

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEKANİK AKTİVASYONUN
JİPSİN ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ISIL DAVRANIŞINA ETKİSİ

MUHAMMED ŞENER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MALATYA
Haziran 2012

Tezin Başlığı : Mekanik aktivasyonun jipsin ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ısı davranışına etkisi
Tezi Hazırlayan : Muhammed Şener
Sınav Tarihi : 18/06/2012

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri (ilk isim jüri başkanı, ikinci isim tez danışmanı)

Prof. Dr. Musa SARIKAYA
Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU
Yrd. Doç. Dr. M. Deniz TURAN

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “MEKANİK AKTİVASYONUN JİPSİN ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ISIL DAVRANIŞINA ETKİSİ” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Muhammed ŞENER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MEKANİK AKTİVASYONUN JİPSİN ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ISIL DAVRANIŞINA ETKİSİ

Muhammed Şener

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

121 + xvi sayfa

Danışman : Prof. Dr. Murat Erdemoğlu

Jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), doğal olarak bulunan ve kristal yapısında iki mol su bulunduran bir kalsiyum sülfat mineralidir. Jipsin bünyesinde yarım mol su kalacak şekilde ısıtılmasıyla alçı ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) elde edilir. Toz alçı suyla karıştırılınca tekrar katılaşarak bağlayıcılık özelliği taşıyan bir yapı malzemesine dönüşür. Jips ısıtma sıcaklığı artarsa anhidrit (CaSO_4) elde edilir.

Bu tez çalışmasında, mekanik aktivasyon yardımı ile jips mineralinin alçı ve anhidrite dönüşüm kalsinasyon sıcaklığının düşürülmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda alçı taşı, tungsten karbür öğütme ortamlı gezegensel bilyalı değirmen kullanılarak aşırı öğütmeye maruz bırakılmıştır. Öğütülmemiş ve çeşitli sürelerde öğütülerek elde edilen örnekler BET yüzey alanı analizi, SEM (taramalı elektron mikroskobu), XRD (x-ışını difraktometrisi), PSD (tane boyu dağılımı), IR (infrared spektroskopisi), TG (termogravimetri) ve DSC (diferansiyel tarama kalorimetresi) analizleri yardımıyla yoğun bir biçimde karakterize edilmiştir.

Toz karakterizasyonu için gerçekleştirilen çalışmaların sonuçlarının değerlendirilmesiyle şu bulgular elde edilmiştir: PSD ve SEM analizleri yardımıyla, 15 dakika öğütme süresine kadar numunelerin tane boyunda önce azalma, daha uzun sürelerde ise, ince tanelerin agregasyonuna bağlı olarak artış olduğu belirlenmiştir. Öğütülmüş örneklerin BET yüzey alanı, öğütme süresine paralel olarak artmıştır. Az da olsa mekanik aktivasyona sebep olacak kadar bazı XRD kristal yapı bozukluklarına rastlanmıştır. TGA sonuçları jipsin alçıya ve alçının anhidrite dönüşüm sıcaklık bölgeleri daha düşük sıcaklık bölgelerine kaydığını göstermektedir. DSC analizi sonuçlarına göre, 15 ve 18 dakika öğütme sonunda, jipsin tamamıyla anhidrite dönüşümü için gereken toplam spesifik enerji miktarında anlamlı bir azalma olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, başlıca düşük Mohs sertlik değeri ve yapısal su içeriğine bağlı olarak uzun süreler öğütülmesi çok zor olmasına rağmen, jipsin mekanik aktivasyonunun olanaklı ancak çok zor olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Jips, Mekanik Aktivasyon, Isıl Davranış, Toz Karakterizasyonu

ABSTRACT

Master of Science Thesis

Effect of mechanical activation on the thermal behavior of gypsum
($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Muhammed Şener

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mining Engineering

121 + xvi pages

Supervisor : Prof. Dr. Murat Erdemoğlu

Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) is a naturally occurring calcium sulphate mineral, which contains two moles of water in crystal structure. By heating to leave a half mole of water in gypsum structure, plaster ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) is manufactured. When powdered plaster is mixed with water, it solidifies again, and transforms to a building material with binding feature. If the heating temperature of gypsum increases, anhydrite (CaSO_4) is obtained.

In this thesis, with the help of mechanical activation, decrease in the calcination temperatures of gypsum for conversion to plaster and anhydrite was the aim. For this purpose, gypsum was exposed to intensive milling using planetary ball mill with tungsten carbide milling media. Unmilled gypsum sample and samples obtained by milling for various periods was characterised intensively by means of BET surface area analysis, SEM (scanning electron microscopy), XRD (X-ray diffractometry), PSD (particle size distribution), IR (infrared spectroscopy), TG (thermogravimetry) and DSC (differential scanning calorimetry).

The powder characterization studies revealed the following results: particle size of samples, determined by PSD and SEM analysis, decreased at first up to 15 min of milling and then increased due to aggregation of fine particles. BET Surface area of the milled samples increased in parallel with milling time. Several XRD crystal structural disorders in the mineral gypsum, which may cause to mechanical activation was encountered. The TGA results show that temperature regions where gypsum converts to plaster and where plaster converts to anhydrite shift to low temperature regions. According to DSC analysis, as a result of milling for 15 and 18 min, it was determined that there was a significant decrease in the total specific energy required for the complete conversion of gypsum to anhydrite.

It is concluded that mechanical activation of gypsum is achievable but very challenging, given its difficulty of milling for prolonged periods mainly due to low Mohs hardness value and its structural water content.

KEY WORDS: Gypsum, Mechanical Activation, Thermal Behavior, Powder Characterization

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vii
TEŞEKKÜR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Mekanik Aktivasyon	3
2.2. Karakterizasyon Yöntemleri	10
2.2.1. Termal analiz yöntemleri.....	10
2.2.2. X-ışınları difraktometrisi (XRD)	16
2.2.3. Yüzey alanı ölçümü (BET).....	18
2.2.4. Tane boyut dağılımı ölçümü (PSD).....	21
2.2.5. İnfrared spektroskopisi (IR).....	24
2.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	27
2.3. Jips Minerali ve Genel Özellikleri	31
2.3.1. Jips mineralinin oluşumu	31
2.3.2. Jipsin mineralojik özellikleri.....	31
2.3.3. Jipsin kalsinasyonu.....	32
2.3.4. Jipsin kullanım alanları	33
2.3.5. Önemli jips yatakları	40

3. MATERYAL VE YÖNTEM	41
3.1. Materyal	41
3.2. Yöntem	43
3.2.1. Numune temini ve hazırlanması	44
3.2.2. Mekanik aktivasyon işlemleri	45
3.2.3. Karakterizasyon çalışmaları.....	48
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	50
4.1. Hazırlık Çalışmaları ve Optimum Çalışma Koşulların Belirlenmesi	50
4.2. Kalsinasyon Koşulları.....	55
4.3. Öğütülmüş Numunelerin SEM Görüntüleri.....	56
4.4. Tane Boyu Analiz Sonuçları.....	64
4.5. Yüzey Alanı Ölçüm Sonuçları	68
4.6. XRD Analiz Sonuçları	70
4.7. IR analiz Sonuçları.....	75
4.8. Termal Analiz Sonuçları	78
4.9. Kalsinasyon Çalışmaları	86
4.9.1. Kalsinasyon ürünlerinin SEM görüntüleri	87
4.9.2. Kalsinasyon ürünlerinin XRD analiz sonuçları	91
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	106
6. KAYNAKLAR	108
EKLER.....	115
ÖZGEÇMİŞ.....	121

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının konusunu öneren ve çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemeyerek tez çalışmamı tamamlamamı sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr Murat ERDEMOĞLU'na ;

Tez çalışmamız için gerekli numunelerin teminini sağlayan Arslanlı Alçı Fabrikası (Elazığ) yetkilisi Sayın Şenay BEKLEN'e ;

Termal analiz deneyleri sırasında Prof. Dr. Hikmet SAYILKAN İleri Malzemeler Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı'nın olanaklarından yararlanmamı sağlayan hocam Sayın Doç. Dr. Meltem ASİLTÜRK'e ;

Deneysel çalışmalar sırasında tane boyu analiz cihazının kullanımında yardımını gördüğüm hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa BİRİNCİ'ye ;

Tez çalışmalarımızda ihtiyaç duyduğumuz; DSC analizlerini yapan hocalarım Sayın Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK ve Sayın Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE ile Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı çalışanlarına, BET analizlerini yapan hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL ile Bilecik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına, XRD, SEM ve FTIR analizlerini yapan üniversitemiz bilimsel ve teknik araştırma merkezi çalışanlarına;

Çalışmalarımıza 111M028 numaralı proje ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK-ARDEB yetkililerine,

Çalışmalarımıza 2011/108 numaralı proje ile maddi destek sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi yetkililerine,

“İz Bırakanlar Bursu” kapsamında çalışmalarımızı destekleyen Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, TÇMB, yetkililerine,

Ayrıca, bugüne kadar olduğu gibi, yüksek lisans eğitimim süresince de maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür eder, bu çalışmanın ülkemize faydalı olmasını dilerim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Mekanik aktivasyon amacı ile kullanılan değirmenler.	6
Şekil 2.2. Yoğun enerji aktarmalı değirmen türleri.	7
Şekil 2.3. Lurgi-Mittenberg prosesinin akım şeması.	8
Şekil 2.4. Çeşitli süreler öğütülmüş piritin termogravimetrik davranışı.	12
Şekil 2.5. Çeşitli süreler öğütülmüş sideritin termogravimetrik davranışı.	13
Şekil 2.6. Çeşitli süreler öğütülmüş ilmenit mineralinin XRD analizi.	17
Şekil 2.7. Çeşitli süreler öğütülmüş kromit cevherinin XRD analizi.	17
Şekil 2.8. Çeşitli süreler öğütülmüş boehmit mineralinin XRD desenleri.	18
Şekil 2.9. Çeşitli süreler öğütülmüş portland çimentonun BET grafiği.	19
Şekil 2.10. Çeşitli süreler öğütülmüş olivinin BET grafiği.	20
Şekil 2.11. Çeşitli süreler öğütülmüş fosforit mineralinin BET grafiği.	20
Şekil 2.12. Çeşitli süreler öğütülmüş ilmenit mineralinin PSD grafiği.	22
Şekil 2.13. Çeşitli süreler öğütülmüş hematit mineralinin PSD grafiği.	23
Şekil 2.14. Çeşitli süreler öğütülmüş boehmit mineralinin PSD grafiği.	23
Şekil 2.15. Doğal jipsin IR grafiği.	25
Şekil 2.16. Çeşitli süreler öğütülmüş boehmit mineralinin IR grafiği.	26
Şekil 2.17. Çeşitli süreler öğütülmüş pirotit mineralinin SEM görüntüleri.	28
Şekil 2.18. Çeşitli süreler öğütülmüş kaolin mineralinin SEM görüntüleri.	29
Şekil 2.19. Çeşitli süreler öğütülmüş kromit cevherinin SEM görüntüleri.	29
Şekil 2.20. Çeşitli süreler öğütülmüş magnezyumun SEM görüntüleri.	30
Şekil 2.21. Alçı üretimi akım şeması	34
Şekil 2.22. Alçıder üyesi firmalar	38
Şekil 3.1. Saf ve referans numuneye ait XRD desenleri.	42
Şekil 3.2. Deneysel yöntemin akım şeması ve yapılacak çalışmaların özeti. ...	43
Şekil 3.3. Numune hazırlanması akım şeması	44
Şekil 3.4. Mekanik aktivasyon işlemlerinde kullanılan değirmen makinesi	45
Şekil 3.5. Mekanik aktivasyon işlemlerinde kullanılan havan ve bilyalar	46
Şekil 3.6. Havanın değirmendeki yatağına yerleştirilmesi	46
Şekil 3.7. Gezegensel değirmen makinesinin çalışma prensibi.	47
Şekil 4.1. 0 ve 5 dakika öğütme sonucunda havan ve bilyaların durumu	50
Şekil 4.2. Belirlenen koşullarda 5 , 10 ve 15 dakika öğütme sonunda havan ve bilyaların durumu.	53

