasyon sonucu yapının hemen hemen tamamen amorf hale gelmiş olması nedeni ile, daha önce DTA ve DSC eğrilerinde görülen birçok pik burada görülmemiştir. 600 devirde 75 dk. aktive edilmiş numunedeki endotermik pikler sırasıyla 143.01, 493.21 ve 599.88 °C de iken, bu numunede sadece yaklaşık 136 °C de ortaya çıkmıştır. Bu da yukarıdaki ifadeyi doğrulamaktadır. Bu sonuçları ve ifadeyi X-ray dataları da doğrulamaktadır.

6.5. Sonuçlar ve neriler

1-Boksitin mineralojik yapısının diasporitik olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca yapıda yüksek oranda illit ve hematitin de olduğu belirlenmiştir.

2-X-ray çalışmaları ile artan aktivasyon ile amorflaşmanın arttığı ispatlanmıştır.

3-SEM ve EDS alışmaları ile de orijinal ve aktive edilmiş numunelerde tanelerin morfolojileri ile elementlerin dağılımlarının nasıl değiştiği ortaya konmuştur.

4-Aktivasyon işleminde değirmen hızının artmasıyla toplam ağırlık kaybının azaldığı, aynı şekilde reaksiyonların pik sıcaklıklarının ise dūřtüėü tespit edilmiştir.

5-Aktivasyon işleminde sürenin artmasıyla ağırlık kaybı hızının son derece arttığı, aynı şekilde reaksiyonların pik sıcaklıklarının dūřtüėü ve birçok pikin kaybolarak bozunmaların son derece kolaylaştığı ortaya çıkmıştır. Bu da pirometalurjik prosesler yoluyla bu tür cevherlerin işlenmesi, değerlendirilmesi durumunda önemli bir avantaj sağlayacaktır. Ayrıca aktive edilmiş cevherlerin hidrometalurjik prosesler yoluyla çözündürme işlemlerinin de muhtemelen kolaylaşacağı açıktır. Bu sonuçlardan özellikle yüksek basınç ve sıcaklık şartlarında liç edilebilen bu tür diasporitik veya böhmitik boksitlerin (hatta muhtemelen sülfürlü cevherlerin) daha düşük sıcaklıklarda özündürülebilmelerinde aktivasyon işleminin önemli bir katkı sağlayacağı da ileri sürülebilir.

Öneriler ise şöyle ifade edilebilir:

1-Daha farklı aktivasyon değirmen hızları ve süreleri denenebilir

2-Alkali katkılı numuneler için de çalışmalar yapılarak yüksek sıcaklık katı faz reaksiyonları üzerine mekanik aktivasyonun etkisi araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] KAZDAL, H., "Alüminyum Alaşımlarının Otomotiv Endüstrisinde Uygulamaları ve Geleceği", TÜBİTAK Projesi No, MAM-MKTAN/OSD, Gebze-Kocaeli, Mayıs 2000.
- [1] ÇAMLIDERE, T., "Alüminyum Sanayimiz ve Seydişehir", Maden Mühendisleri Odası Grup Eğitimi, Ankara, Haziran 2005.
- [2] www.maden.org.tr ve www.mta.gov.tr
- [3] DEMİRCİ, A., T.C. Başbakanlık -DPT- Özel İhtisas Komisyonu Raporu, "Alüminyum Hammaddeleri", Yayın No: DPT 2121- ÖİK:326, Ankara, Mart 1988.
- [4] Komisyon, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, "Demir Dışı Metaller Sanayi", Alüminyum Alt Komisyonu Raporu, DPT Yayın No:2537-ÖİK:553 Ankara, 2000.
- [5] II. "Alüminyum Sempozyumu ve Sergisi Sonuç Bildirgesi" Seydişehir – Konya, 22-24 Mayıs, 2003.
- [6] ALP, A., "Muğla Boksitlerinden Alümina Üretiminde Verimlilik Koşullarının İncelenmesi", Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1996.
- [7] KOMİSYON, Metal Madenler Alt Komisyonu Boksit Çalışma Raporu, Özel Madencilik İhtisas Komisyonu Raporu, DPT Yayın No:DPT2625-ÖİK:636, Ankara, 2001.
- [9] TÜMEN, T., "Dünya'da ve Türkiye'de Birincil Alüminyum Üretiminde Hammadde Rezervleri", II. Alüminyum Sempozyumu, Mayıs 2003.
- [10] GÜLFEN, G., "Hidroklorik Asit Çözeltilisinde Milas Boksit Cevherlerinin Çözünürlüğü", Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Şubat 1998.
- [11] KARA, M., "Alüminyum Oksidin Sürünme ve Aşınma Davranışları", Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Eylül 1998.
- [12] PEHLİVAN, M., "Alümina Üretim Yöntemleri", Etibank Bülteni, Sayı:50, 11-14 Mayıs , 1983.