Şekil 4.3. Belirlenen koşullarda 18 ve 20 dakika öğütme sonunda havan ve bilyaların durumu.....	54
Şekil 4.4. Belirlenen koşullarda 25 dakika öğütme sonucu havan ve bilyaların durumu	55
Şekil 4.5. Referans numuneye ait SEM görüntüleri.....	57
Şekil 4.6. G5 numunesine ait SEM görüntüleri.....	58
Şekil 4.7. G10 numunesine ait SEM görüntüleri.....	59
Şekil 4.8. G15 numunesine ait SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.9. G18 numunesine ait SEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.10. G20 numunesine ait SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.11. Çeşitli süreler öğütülmüş jips numunesine ait SEM görüntüleri.	63
Şekil 4.12. Öğütülmemiş ve çeşitli süreler öğütülmüş jips numunesine ait tane boyu dağılımları	64
Şekil 4.13. Öğütülmemiş ve çeşitli süreler öğütülmüş jips numunelerine ait SEM görüntüleri.....	65
Şekil 4.14. G18 ve G20 numunelerinin SEM görüntüleri	66
Şekil 4.15. Çeşitli süreler öğütülmüş jips numunelerinin tane boyut dağılımı ...	66
Şekil 4.16. Çeşitli süreler öğütülmüş selestitin PSD grafiği	67
Şekil 4.17. Öğütülmemiş ve çeşitli süreler öğütülmüş jips numunelerine ait yüzey alanı ölçüm değerleri.....	68
Şekil 4.18. Çeşitli süreler öğütülmüş sideritin yüzey alanı değişim grafiği	69
Şekil 4.19. Saf ve referans numuneye ait XRD desenleri.....	70
Şekil 4.20. Referans ve G serisi numuneleri XRD desenleri	71
Şekil 4.21. $2\theta = 11,69^\circ$ pikiinde, öğütme ile meydana gelen alan ve yükseklik değişimi	73
Şekil 4.22. $2\theta = 20,78^\circ$ pikiinde, öğütme ile meydana gelen alan ve yükseklik değişimi	74
Şekil 4.23. $2\theta = 23,45^\circ$ pikiinde, öğütme ile meydana gelen alan ve yükseklik değişimi	74
Şekil 4.24. $2\theta = 29,16^\circ$ pikiinde, öğütme ile meydana gelen alan ve yükseklik değişimi	75
Şekil 4.25. Referans ve saf numuneye ait FT-IR grafiği	76
Şekil 4.26. Çeşitli süreler öğütülmüş jips numunelerine ait FT-IR grafikleri.	77
Şekil 4.27. Referans numuneye ait TG ve DTA eğrileri.....	78

Şekil 4.28. G5 numunesine ait TG ve DTA eğrileri	79
Şekil 4.29. G10 numunesine ait TG ve DTA eğrileri	80
Şekil 4.30. G15 numunesine ait TG ve DTA eğrileri	80
Şekil 4.31. G18 numunesine ait TG ve DTA eğrileri	81
Şekil 4.32. G20 numunesine ait TG ve DTA eğrileri	82
Şekil 4.33. Referans ve G serisi numunelerine ait TG eğrilerinin karşılaştırılması	82
Şekil 4.34. Yapay jipsin DSC ve TG grafikleri.	84
Şekil 4.35. Doğal jipsin TG ve DSC grafiği	84
Şekil 4.36. SAF, REF ve el havanında öğütülmüş REF örneklerinin sıcaklığa bağlı ağırlık kaybı	86
Şekil 4.37. REF ve G serisi numunelerinin TG eğrileri	87
Şekil 4.38. Referans numunenin 180 °C’de ve 240 °C’de kalsinasyonu ile elde edilen SEM görüntüleri	88
Şekil 4.39. G5 numunesinin 180 °C’de ve 240 °C’de kalsinasyonu ile elde edilen SEM görüntüleri	89
Şekil 4.40. G20 numunesinin 180 °C’de ve 240 °C’de kalsinasyonu ile elde edilen SEM görüntüleri	90
Şekil 4.41. Kalsine edilmiş saf numunelerin XRD desenleri	92
Şekil 4.42. Kalsine edilmiş referans numunelerin XRD desenleri	94
Şekil 4.43. Kalsine edilmiş G5 numunelerinin XRD desenleri	96
Şekil 4.44. Kalsine edilmiş G10 numunelerinin XRD desenleri	98
Şekil 4.45. Kalsine edilmiş G15 numunelerinin XRD desenleri	100
Şekil 4.46. Kalsine edilmiş G18 numunelerinin XRD desenleri	102
Şekil 4.47. Kalsine edilmiş G20 numunelerinin XRD desenleri	104

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Dünya alçı üretim değerleri.	37
Çizelge 2.2. Türkiye alçı üretim değerleri.	39
Çizelge 2.3. Güncel alçı fiyatları.....	39
Çizelge 2.4. Güncel alçıpan fiyatları.....	39
Çizelge 3.1. Jips numunesi kimyasal analiz sonuçları.....	41
Çizelge 3.2. Gezegensel değirmenin enerji tüketim değerleri	47
Çizelge 4.1. Hazırlık çalışmalarında kullanılan öğütme yardımcıları	51
Çizelge 4.2. Oleik asitli sistemlerde değiştirilen parametreler	52
Çizelge 4.3. Jips mekanik aktivasyonu için belirlenen öğütme koşulları.....	52
Çizelge 4.4. Ön kalsinasyon sonuçları	56
Çizelge 4.5. Çeşitli süreler öğütülmüş jips numunelerinin PSD verileri	67
Çizelge 4.6. REF ve G serisi numunelerinin yüzey alanı değişimi.....	69
Çizelge 4.7. Referans ve G serisi numuneleri XRD analiz sonuçları.....	72
Çizelge 4.8. REF ve G serisi numunelerinin termal analiz sonuçlarının karşılaştırma çizelgesi	83
Çizelge 4.9. Referans ve G serisi numunelerinin DSC analizine dayalı enerji hesaplamaları.....	85
Çizelge 4.10. SAF jipsin çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmasıyla ortaya çıkan bileşiklerin dağılımı	93
Çizelge 4.11. REF jipsin çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmasıyla ortaya çıkan bileşiklerin dağılımı	95
Çizelge 4.12. G5 numunesinin çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmasıyla ortaya çıkan bileşiklerin dağılımı	97
Çizelge 4.13. G10 numunesinin çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmasıyla ortaya çıkan bileşiklerin dağılımı	99
Çizelge 4.14. G15 numunesinin çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmasıyla ortaya çıkan bileşiklerin dağılımı	101
Çizelge 4.15. G18 numunesinin çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmasıyla ortaya çıkan bileşiklerin dağılımı	103
Çizelge 4.16. G20 numunesinin çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmasıyla ortaya çıkan bileşiklerin dağılımı	105

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SAF	Yapay Jips cevheri
REF	Çalışmada kullanılan Jips cevheri numunesi (Referans)
G Serisi	REF numunesinin 5, 10, 15, 18 ve 20 dakika öğütülmesi ile elde edilen seri
G5	5 dak. öğütülmüş REF numunesi
G10	10 dak. öğütülmüş REF numunesi
G15	15 dak. öğütülmüş REF numunesi
G18	18 dak. öğütülmüş REF numunesi
G20	20 dak. öğütülmüş REF numunesi
G25	25 dak. öğütülmüş REF numunesi
SAF-100	100 ° C de kalsine edilmiş SAF numune
SAF-120	120 ° C de kalsine edilmiş SAF numune
SAF-140	140 ° C de kalsine edilmiş SAF numune
SAF-160	160 ° C de kalsine edilmiş SAF numune
SAF-180	180 ° C de kalsine edilmiş SAF numune
SAF-220	220 ° C de kalsine edilmiş SAF numune
SAF-260	260 ° C de kalsine edilmiş SAF numune
SAF-300	300 ° C de kalsine edilmiş SAF numune
REF-100	100 ° C de kalsine edilmiş REF numune
REF-120	120 ° C de kalsine edilmiş REF numune
REF-140	140 ° C de kalsine edilmiş REF numune
REF-160	160 ° C de kalsine edilmiş REF numune
REF-180	180 ° C de kalsine edilmiş REF numune
REF-220	220 ° C de kalsine edilmiş REF numune
REF-260	260 ° C de kalsine edilmiş REF numune
REF-300	300 ° C de kalsine edilmiş REF numune
G5-100	5 dak. öğütülmüş REF numunesinin 100 °C'de kalsinasyonu ile elde edilen numune
G5-120	5 dak. öğütülmüş REF numunesinin 120 °C'de kalsinasyonu ile elde edilen numune
G5-160	5 dak. öğütülmüş REF numunesinin 160 °C'de kalsinasyonu ile elde edilen numune
G5-180	5 dak. öğütülmüş REF numunesinin 180 °C'de kalsinasyonu ile elde edilen numune
G5-200	5 dak. öğütülmüş REF numunesinin 200 °C'de kalsinasyonu ile elde edilen numune
G5-220	5 dak. öğütülmüş REF numunesinin 220 °C'de kalsinasyonu ile elde edilen numune
G5-260	5 dak. öğütülmüş REF numunesinin 260 °C'de kalsinasyonu ile elde edilen numune
G5-300	5 dak. öğütülmüş REF numunesinin 300 °C'de kalsinasyonu ile elde edilen numune

G10-100	10 dak. öğütülmüş REF numunesinin 100 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G10-120	10 dak. öğütülmüş REF numunesinin 120 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G10-160	10 dak. öğütülmüş REF numunesinin 160 °C ‘de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G10-180	10 dak. öğütülmüş REF numunesinin 180 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G10-200	10 dak. öğütülmüş REF numunesinin 200 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G10-220	10 dak. öğütülmüş REF numunesinin 220 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G10-260	10 dak. öğütülmüş REF numunesinin 260 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G10-300	10 dak. öğütülmüş REF numunesinin 300 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G15-100	15 dak. öğütülmüş REF numunesinin 100 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G15-120	15 dak. öğütülmüş REF numunesinin 120 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G15-160	15 dak. öğütülmüş REF numunesinin 160 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G15-180	15 dak. öğütülmüş REF numunesinin 180 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G15-200	15 dak. öğütülmüş REF numunesinin 200 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G15-220	15 dak. öğütülmüş REF numunesinin 220 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G15-260	15 dak. öğütülmüş REF numunesinin 260 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G15-300	15 dak. öğütülmüş REF numunesinin 300 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G18-100	18 dak. öğütülmüş REF numunesinin 100 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G18-120	18 dak. öğütülmüş REF numunesinin 120 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G18-160	18 dak. öğütülmüş REF numunesinin 160 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G18-180	18 dak. öğütülmüş REF numunesinin 180 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G18-200	18 dak. öğütülmüş REF numunesinin 200 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G18-220	18 dak. öğütülmüş REF numunesinin 220 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G18-260	18 dak. öğütülmüş REF numunesinin 260 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune
G18-300	18 dak. öğütülmüş REF numunesinin 300 °C’de kalsinasyonuyla elde edilen numune

G20-100	20 dak. öğütülmüş REF numunesinin 100 °C’de kalsinasyonu ile elde edilen numune
G20-120	20 dak. öğütülmüş REF numunesinin 120 °C’de kalsinasyonu ile elde edilen numune
G20-160	20 dak. öğütülmüş REF numunesinin 160 °C’de kalsinasyonu ile elde edilen numune
G20-180	20 dak. öğütülmüş REF numunesinin 180 °C’de kalsinasyonu ile elde edilen numune
G20-200	20 dak. öğütülmüş REF numunesinin 200 °C’de kalsinasyonu ile elde edilen numune
G20-220	20 dak. öğütülmüş REF numunesinin 220 °C’de kalsinasyonu ile elde edilen numune
G20-260	20 dak. öğütülmüş REF numunesinin 260 °C’de kalsinasyonu ile elde edilen numune
G20-300	20 dak. öğütülmüş REF numunesinin 300 °C’de kalsinasyonu ile elde edilen numune
BET	Yüzey alanı ölçüm yöntemi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleme yöntemi
PSD	Tane boyu analiz yöntemi
XRD	X-Işını Difraktometrisi
IR	Infrared Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetrisi
d₁₀	Ölçümü yapılan numunenin %10’unun sahip olduğu tane boyu
d₅₀	Ölçümü yapılan numunenin %50’sinin sahip olduğu tane boyu
d₉₀	Ölçümü yapılan numunenin %90’ının sahip olduğu tane boyu
B/C	Ağırlıkça bilya (B), cevher (C) oranı

1. GİRİŞ

Mekanokimya, kimyasal, fiziksel ya da fizikokimyasal durum değişiklerinin mekanik enerji aktarımının yoğun olduğu bir sistemde gerçekleşmesidir. Mekanokimyasal tepkitme, mekanokimyasal liçing ve mekanik alaşımlama gibi mekanik aktivasyon da mekanokimyanın farklı uygulamalarından biridir. Mekanokimyasal süreçler, fonksiyonel seramiklerin sentezi, minerallerin kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerinin modifikasyonu, tungsten karbür gibi alaşımların veya bazı ilaçların sentezlenmesi, ZnS ya da TiO₂ gibi nano-boylu katalizörlerin üretimi, özel bazı organik maddelerin sentezi gibi küçük ölçekli ve pahalı teknolojilerin kullanıldığı süreçlerin verimliliğini artırmak üzere uzun yıllardır uygulanmaktadır.

Mekanokimyasal bir ön işlem olan mekanik aktivasyon ise, kavurma ya da liçing gibi temel bir metalurjik süreç öncesinde mineralin bu süreçlerdeki reaktifliğini artırmak üzere uygulanır ve mekanik enerjinin yoğun biçimde aktarılabildiği öğütme değirmenlerinde gerçekleştirilir. Mekanik aktivasyonun başlıca etkisi, fizikokimyasal özelliklerinde değişikliğe yol açacak şekilde mineral tanelerinin ufalanmasıdır. Mekanik aktivasyon sırasında mineralin kristal yapısı bozulur ve daha reaktif türler oluşur. Böylece, aşırı şartlar altında öğütölmüş mineral, elden geçirileceği metalurjik süreç sırasında artık daha aktif olarak davranacak ve bu durum sürecin hızını artıracaktır.

Mekanik aktivasyona maruz bırakılan minerallerin ısı davranışının incelenmesi ise, kalsinasyon yoluyla ürün üretilen endüstriyel işlemlerde gelişmelere yol açabilmektedir. Kireçtaşından kireç elde edilmesi gibi alçı da jipsin kalsinasyonu sonucunda elde edilmektedir. Hem endüstriyel minerallerin mekanik aktivasyonu araştırmalarına, hem de jipsten daha düşük maliyetlerle alçı üretimi araştırmalarına katkı sağlamak üzere, bu çalışmada jips örnek mineral olarak seçilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, alçı üretmek üzere kalsinasyonu öncesinde mekanik aktivasyon işleminin jipsin termal davranışı üzerine etkisinin araştırılmasıdır.

Bu amaçla, alçı üretiminde kullanılan bir alçı taşı cevheri gezegensel bilyalı değirmende çeşitli süreler öğütülmüştür. Elde edilen tozların bazı fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal özellikleri çeşitli analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Mekanik Aktivasyon

Kimyanın bir dalı olan mekanokimya, mekanik enerji etkisi ile maddelerin kimyasal ve fizikokimyasal dönüşümlerini inceler. Heinicke tarafından 1984 yılında yapılan bu genel tanım günümüzde yaygın olarak kabul görmektedir [1].

Mekanokimya terimi ise; Ostwald tarafından 1887 yılında öne sürülmüştür. Ostwald'a göre mekanokimya, termokimya ve elektrokimya gibi kimyanın bir dalıdır [2].

Mekanik aktivasyon terimi ise 1952 yılında Smekal tarafından; değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlayan bir proses olarak tanımlanmıştır [3].

Juhasz ise 1974 yılında, mekanik aktivasyon sırasında gerçekleşen değişimlerin kaynağının, birincil ve ikincil olarak iki kısma ayrılmasını teklif etmiştir [4]. Buna göre, birincil süreçler (iç ve yüzey enerjisinin artması, yüzey alanının artması, mineralin kohezyon enerjisinin azalması gibi) genellikle mineralin reaktifliğini artırır. İkincil süreçler (aglomerasyon, yüzesoğurum, yeniden kristallenme gibi) ise aktivasyon öğütmesi sırasında kendiliğinden oluşur, hatta öğütme tamamlandıktan sonra bile ortaya çıkabilir.

Mekanik enerji etkisi altında kalmış minerallerin davranışı üç durumla açıklanmaktadır:

- Yapısal düzensizlik,
- Yapısal rahatlama,
- Yapısal hareketlilik.

Gerçek koşullar altında, bir mineralin reaktifliğini bu üç etkenin hepsi de kendiliğinden etkilemektedir [5]. Bu davranış biçimlerinin sonucu olarak mekanik olarak aktive edilmiş minerallerde genelde aşağıdaki etkiler gözlenmektedir:

- Parçalanma ve kırılma, yeni yüzeylerin oluşumu, yüzey alanının artması, yüzeysel agregasyon ve yüzeysel oksitlenme,
- Malzeme aşınması ve katı taneleri arasında malzeme geçişleri,
- Kristal yapısının düzensizleşmesi (kafes düzensizlikleri) ve plastik deformasyonu, noktasal kusurlar, çizgisel kusurlar, elektron kusurları ve amorflaşma gibi çeşitli kafes kusurlarının ortaya çıkması; buna bağlı olarak dislokasyon yoğunluğunun, kafes gerilmesinin artması ve kristalit boyunun azalması,
- Polimorfik minerallerde, α - yapıdan β - yapıya dönüşüm gibi faz geçişleri,
- Foton, elektron ve kafes bileşenlerinin emisyonu,
- Kafes titreşimlerinin uyarılması ya da tetiklenmesi ve katının yerel olarak ısınması,
- Elektrostatik yüklenme ve boşalma,
- Manyetik özellikler ve duyarlılık değişimi,
- Kimyasal tepkimeler, bozulma, iyonik değişimler, oksitlenme-yükseltgenme, karmaşık oluşumu vb.

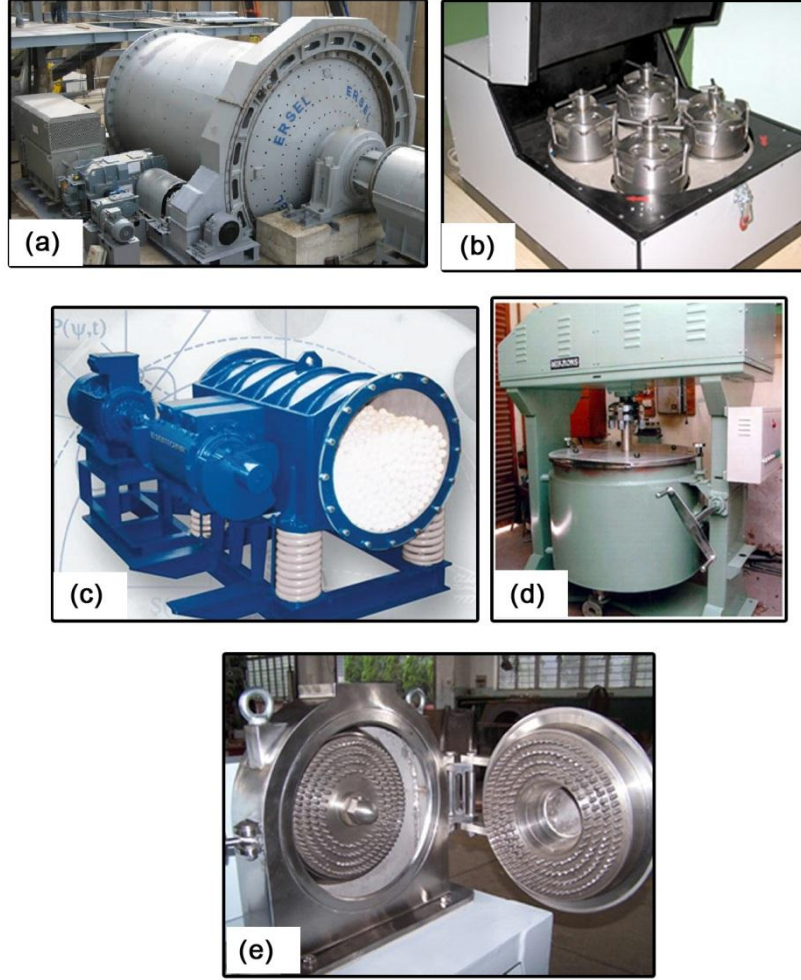
Mekanik aktivasyonun mineral üzerindeki birincil etkisi ufalanma, yani tane boyu küçülmesidir. Mekanik aktivasyon sırasında, öğütlemeyle mineralin tane boyu küçülürken, mekanik enerji yoğunluğuna bağlı olarak kristal yapısında kusurlar oluşur [6]. Böylece, daha önce hiçbir şeye maruz kalmamış taze, temiz yüzeyler ve böylece yarı-kararlı türler oluşur [7–10].

Öğütücü olarak tasarlanan yoğun-enerji aktarmalı değirmenlerin mekanokimyasal süreçlerin uygulanmasında kullanılmasıyla, minerallerin mekanik aktivasyonu artık daha fazla incelenmeye başlanmıştır [11, 12]. Yoğun-enerji aktarmalı bir değirmende mekanik aktivasyon katıda bir gerilme (stres) bölgesi oluşturur. Stres gevşemesi birkaç biçimde kendini gösterir: (1) Isı boşalması, (2) taneciklerin kırılma çatlaklarının bir sonucu olarak yüzey

alanında artış, (3) çeşitli yapısal kusurlar ve (4) katıda kimyasal tepkimenin tetiklenmesi. Tüm gevşeme yolları, öğütülmekte olan mineralin reaktifliğinde değişime yol açar. Ortaya çıkan duruma, işte bu yüzden, mekanik aktivasyon denilmektedir [13].

Mekanik aktivasyon için kullanılan donanımlar değirmenlerdir. Ancak, ince öğütme amacıyla kullanılan bilyalı değirmenlerin temel yetersizliği, kritik hız üzerinde çalışıldığında merkezkaç etkisinin ortaya çıkmasıyla, değirmene sağlanan enerjinin artık öğütme için kullanılamamasıdır. Ayrıca, öğütme amacıyla kullanılan bilyalar, çarpma (impact) enerjisini yeterince aktarabilecek kadar küçük çaplarda değildir. Düşük hızlarda dönen bir değirmende büyük öğütme ortamı başlıca çarpma ve aşındırma gerilmesi oluşturur ki bu da, mikron ve mikron-altı boylardaki tanelerin aktivasyonu için yeterli değildir [14].

Bu nedenlerle, mekanik aktivasyon amacıyla farklı ve değişik çalışma rejimlerine sahip yoğun-enerji aktarmalı değirmenler kullanılmaktadır. Vibrokinetik enerji değirmeni [15], planeteri (gezegensel hareketli) değirmenler [5, 16–18], santrifüj değirmeler [19], eksantrik titreşimli değirmenler [20–22], karıştırılmalı bilyalı değirmenler [23] ve jet değirmenler [24, 25] bu amaçla kullanılan değirmenlerdir. Bu değirmenlerden endüstriyel olarak kullanılanları Şekil 2.1’de yer almaktadır.