- [13] ORHAN, E.L., "Isparta Yöresi Boksitlerinin Değerlendirilmesi", Bitirme Tezi, SAÜ, Ocak 2003.
- [14] TAŞKIN, E., Boksitten Alumina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, 2005.
- [15] GENÇER, E., NEMLİ, H.F., "Boksitten Alümina Üretimine Kimyasal Temeli ve Teknolojisi", Alümina Üretiminde Grup Eğitimi, United Nations Industrial Development Organization, Aluterv-FKI, 1979.
- [16] BALAZ, P., "Extractive Metallurgy of Activated Mineral", Elsevier Science B.V., 2000.
- [17] KÜÇÜK, F., Mekanik Aktive Edilmiş Alunitin Termal Dekompozisyon Kinetiğinin Termogravimetrik Yöntemle İncelenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, 2006.
- [18] ERKUŞ, S., Asidik Ortamda Alunitten Alumina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, 2006.
- [19] BALAZ, P., Mechanical Activation in Hydrometallurgy, Int. J. Mineral Processing, 72, 341-354, 2003.
- [20] YILDIZ, K., Alp, A., Metalurjik Proseslerde Mekanik Aktivasyon, Metal Dünyası, Sayı 146, 119-121, Temmuz 2005.
- [21] OZAWA, T., Thermal analysis-review and prospect, Thermochemica Acta, 355, 35-42, 2000.
- [22] GALWEY, A.K., Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations, A literature appraisal, Thermochemica Acta, 413, 139-183, 2004
- [23] CABALLERO, J.A., CONESA, J.A., Mathematical considerations for nonisothermal kinetics in thermal decomposition, J.Anal.Appl.Pyrolysis, 73, 85-100, 2005.
- [24] KEULEERS, R.R., JANSSENS, F., DESSEYN, H.O., Comparison of some methods for activation energy determination of thermal decomposition reactions by thermogravimetry, Thermochemica Acta, 385, 127-142, 2002.
- [25] OZAWA, T., Kinetic analysis by repeated temperature scanning. Part I. Theory and methods, Thermochemica Acta, 356, 173-180, 2000.
- [26] BROWN, M.E., Introduction to Thermal Analysis-Techniques and Applications, 2nd Ed., Kluwer Academic Pub., NJ,USA, 2001.

- [27] MAMLEEV, V., BOURBİGOT, S., LE BRAS, M., DUQUESNE, S., SESTAK, J., Modelling of nonisothermal kinetics in thermogravimetry, *Phys.Chem. Chem.Phys.*, 2, 4708-4716, 2000.
- [28] KHAWAM, A., FLANAGAN, D.R., Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics I.isothermal kinetic studies, *Thermochimica Acta*, 429, 93-102, 1995.
- [29] Lİ, C.R., TANG, T.B., A new method for analysing non-isothermal thermoanalytical data from solid-state reactions, *Thermochimica Acta*, 325, 43-46, 1999.
- [30] SEWRY, J.D., BROWN, M.E., Model-free kinetic analysis, *Thermochimica Acta*, 390, 217-225, 2002.
- [31] YUE, L.H., JIN, D.L., LU, D.Yi., XU, Z.D., The non-isothermal kinetic analysis of thermal decomposition of $Mg(OH)_2$, *Acta Phys. Chim.Sin.*, 21(7), p.752-757, 2005.
- [32] YILDIZ, K., ARSLANOĞLU, Z., TOPLAN, H.Ö., Mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyonu, 12.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongre ve Fuarı, İstanbul, 28 Eylül-2 Ekim 2005.
- [33] ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ.A., Optimum Conditions for Leaching Calcined Alunite Ore in Strong NaOH, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol.38, No.4, p.249-255, 1999.
- [34] KÜÇÜK, A., GÜLABOĞLU, M.Ş., Thermal Decomposition of Şaphane Alunite Ore, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6028-6032, 2002.
- [35] ÖZDEMİR, M., ÇETİŞLİ, H., Extraction kinetics of alunite in sulfuric acid and hydrochloric acid, *Hydrometallurgy*, 76, 217-224, 2005.
- [36] BALAZ P, BOLDIZAROVA E, ACHIMOVICOVA M, KAMMEL R, Leaching and dissolution of a pentlandite concentrate pretreated by mechanical activation, *Hydrometallurgy*, 57(1), 85-96, 2000.
- [37] OHLBERG SM, STRICKLER DW, Determination of percent crystallinity of partly devitrified glass by X-ray diffraction, *Journal of American Ceramic Society*, 45, 170-171, 1962.
- [38] TROMANS, D., Meech, J.A., Enhanced Dissolution of Minerals: Microtopography and Mechanical Activation, *Minerals Engineering*, Vol.12, No.6, 609-625, 1999.
- [39] TROMANS, D., Meech, J.A., Enhanced Dissolution of Minerals: Stored Energy, Amorphism and Mechanical Activation, *Minerals Engineering*, Vol.14, No.11, 1359-1377, 2001.