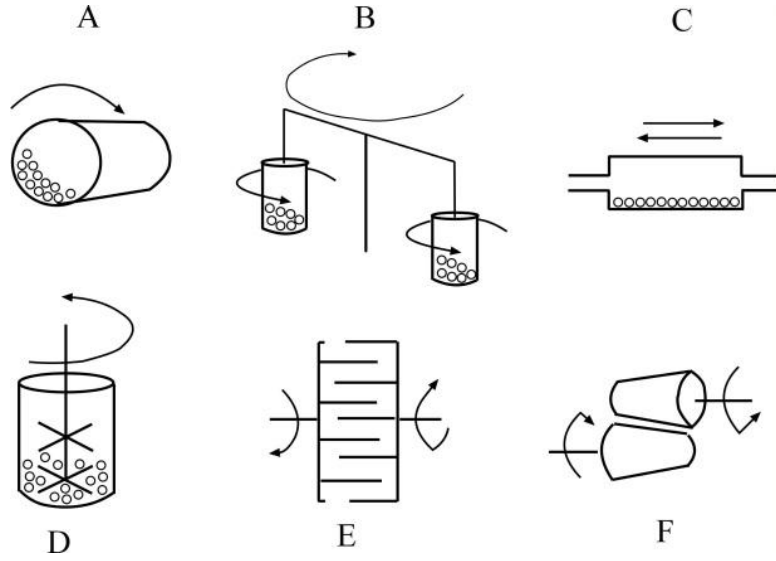


Şekil 2.1. Mekanik aktivasyon amacı ile kullanılan değirmenler. (a) Döner tamburlu değirmen, (b) Gezegensel değirmen, (c) Titreşimli değirmen, (d) Karıştırırmalı değirmen, (e) Milli değirmen

Bu değirmelerde oluşan gerilme türleri şunlardır:

- S1 – Basınç gerilmesi,
- S2 – Makaslama gerilmesi,
- S3 – Darbe (vurma) gerilmesi,
- S4 – Darbe (çarpması) gerilmesi.

Özgül enerji tüketimini azaltan ve ürün kalitesini artıran yoğun-enerji aktarmalı değirmenlerinden en sık kullanılanlarının çalışma prensibi ise Şekil 2.2’de [26] özetlenmiştir.



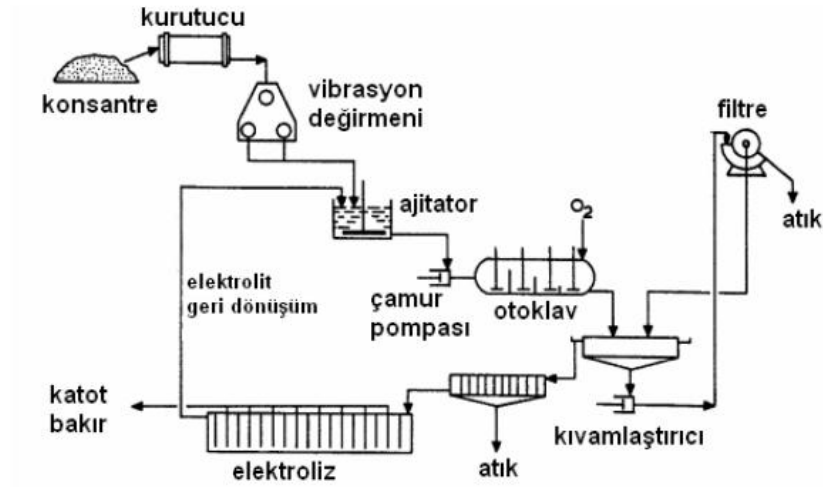
Şekil 2.2. Yoğun enerji aktarmalı değirmen türleri (Parantez içerisinde, değirmende oluşan gerilme türleri verilmektedir) A: Bilyalı değirmen (S1-S4), B: Planeteri değirmen (S1-S4), C: Titreşimli bilyalı değirmen (S1- S4), D: Karıştırmalı bilyalı değirmen (S1- S4), E: Milli Değirmen (S1-S2), F: Valsli Değirmen (S1-S3)

Bu değirmenlerdeki çalışma değişkenlerinden başlıcaları aşağıda sıralanmaktadır:

- Değirmen türü.
- Öğütme ortamı çeşidi (bilya, çubuk ya da diğer şekiller).
- Öğütme ortamı malzemesi (paslanmaz çelik, tungsten karbür, zirkonyum oksit, alumina, porselen vb).
- Öğütme atmosferi (hava, inert gaz, indirgeyici gaz, vb).
- Öğütme biçimi (yaş, kuru).
- Bilya/mineral ağırlık oranı.
- Bilya/mineral boy oranı.
- Öğütme sıcaklığı.
- Değirmen hızı ve
- Öğütme süresi.

Katı hal dönüşüm sıcaklığını ve sulu tepkime sıcaklığını düşürmesi, çözünürlük miktarında ve hızında artış sağlaması ve suda çözünürlüğü fazla bileşiklerin hazırlanmasına elverişli olması, mekanik aktivasyonun sağladığı üstünlüklerinden bazılarıdır. Ayrıca, mekanik aktivasyonun uygulandığı tesislerde, tepkimelerin artık daha kısa sürelerde gerçekleştiği, daha basit ve daha ucuz reaktörler ya da fırınlar kullanılır. Mevcut tesiste yapılan tek değişiklik, reaktör ya da fırından önce bir yoğun-enerji aktarmalı değirmen yerleştirilmesinden ibarettir.

Örneğin Şekil 2.3’de akım şeması verilen Lurgi-Mitterberg prosesi ile bakır eldesinde, kalkopiritin liç edilebilirliği, titreşimli bir değirmen vasıtasıyla mekanik aktive edilerek artırılmıştır. Böylelikle kalkopirit konsantresinden yaklaşık % 96 verimle bakır kazanımı sağlanmıştır. Ancak, 70’li yıllarda kullanımda olan bu prosten yüksek operasyon maliyetleri ve yüksek enerji tüketimi nedeniyle vazgeçilmiştir [23, 27-28].



Şekil 2.3. Lurgi-Mitterberg prosenin akım şeması [23, 27-28]

Altın içeren bazı sülfürlü minerallerin siyanürleştirme liçi üzerine mekanik aktivasyonun etkisinin olduğunun belirlenmesiyle geliştirilen IRIGETMET prosesinde ise; mekanik aktivasyon sonrasında siyanürleştirme daha kısa sürede tamamlamaktadır. Mekanik aktivasyon işlemi ile altın kazanımında artış olmasına rağmen NaCN tüketiminde artış olmamaktadır [29].

İşte bu nedenlerle mekanik aktivasyon, metalurjik süreçlerde çekici bir konu olmaktadır ve önemli endüstriyel minerallerin hidrometalurjik veya pirometalurjik elden geçirim süreçlerinde mekanik aktivasyonun etkisini inceleyen daha birçok çalışma bulunmaktadır: Alp vd. [23], diasporitik boksidin planeteri değirmende 75 dakikalık mekanik aktivasyonundan sonra alkali bir çözeltide doğrudan liçiyle elde edilen alumina kazanımının yaklaşık %70, oysa aktive edilmemiş boksit için bu değer yaklaşık %6 olduğunu bildirmektedir. Başka bir çalışmada, tungsten karbür üretmek için CaWO_4 ve kokun karbotermik kavurma işlemi öncesinde birlikte öğütülmesinin karbotermik tepkime hızında belirgin artışlara yol açtığı bildirilmektedir [30-32]. Baláz ve Ebert'in [33] açıkladığı gibi, mekanik aktivasyon işlemi sülfürlü minerallerin termal süreçlerinde, oksidasyon, bozulma ve süblimleşme sıcaklıklarını düşürmektedir. Pourghahramani ve Forssberg [34], planeteri bilyalı değirmende gerçekleştirilen mekanik aktivasyonun hematitin hidrojen gazıyla indirgenme davranışını değiştirdiğini; indirgenme sıcaklığının düşük sıcaklık zonunda gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Benzer şekilde, stronsiyum karbonat üretiminde kullanılan SrS üretmek amacıyla selestitin (SrSO_4) kokla birlikte öğütülerek mekanik olarak aktive edilmesi, SrS'ün 1100 °C'den daha düşük sıcaklıklarda oluşmasını sağladığı açıklanmaktadır [35, 36].

2.2. Karakterizasyon Yöntemleri

Tez çalışması kapsamında, mekanik aktivasyon işlemleri sonucu elde edilen jips numunelerini karakterize etmek için, aşağıda bahsedilen karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır

2.2.1. 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 [37]. Bilinen en yaygın üç termal analiz yöntemi, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik (TGA) analizdir.

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 çalışmalarının mineral ve cevherlerin yanı sıra diğer pek çok uygulaması da bulunmaktadır. Özellikle faz dönüşümlerinin termal analizi DTA ve DSC gibi tekniklerle, XRD yardımıyla yapılabilmektedir [38].

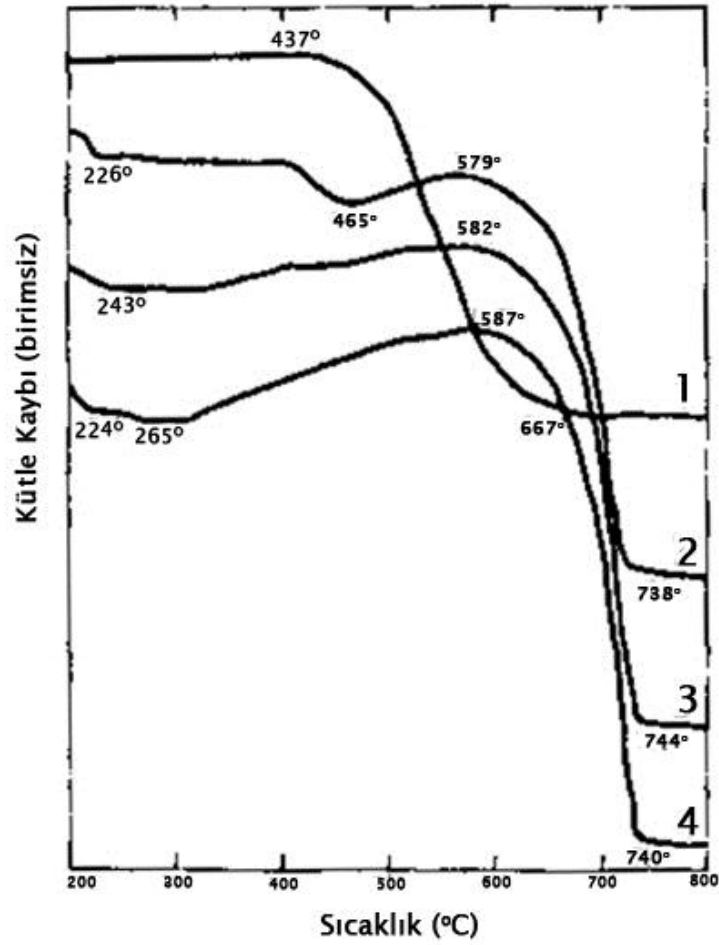
Termal analiz teknikleri, minerallerin reaktifliğinin mekanik aktivasyonla nasıl etkilendiklerini ve bu etkilerin aktivasyon sırasındaki yapısal değişimlerle ilişkilerini belirlemek için kullanılmaktadır. Bu bağlamda tez çalışmaları sırasında, yoğun olarak TGA, DTA ve DSC analiz çalışmaları yapılmıştır.

2.2.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Bir maddenin değişik şartlarda kütlesini koruyabilme kabiliyetini (termal stabilite) incelemek için "Termobalans" uygun bir teknik olmaktadır [38-39]. Termogravimetrimin esası, bir maddede sıcaklık etkisi ile 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 [40-41]. Kısaca, termogravimetrik analiz (TGA), numunenin kütlesindeki değişmeyi sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir.

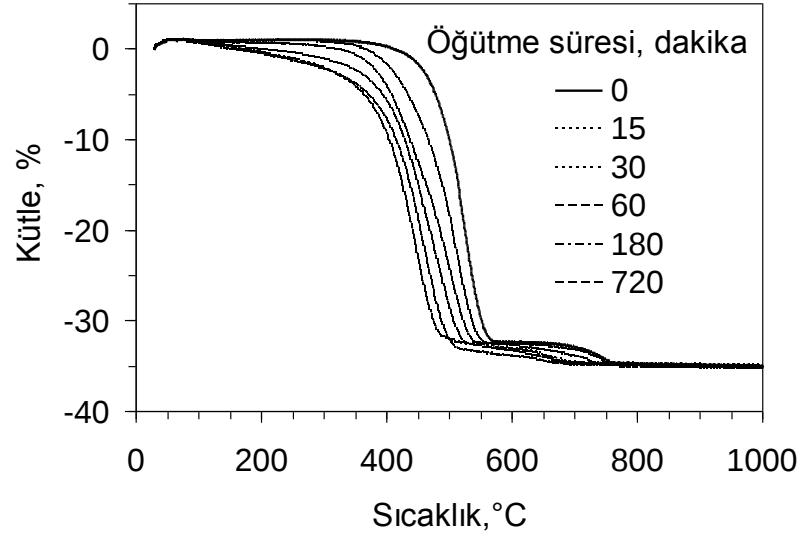
Aşırı öğütmeye maruz bırakılan tanelerin, sıcaklığa bağlı olarak öğütme öncesi ve sonrası kütle değişimleri bu yöntemle belirlenebilmektedir.

Baláz vd. [42] tarafından yapılan bir çalışmada piritin mekanik aktivasyonu incelenmiştir. Bu çalışmanın Şekil 2.4'te yer alan termal analiz sonuçları incelendiğinde, öğütülmemiş pirit cevherinde 437 °C'de başlayan kütle kaybının 5 dakika öğütülmüş cevherde 226 °C'de başladığı tespit edilmiştir.



Şekil 2.4. Çeşitli süreler öğütülmüş piritin termogravimetrik davranışı (1-0 dakika öğütme, 2-5 dakika öğütme, 3-10 dakika öğütme, 4-30 dakika öğütme) [42]

Benzer şekilde, Erdemoğlu vd. [43] tarafından yapılan bir başka çalışmada, kalsinasyon işlemi öncesi planeteri bilyalı değirmende tungsten karbür malzeme kullanılarak gerçekleştirilen mekanik aktivasyon işleminin, sideritin (FeCO_3) kalsinasyon sırasında demir oksitlere dönüşüm sıcaklığını ölçülebilir oranlarda düşürdüğü bildirilmektedir. Şekil 2.5’de, planeteri bilyalı değirmende çeşitli sürelerde öğütülmüş sideritin termogravimetrik analiz sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Çeşitli süreler öğütülmüş sideritin termogravimetrik davranışı [43].

Buna göre, öğütmeye başlanmasıyla sideritin ısı davranışında değişimler olmaktadır. Öğütülmemiş sideritte ağırlık kaybı 410 °C’de başlarken, 15 dakika öğütülmüş cevherde ağırlık kaybı 362 °C’de başlamıştır. Öte yandan, örneğin %30 kütle kaybının olduğu sıcaklık öğütülmemiş siderit için 552 °C iken 720 dakika öğütülmüş siderit için bu sıcaklık 474 °C olmuştur. Buna bağlı olarak, demir oksitlerin düşük sıcaklık kalsinasyon ürünlerinde tespit edilmesiyle anlaşılmıştır ki, siderit mekanik olarak aktifleşmiştir ve artık daha düşük sıcaklıklarda kalsine olmaktadır [43].

2.2.1.2. 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 (örneğin, Al_2O_3) ısıtılmaları sırasında aralarındaki ısı farklarının doğurduğu termoelektrik akımın değerlendirilmesi sonucu T ve ΔT arasında çizilen grafiğe dayanır [37]. Minerallerin belirlenmesi ve özelliklerinin tespiti için uygulanan fiziksel dinamik bir metot olan DTA 'nın sonuçları, daha çok deneysel şartlara bağlıdır [44-45]. DTA sonuçlarının çok önemli bir özelliği pik sıcaklığıdır ki bu sıcaklık çok kesin bir şekilde ölçülebilir. Bu yüzden pik sıcaklığı DTA 'nın en karakteristik özelliği olarak bilinmektedir [45].

2.2.1.3. Derivatografik termogravimetrik analiz (DTG)

Termoanalitik metotlarla (TGA ve DTA) ölçme yapılırken termik dekompozisyon esnasındaki kinetik olayların aynı anda meydana gelmesi, ölçme hataları meydana getirebilmektedir [46]. TG eğrisi ile bir numunedeki bileşenleri tanımak çok zordur. Ancak DTA ve TG'in beraber uygulanmaları halinde daha iyi sonuçlar alınmaktadır. Buna rağmen, bu metotla incelenen numunede ısı etkilerinin sebep olduğu ağırlık değişimlerinin hızı aynı anda ölçülememektedir. Bu yüzden, termo analitik çalışmalarda yeni ölçme prensiplerinin ortaya konulması ve yeni metotların geliştirilmesi gerekmiştir. Bu maksatla da derivatografik termal analiz (DTG) metodu geliştirilmiştir [39,47]. Derivatografi tek kâğıt 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 N_2 , O_2 , CO_2 , Ar gazı kullanılabilir [48]. 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 oluştuğunda 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 altındaki girişe yerleştirilir. Termokupl devresindeki bir galvanometre, referans maddesi ve örnek arasındaki sıcaklık farkını (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 [49].

2.2.1.4. Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanabilir [49]. 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 blokta bulunur ve iyi bir termal kontak halindedirler. Isı akışlı DSC, DTA 'nın modifiye edilmiş halidir. Güç kompanzasyonlu DSC 'de enerji farkı (ΔH) sıcaklık veya zamana bağlı olarak çizilir ve DSC eğrileri elde edilir. Isı akışlı DSC 'de ise çizim şekli DTA 'daki gibidir.

2.2.2. X-ışınları difraktometrisi (XRD)

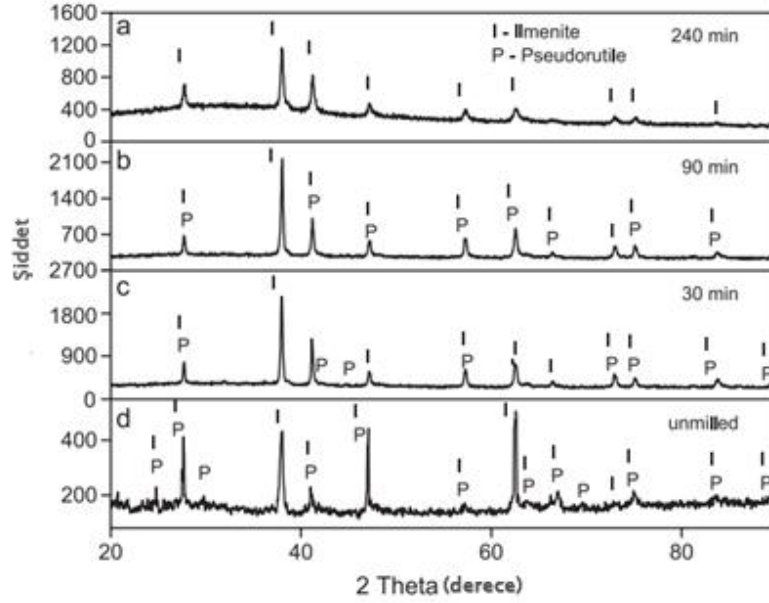
X-Ray Diffraction (XRD) olarak bilinen X-Işını Difraksiyon spektroskopisi isminden anlaşılacağı üzere X-ışını denilen Ultraviyole ışıdan daha kuvvetli fakat Gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır.

X-Ray Diffractometer denilen aletler ile yapılan bu karakterizasyonda örnek türüne göre değişik uygulamalar görülmektedir. Çalışma prensibi olarak örneğe X-Işını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplaması söylenebilir. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde analiz edilebilmektedir.

XRD'yi çok kullanışlı yapan şey kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasında yatmaktadır.

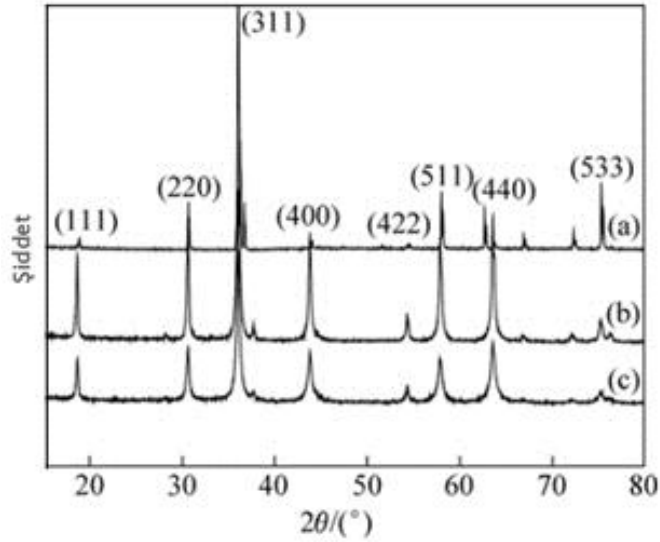
X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi, kristalit boyu ve yapı bozukluğunun belirlenmesi kadar, nitel ve nicel faz analizi, birim kafes parametrelerinin belirlenmesini ve kristal yapısının ortaya çıkarılmasını sağladığı için katı-hal özelliklerinin karakterizasyonunda önemli bir araç olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle XRD analizi, katılarda mekanik aktivasyonla ortaya çıkan dönüşümlerin ve değişimlerin incelenmesi için oldukça kullanışlı bir yöntemdir ve araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılmaktadır.

Sasikumar vd. [50] tarafından yapılan bir çalışmada ilmenit mineralinin mekanik aktivasyonu incelenmiştir. Bu çalışmanın Şekil 2.6'da yer alan XRD sonuçları incelendiğinde, öğütülmemiş mineralde var olan pseudorutile aile piklerin, öğütme süresindeki artışa bağlı olarak azaldığı ve öğütme süresinin 240 dakikaya ulaşması ile tamamen yok olduğu belirlenmiştir.



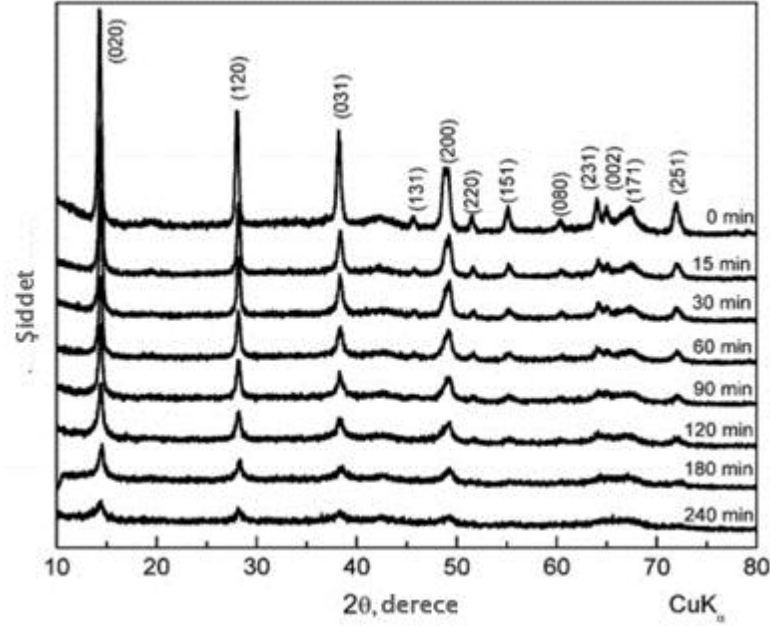
Şekil 2.6. Çeşitli süreler öğütülmüş ilmenit mineralinin XRD analizi [50]

Zhang vd. [51] tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, kromit cevherinin mekanik aktivasyonu incelenmiştir. Bu çalışmanın Şekil 2.7’de yer alan XRD sonuçları incelendiğinde, öğütülmemiş mineralde düşük şiddette olan kromite ait piklerin ((111),(400),(422),(440)), öğütme süresindeki artışa bağlı olarak şiddetlerinde artış gözlenmiştir.



Şekil 2.7. Çeşitli süreler öğütülmüş kromit cevherinin XRD analizi ((a) aktive edilmemiş, (b) 10 dakika aktive edilmiş (c) 45 dakika aktive edilmiş) [51]

Alex vd. [52] tarafından yapılan bir çalışmada mekanik aktivasyon yardımı ile gipsitten boehmit sentezi incelenmiştir. Bu çalışmanın Şekil 2.8'de yer alan XRD sonuçları incelendiğinde, öğütme süresindeki artışa bağlı olarak pik şiddetlerinin azaldığı ve mineralin amorflaştığı bildirilmiştir.



Şekil 2.8. Çeşitli süreler öğütülmüş boehmit mineralinin XRD desenleri [52]

Mekanik aktivasyon etkisini incelemek amacıyla XRD analizinin kullanıldığı benzer bir çok çalışma literatürde yer almaktadır. Jipsin kristal yapısında mekanik aktivasyonla ortaya çıkan, amorflaşma, yeniden kristallenme veya bozuşma gibi değişimlerin tanımlanması amacıyla tez çalışmaları sırasında XRD analizi yoğun olarak kullanılmıştır.