- [40] KÜÇÜK, F., Yıldız, K., The decomposition kinetics of mechanically activated alunite ore in air atmosphere by thermogravimetry, *Thermochimica Acta*, 448, 107-110, 2006.
- [41] SYMKATZ-KLOSS, W., *Differential Thermal Analysis*, Springer-Verlag, New York, 1974.
- [42] TODOR D.N., *Thermal Analysis of Minerals*, Abacus Press, Kent, 1976.
- [43] LEVY, P.F. .*Thermal Analysis an OWERVIEV*, International Laboratory 61- 71, Jan / Feb. 1971.
- [44] ERDOĞAN, B., ALPUT, O., Metal Bloku DTA Yönteminde Kalibrasyon , IV. Kimya ve Kim. Müh. Sempozyumu, Elazığ, 286 – 287, Haziran 1987.
- [45] WALTON, H. F. , *Principles and Methods of Chemical Analysis*, Vol. 17, 196-201, 1979.
- [46] WHITTEHEAD, W. L. , BREGER, LA, *Volum Differential Thermal Analysis*, 111, 272-281,1950.
- [47] GORBACHEV, V. M. ,A Method Determining The Starting Temperature Of The Thermal Effect, *J. of Thermal Analysis*, 19(1980), 377-380.
- [48] MARTİ, E. , HEIBER O. , GEOFFROY, A. , *Enthalpy Determination by DSC and DTA*, *Thermal Analy.*, 7.th Int. Conf. on Ther. Analy Vol. 1 Edited: MILLER, B., John Wiley and Sons, New Jersey, 1982.
- [49] SHISKIN, Y. U. ,The Role of The Reference Material in Differen Tial Thermal Analysis , *J. of Ther. Anal.*, 27(1983)113-124.
- [50] OSV/ALD, H. R. ,WIEDEMANN H.G. ,Factors Influencing Thermoanalytical Curves, *Journal of Thermal Anal.*, 12(1977) 147-168.
- [51] ALP, A., YILDIZ, K, AYDIN, A.O, Termal Analiz Yöntemleri ve Uygulamaları, *Metallurji Dergisi*, Haziran-1997/108, 11-17.
- [52] PAULIK, F., AMOLD,-M., Simultaneous TG, DTA . and EGA Technique for the Determination of Carbonate. Sulphate, Pyrite and Organic Material in Minerals, Soils and Rocks, *J.of Ther. Anal.*, 39(1993), 1079-1090.
- [53] PAULIK, J., PAULIK, F., *Thermogastitrimetrische Untersuchung von Bauxiten*, *Thermal Analysis*, V.1, Proc. Third Icta Davos, 489-495, 1971.
- [54] DEXPERT, H., LARUE, J.F., MUTIN, I., MORAWECK, B., BERTAUD, Y., and RENOUPREZ, A., Thermal Transformation of Transition Aluminas, *Journal of Metals*, 17-21, November, 1985.

- [55] MEHTA, S.K., KALSATRO, A., Kinetics and Hydrothermal Transformation of Gibbsite, *Journal of Thermal Analysis*, 367, 267-275, 1991.
- [56] BRADY, G.S., CLAUSER, H.R., *Materials Handbook* Mc Graw-Hill Book Company, 13 th Edition, New York, 1991.
- [57] POPESCU, C., SEGAL, E., On The Differences Between Linear and Non-Linear Temperature Programmes, *J. of Thermal Analy.*,24, 309-310, 1982.
- [58] EWING, G. W., *Instrumental Methods of Analysis*, Editors : Elving.P.O. Kolt Hoff I. M., John Wiley and Sons, USA, 1974.
- [59] TEREM, H. F. , Termogravimetri ve Türkiyedeki Tatbikatı, TÜBİTAK V. Bilim Kongresi, Müh. Araştırma Grubu Tebliği, İstanbul,1-25, 1975.
- [60] MACKENZIE, R. C. , *Differential Thermal Analysis*, Vol.I, Academic Press, New York 1970.
- [61] KIRK – OETHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2.nd Edition, Editorial Board H. F. Mark Vol. 20, John Wiley and Sons, 1967.
- [62] MACKENZIE, R. C., *Numen Clature in Thermal Analysis*, 21, 173-175,1981.
- [63] WENDLAND W.M., *Thermal Methods of Analysis*, Editors : Elving, P.J. Kulthoff, USA, 1974.
- [64] EMMERICH W. D. , KAISENBERGER E., ' Simultaneous TG-DTA Mass Spectrometry to 1550, *Journal of Thermal Analysis*, 2.nd Edition , New Deilhi, 1996, .68-79.
- [65] IWANCIW, E. ,ZAYAC, J. KUSTOWSKI L., *Zeszyt Naukave Akademi Gorniczo - Hutniczes Ęm. Stanslavva Staszica* 308-1972.
- [66] REDFEM, J.P., "Application of Thermal Analysis", *J.of Ther. Ani.*, 27(1983), 427-438.
- [67] PAULIK, I, PAULIK, F., ARNOLD, M., "Simultaneous TG, DTG, DTA ve EGA Technique for the Determination of Carbonate, Sulphate, Pyrite and Organic Material in Minerals, Soils and Rocks", *Journal of Thermal Analysis*, 25(1982), 327-340.
- [68] KORNEVA, T.A., YUSUPOV, T.S., LUKJANOVA, L.G., GUSEV, G.M., *Thermal Analysis of Mechanically Activated Bauxites*, *Thermal Analysis*, Vol.2-Proceedings Fourt ICTA Budapest, 659-666,1974.