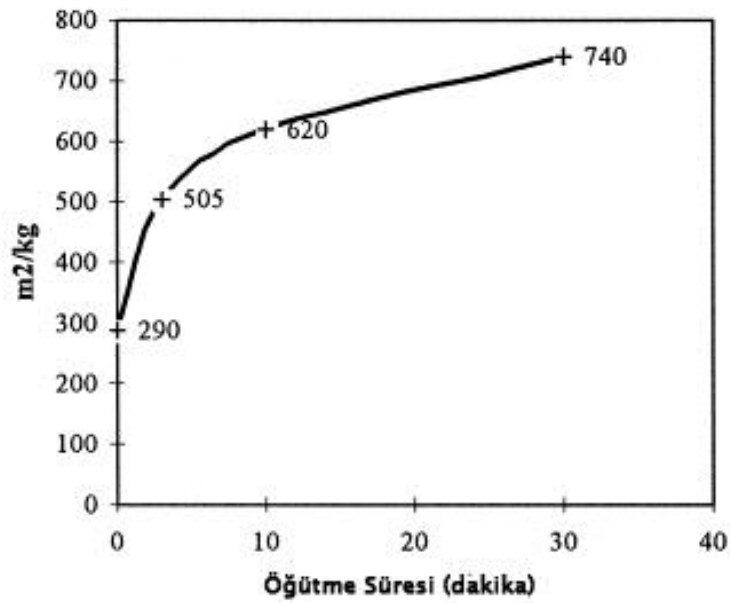
2.2.3. Yüzey alanı ölçümü (BET)

Yüzey alanı ölçüm cihazları, katı (toz) maddelerin çok hızlı, doğru ve hassas olarak yüzey alanı ve gözenek (por) boyut dağılımı bilgilerini elde etmeyi sağlar. Numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek yüzey alanını m^2/g veya cm^2/g cinsinden hesaplarlar. Ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeni ile atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, numune yüzeyini tek bir

moleküler tabaka kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır.

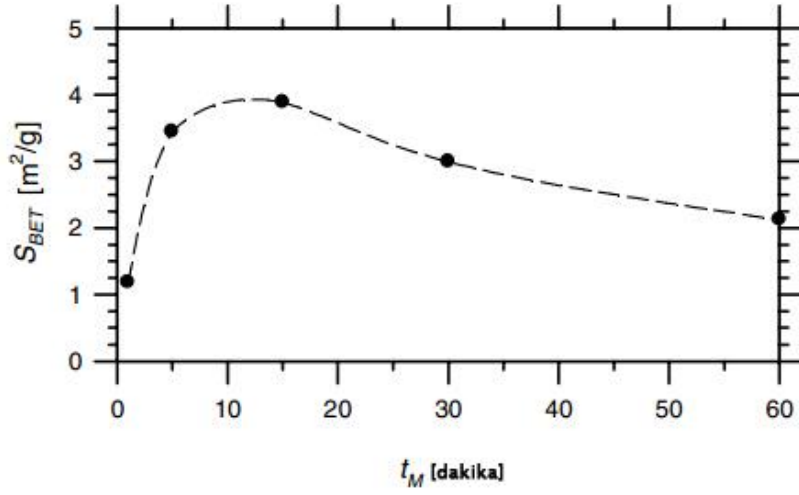
Mineral taneciğinin çevresiyle arayüzeysel etkileşimini doğrudan belirlediği için, bir mineralin karakterizasyonunda yüzey alanı ölçümü araştırmacılar tarafından sıkça kullanılmaktadır.

Sekulić vd. [9] tarafından yapılan bir çalışmada uçucu kül eklenmiş çimentonun mekanik aktivasyonu incelenmiştir. Bu çalışmanın Şekil 2.9'da yer alan BET sonuçları incelendiğinde, ağırlıkça %20 uçucu kül eklenen portland çimentonun yüzey alanının öğütme süresine paralel olarak arttığı gözlenmiştir.



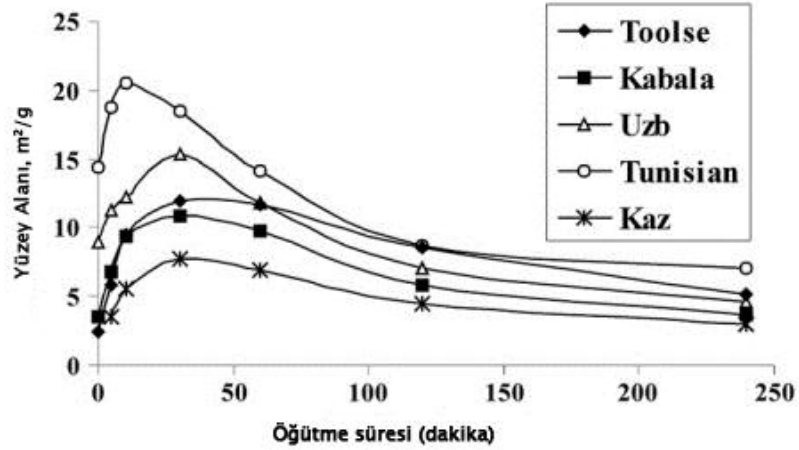
Şekil 2.9. Çeşitli süreler öğütülmüş portland çimentonun BET grafiği [9]

Kleiv ve Thornhill tarafından [53] yapılan diğer bir çalışmada ise olivinin mekanik aktivasyonu incelenmiştir. Bu çalışmanın Şekil 2.10'da yer alan BET sonuçları incelendiğinde, 15 dakika öğütme süresine kadar olivinin yüzey alanının arttığı, sonrasında ise azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 2.10. Çeşitli süreler öğütülmüş olivinin BET grafiği [53]

Tõnsuaadu vd. [54] tarafından yapılan bir çalışmada mekanik aktivasyonun Estonya (Toolse ve Kabala), Özbekistan, Tunus ve Kazakistan'dan temin edilen fosforit minerallerinin kimyasal özellikleri üzerine olan etkisi incelenmiştir. Bu çalışmanın Şekil 2.11'de yer alan BET sonuçları incelendiğinde, 10 dakika öğütme süresine kadar numunelerin yüzey alanının arttığı, sonrasında ise azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 2.11. Çeşitli süreler öğütülmüş fosforit mineralinin BET grafiği [54]

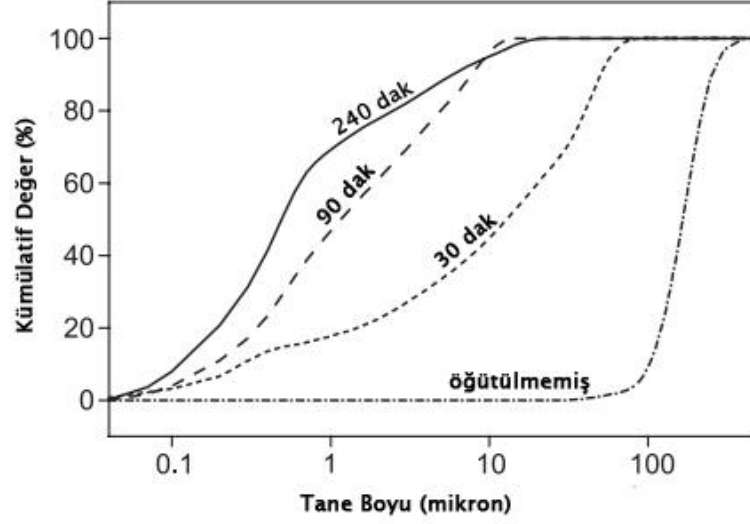
Mekanik aktivasyon etkisini incelemek amacıyla BET analizinin kullanıldığı benzer bir çok çalışma literatürde yer almaktadır. Bu tez çalışmasında da, mekanik aktivasyonun, jips yüzey alanı üzerindeki etkilerini ortaya çıkarmak için, öğütme sonucu elde edilen her numuneye BET yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır.

2.2.4. Tane boyut dağılımı ölçümü (PSD)

Taneli bir malzemenin tanecik boyu dağılımı, malzemede var olan farklı boylardaki taneciklerin göreceli olarak tanımlanmasıdır.

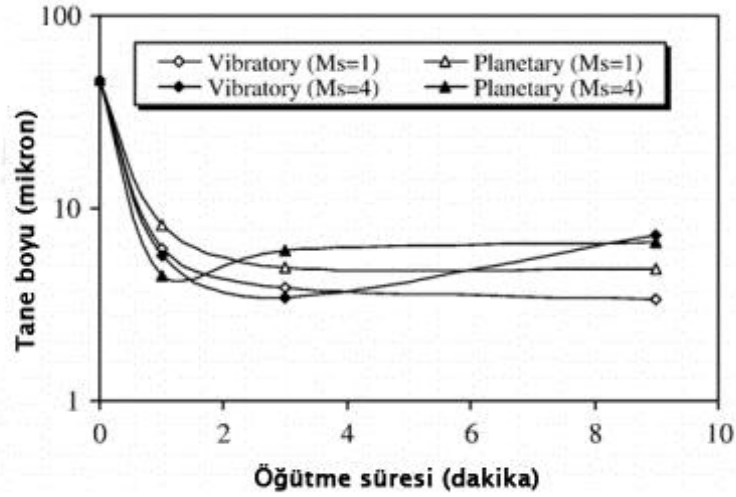
Tanecik boyut dağılımı cevher hazırlama ve özellikle zenginleştirmede büyük öneme sahiptir. Taneciklerin kırma ve öğütme devrelerindeki, zenginleştirme aygıtlarındaki, katı-su ayırım işlemleri, kavurma ve peletleme gibi metalurjik süreçlerdeki davranışları büyük oranda tanecik boyuna bağlıdır. Bu nedenlerle madencilik alanlarında yapılan araştırmalarda tane boyu ölçümü sıkça kullanılmaktadır.

Sasikumar vd. [50] tarafından yapılan bir çalışmada ilmenit mineralinin mekanik aktivasyonu incelenmiştir. Bu çalışmanın Şekil 2.12’de yer alan tane boyu analiz sonuçları incelendiğinde, ilmenit mineralinin tane boyunun 90 dakika öğütme süresine kadar küçüldüğü, ancak 90 dakika öğütme süresinden sonra arttığı belirlenmiştir.



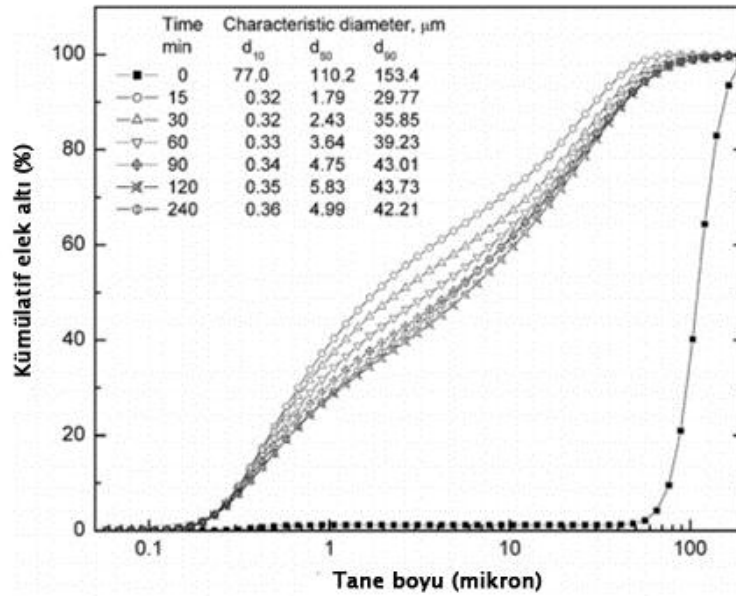
Şekil 2.12. Çeşitli süreler öğütülmüş ilmenit mineralinin PSD grafiği [50]

Pourghahramani vd. [34] tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, mekanik aktivasyonun hematit cevherinin indirgenme davranışı üzerine etkileri araştırılmıştır. Öğütücü ortam yüzey alanı (M_s) $1 \text{ m}^2/\text{kg}$ ve $4 \text{ m}^2/\text{kg}$ iken, titreşimli değirmen ile gezegensel değirmenin kullanıldığı çalışmanın Şekil 2.13’de yer alan tane boyu analiz sonuçları incelendiğinde, $M_s=1$ iken hematit cevherinin tane boyunun 2 saat öğütme süresine kadar azaldığı, 2 saatten sonra değişmediği belirlenmiştir. Ancak $M_s=4$ olarak değiştirildiğinde, hematit tane boyunun gezegensel değirmende 1,5 saat, titreşimli değirmende ise 4 saat öğütme süresinden itibaren arttığı gözlenmiştir.