- [69] QUINSON, J.F., MURAT, M., BOUSTER, C, Thermal Evaluation of Bauxites, Compared Study by Calorimetry and by TG, DTG, DTA Methods, Analytical Implications, Trav. ICSOBA, 13, 329-338, 1976.
- [70] MACEJEV/SKI, M., RICHARZ, W.H., Thermal Analysis of Bauxite, *Chimia-39*, Nr.2-3, 68-73, Feb.-Mar. 1985.
- [71] SUKE, S.K., SOLYMAR, K., TOTH, P, Thermogravimetric Examination of Sideritic and Pyritic Bauxites, *Erzmetall-35*, Nr.1 1,564-568, 1982.
- [72] HOLM, J.L., LONVIK, K., Investigation of Some European and South American Bauxites by Thermo-sonimetry, 7 th Int.Conf. on Thermal Analysis Vol.1, Ed.:Miller,B., John Wiley and Sons, 306-312, 1982.
- [73] MEHTA, S.K., KALSATRO, A., High Temperature Solid-State Transformation in Jammu Bauxite, *Journal of Thermal Analysis*, 38,2455-2458,1992.
- [74] KHOSLA, S.N., KOUL, V.K., Chemical, Dehydration, Differential Thermal and X-ray Analysis of Salal Bauxite Deposites, *Journal of Thermal Analysis*, 30, 137-143,1985.
- [75] LASKOU M., MARGOMENOU G., LEONIDOPOULOU , V. BALEK, Thermal Characterization of Bauxite Samples, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 84, 1, 141 –145, 2006.
- [76] GARCIA J.,GUINEAA, V., CORRECHERB, J. RUBIOC, F.J. VALE, Fuentes Effect of preheating on diaspore: Modifications in colour centres, structure and light emission, *Journal.of Physic and Chemistry of Solids* 66, 1220–1227, 2005.
- [77] H. K. D. H. Bhadeshia, *Thermal Analysis Technics*, University of Cambridge, *Materials Science and Metallurgy*
- [78] YILDIZ, O. The effect of heat treatment on colemanite processing: a ceramic application, *Powder Technology* 142, 7–12, 2004.
- [79] ESMAT, M.A. ASHRAF, F.A. “Sol-Gel preparation of boron-containing cordierite $Mg_2(Al_{4-x}B_x)Si_5O_{18}$ and its cyrstallization ” *Materials Characterization* 57, 414–418, 2006.
- [80] ELBEYLİ, İ.Y. DERUN, E.M GÜLEN, J PİŞKİN, S. Thermal analyses of borogypsum and its effects on the physical properties of Portland cement, *Cement and Concrete Research* 33, 1729–1735, 2003.
- [81] BERMANEC, V. FURIC, K. RAGIC, M. KNIEWALD. G. Thermal stability and vibrational spectra of the sheet borate tuzlaite, *American Mineralogist*, Volume 88, 271–276, 2003.

ÖZGEÇMİŞ

Atilla CEBECİ, 25.05.1979 yılında Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sapanca da tamamladı. 1998–2000 yılları arasında Selçuk Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu İnşaat Programını ve ardından 2000 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünü bitirdi. 2005 yılında Sapanca da Kamu kuruluşlarında çeşitli görevler yaptı. Yine aynı yıl Martaş Mermer Fabrikasında Fabrika Müdürlüğü görevi yaptı. 2005 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitime başladı. Halen aynı bölümde Yüksek Lisans eğitimi kapsamında TÜBİTAK destekli bir projede Araştırmacı görevine devam etmektedir.