Şekil 2.13. Çeşitli süreler öğütülmüş hematit mineralinin PSD grafiği [34]

Alex vd. [52] tarafından yapılan bir çalışmada ise, mekanik aktivasyon yardımı ile gibsitten boehmit sentezi incelenmiştir. Bu çalışmanın Şekil 2.14'te yer alan tane boyu analiz sonuçları incelendiğinde, boehmit mineralinin tane boyunun 15 dakika öğütme süresine kadar azaldığı, ancak 15 dakika öğütme süresinden sonra arttığı belirlenmiştir.



Şekil 2.14. Çeşitli süreler öğütülmüş boehmit mineralinin PSD grafiği [52]

Mekanik aktivasyon etkisini incelemek amacıyla PSD analizinin kullanıldığı benzer bir çok çalışma literatürde yer almaktadır. Bu tez çalışmasında da, mekanik aktivasyonun, aşırı öğütülmüş jipsin tanecik boyut dağılımını nasıl etkilediğini belirlemek üzere, tane boyu dağılımı analizleri yapılmış ve öğütülmüş örneklerdeki tane boyu değişimleri ortaya çıkarılmıştır

2.2.5. İnfrared spektroskopisi (IR)

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır.

Spektroskopi çeşitleri;

- Ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi
- Floresans ve fosforesans spektroskopisi
- Atomik absorpsiyon spektroskopisi
- Atomik emisyon ve atomik floresans spektroskopisi
- İnfrared (IR)spektroskopisi
- Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi
- Kütle spektrometrisi

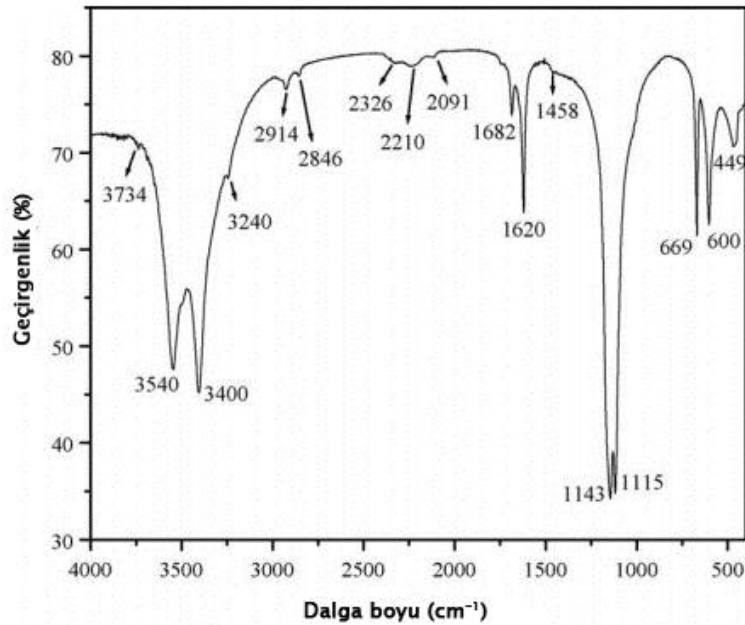
IR spektroskopisinde, amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile, yapısındaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinebiliriz. Bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamaktadır. Diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmalıdır.

IR atlası olarak adlandırılan ve saf bileşiklerin spektrumlarının yer aldığı bir atlas bulunmaktadır. Alınan spektrumlar bu atlastaki spektrumlarla da karşılaştırılabilir. Ayrıca cihazlarla birlikte IR kütüphaneleri temin edilebilmekte ve alınan spektrumlar bu kütüphanelerle kıyaslanabilmektedir. Bu şekilde

hakkında yapısal bilgi sahibi olunmayan maddelerin yapısal çözümlemesi daha kolay yapılabilir.

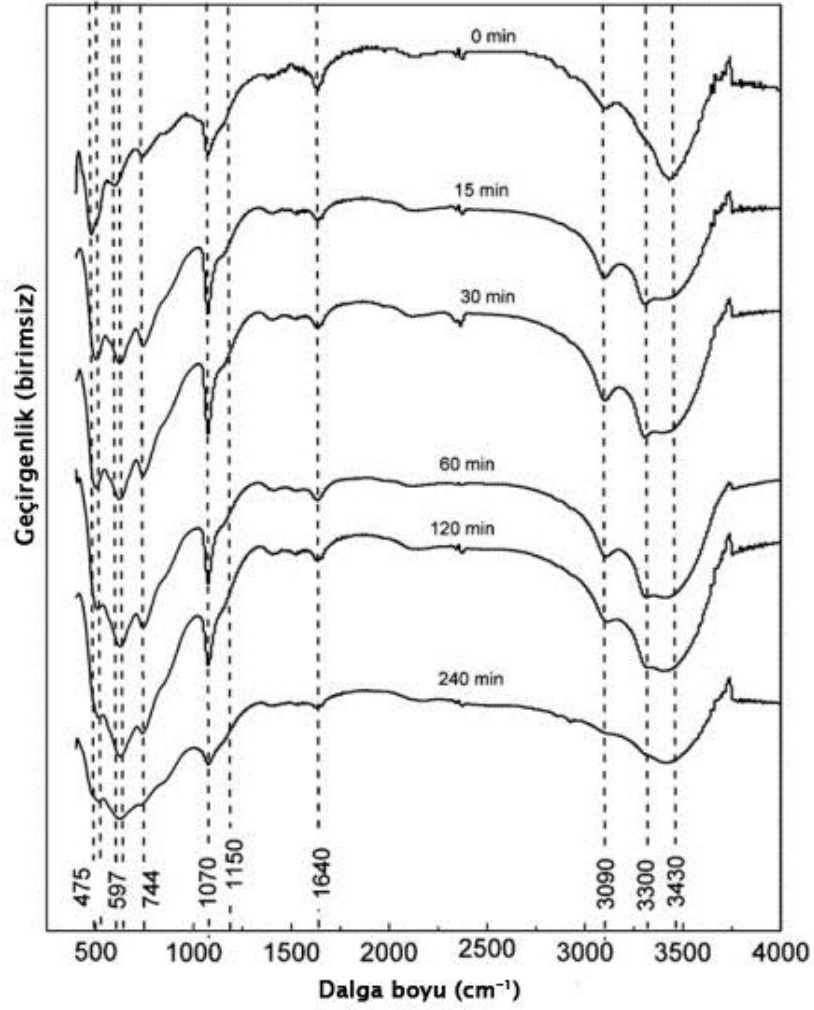
Bir maddedeki kimyasal fonksiyonel gruplar Infrared (IR) spektroskopisi kullanılarak belirlenebilmektedir. Farklı fonksiyonel gruplar farklı IR ışıma frekanslarını absorpladığından, bir mineraldeki yapısal değişimler de IR spektroskopisiyle kolaylıkla saptanabilmektedir. Bu yöntem basit ve güvenilir bir ölçüm tekniği olduğundan araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılmaktadır.

Anbalagan vd. [55] tarafından yapılan bir çalışmada, doğal jips mineralinin oda sıcaklığında kimyasal yapısı incelenmiştir. Bu çalışmanın Şekil 2.15'te yer alan IR sonuçları incelendiğinde, 3600-3200 cm^{-1} ve 1690-1600 cm^{-1} dalga boyu aralıklarında jipsin yapısında bulunan su moleküllerine ait (O-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklanan pikler, 1200-650 cm^{-1} dalga boyu aralıklarında ise yine jipsin bünyesinde bulunan Sülfat kökünde yer alan (S-O) eğilme/bükülme titreşimlerinden kaynaklanan karakteristik pikler gözlenmiştir.



Şekil 2.15. Doğal jipsin IR grafiği [55]

Alex vd. [52] tarafından yapılan bir çalışmada ise mekanik aktivasyon yardımı ile gibsitten boehmit sentezi incelenmiştir. Bu çalışmanın Şekil 2.16'da yer alan infrared analiz sonuçları incelendiğinde; 3430 cm^{-1} , 3300 cm^{-1} , 3090 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} ve 744 cm^{-1} dalga boyunda yer alan ve Al-O-H titreşimlerinden kaynaklanan pik şiddetleri ile 1640 cm^{-1} dalga boyunda yer alan ve H-O-H bükülme titreşimlerinden kaynaklanan pik şiddetlerinin öğütme süresi ile çok az değişime uğradığı belirlenmiştir.



Şekil 2.16. Çeşitli süreler öğütülmüş boehmit mineralinin IR grafiği [52]

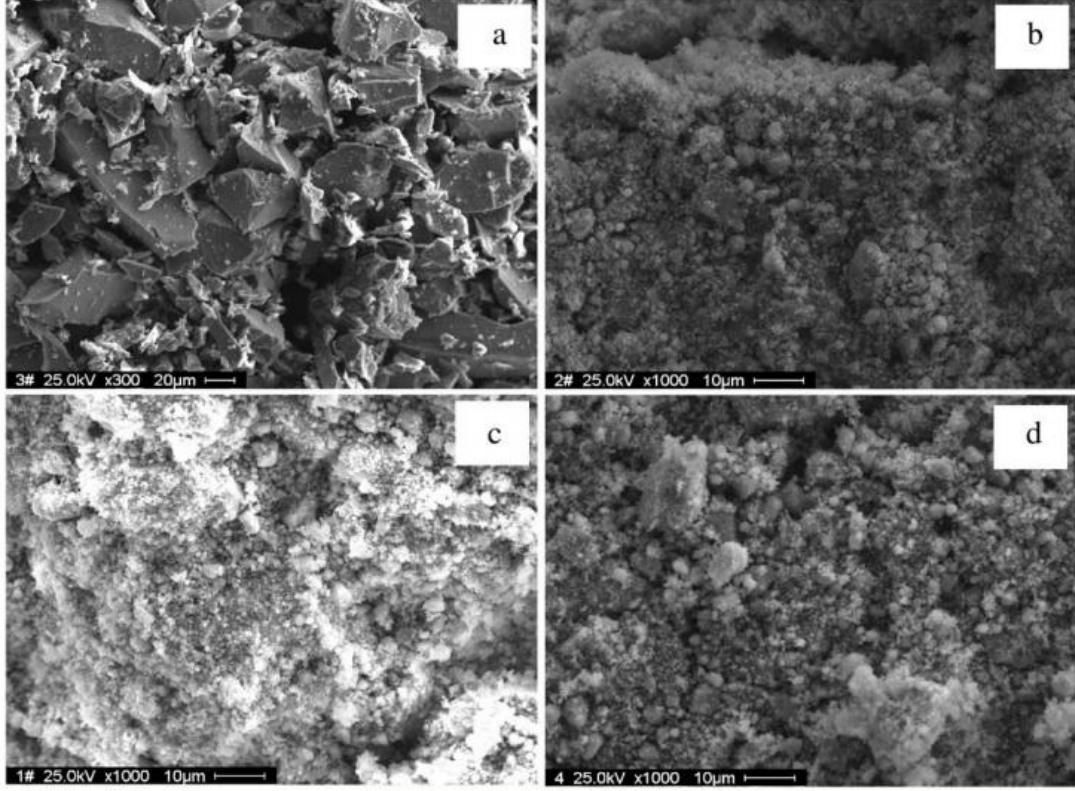
Aşırı öğütmenin mineral kimyasal yapısı üzerine etkisini incelemek amacıyla IR analizinin kullanıldığı benzer bir çok çalışma literatürde yer almaktadır. Bu tez çalışmasında da, IR analizi mekanik aktivasyonun jipste yol açtığı yapısal değişimleri saptamak üzere kullanılmıştır. Farklı öğütme sürelerinde elde edilmiş her bir jips örneğinin IR analizi yapılmış sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

2.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lu yıllarda geliştirilmiştir. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil (secondary) elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur.

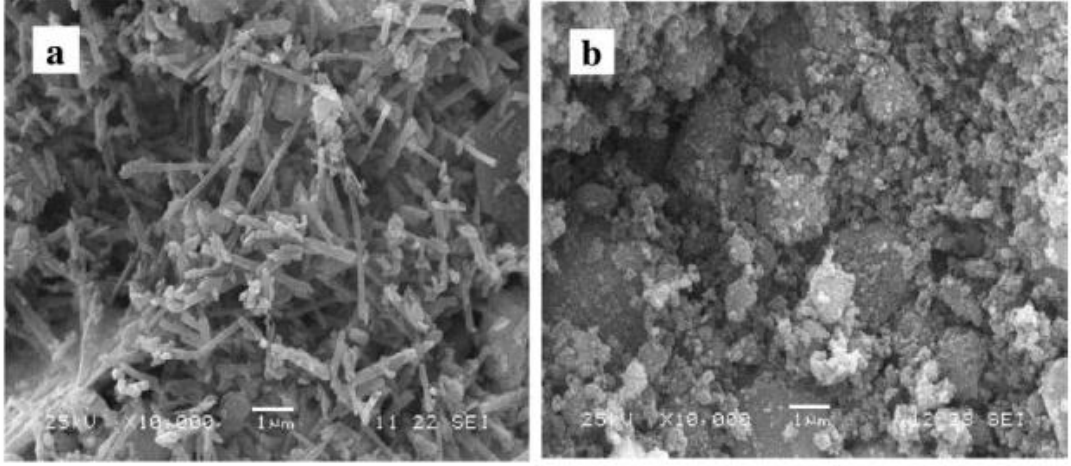
Yüzey hakkında bilgi edinmek için yapılan diğer çalışmalara kıyasla daha güvenilir olduğundan, taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleme yöntemi araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılmaktadır.

Zhao vd. [56] tarafından yapılan bir çalışmada, mekanik aktivasyonun pirotitin iç kinetiği üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmanın Şekil 2.17'de yer alan SEM görüntüleri incelendiğinde tane boyunun öğütme süresine paralel olarak azaldığı ancak artan sürelerde agregasyonların gözlemlendiği belirtilmiştir.



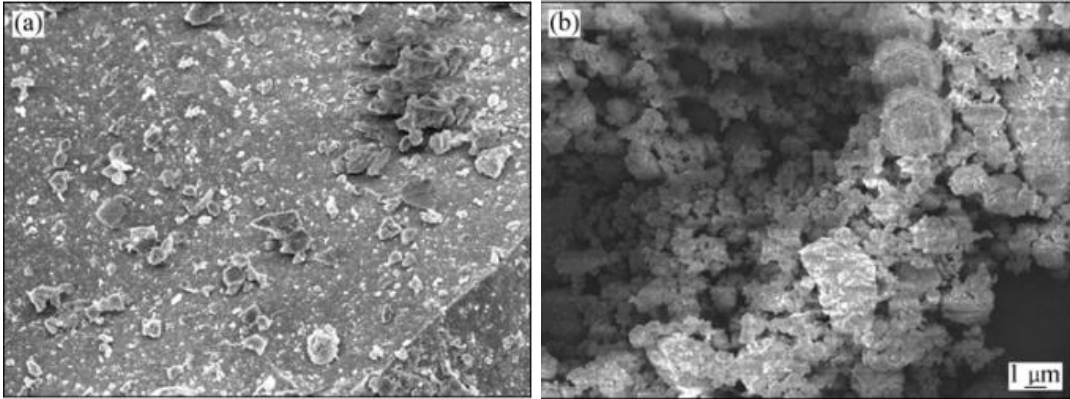
Şekil 2.17. Çeşitli süreler öğütülmüş pirotit mineralinin SEM görüntüleri (a– öğütülmemiş, b–10 dakika öğütme, c–20 dakika öğütme, d– 40 dakika öğütme) [56]

Tang vd. [57] tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, mekanik aktivasyonun kaolin liçindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmanın Şekil 2.18’de yer alan SEM görüntüleri incelendiğinde, öğütülmemiş cevherde gözlenen iğne şekilli tanelerin 4 saat öğütme süresi ile kaybolduğu belirtilmiştir.



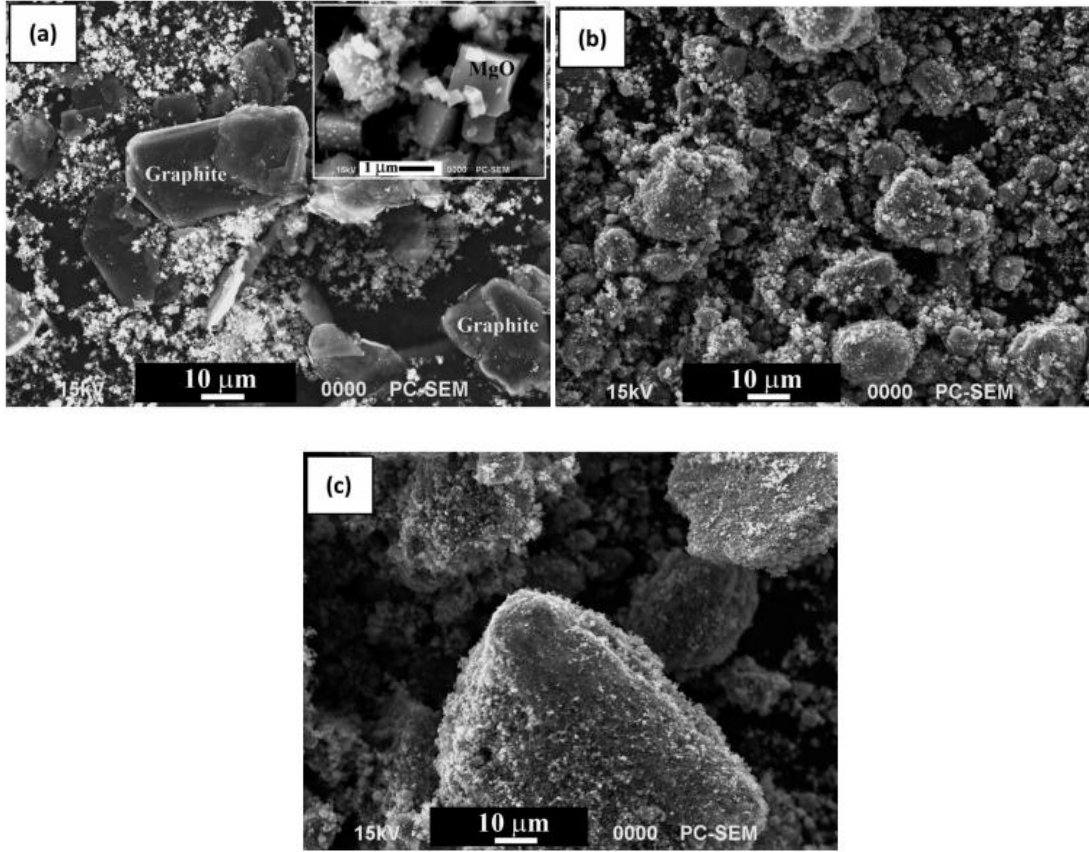
Şekil 2.18. Çeşitli süreler öğütülmüş kaolin mineralinin SEM görüntüleri (a - öğütülmemiş, b - 4 saat öğütülmüş) [57]

Zhang vd. [51] tarafından yapılan bir çalışmada ise, kromit cevherinin mekanik aktivasyonu incelenmiştir. Bu çalışmanın Şekil 2.19'da yer alan SEM görüntüleri incelendiğinde, 10 dakika öğütme sonucu aktifleştirilen kromitte bu süre sonunda agregasyonların gözlemlendiği belirtilmiştir.



Şekil 2.19. Çeşitli süreler öğütülmüş kromit cevherinin SEM görüntüleri ((a) 0 dakika öğütme, (b) 10 dakika öğütme) [51]

Nusheh vd. [58] tarafından yapılan bir çalışmada, mekanik aktivasyonun magnezyumun karbotermik indirgenmesi üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmanın Şekil 2.20’de yer alan SEM görüntüleri incelendiğinde, öğütülmemiş numunede kübik şekilli ve homojen tane boyulu magnezyum parçacıkları ile pul şeklinde grafit taneleri gözlenmiştir. Öğütme süresindeki artış ile magnezyum ve garfit tanelerinin aglomere olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.20. Çeşitli süreler öğütülmüş magnezyumun SEM görüntüleri ((a) öğütülmemiş, (b) 1 saat öğütme (c) 8 saat öğütme) [58]

Öğütme sonucu minerallerin yüzey yapısını incelemek amacıyla SEM analizinin kullanıldığı benzer bir çok çalışma literatürde yer almaktadır. Bu tez çalışmasında da, aşırı öğütülen jips örneklerin yüzey morfolojisini incelemek üzere taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

2.3. Jips Minerali ve Genel Özellikleri

Alçı taşı, kimyasal bileşimi kalsiyum sülfat olan ve kalsinasyon kavurması uygulandığında alçı ya da anhidrit elde edilen doğal bir mineraldir. Bileşiminde iki mol kristal suyu bulanan türüne jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), susuz türüne ise anhidrit (CaSO_4) denir. Doğal anhidrit, genellikle alçıtaşı ile birlikte bulunur ancak doğada jips daha bol miktarda bulunmaktadır.

2.3.1. Jips mineralinin oluşumu

Jips evaporitik ortamda oluşan bir mineraldir. Evaporitler ise, sulu ortamlarda kimyasal çökeltme ile oluşan sedimanter kayalardır. Genellikle yoğun buharlaşma nedeni ile derişimi giderek artan çözeltilerden itibaren oluşmaktadırlar. Suda kolay çözünürler. Mineral oluşumu suyun bileşimi, derişimi, sıcaklık ve basınç gibi faktörlerle kontrol edilir. Jipsler mostrada en çok gözlenen, en olağan evaporit mineralidir. Evaporitik kayalar kimyasal çökeltme ile oluştuklarından kırıntılı sedimanter kayalarla değil daha çok kimyasal sedimanter kayalarla beraber bulunurlar. Bunların da genellikle dolomit olduğu saptanmıştır. Bu durum tuzlu kayaları oluşturan çözeltilerin dolomitleşme sürecinin gelişmesinde de etkili olmasına bağlanmaktadır [59].

Jips, çok nadiren volkanik alanlarda kireçtaşları ile sülfürik asit arasındaki tepkimeden oluşur; jips ayrıca ikincil olarak anhidritin hidrasyonu ile de oluşabilir.

2.3.2. Jipsin mineralojik özellikleri

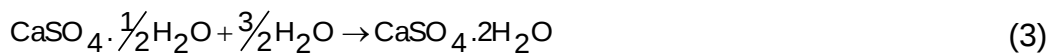
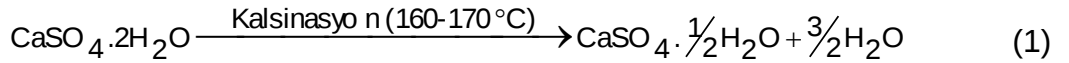
Kayaç içerisinde jips genellikle beyaz, renksiz veya gri renkte bulunmaktadır. Ayrıca kahverengi, bej, turuncu, pembe, sarı ve yeşil renkler de göstermektedir. Birçok değişik şekle sahiptir. Yassı kristaller şeklinde, prizmatik, iğnemsî, lifsi, pulsu, merceksi, gül biçimli, masif, mükemmel balık kuyruğu veya kırlangıç kuyruğu ikizleri oluşturan çiftler şeklinde bulunmaktadır. Kristalleri bükülmüş olabilir. Bitüm içeriği nedeni ile özgün bir koku verir. İnce kesitte ise

renksiz, levhamsı, özşekilli veya tanesel agregatlar şeklinde görülürler. Üç yönde dilinimi tipiktir. (100) ve (111) yüzeylerine paralel kötü gelişmiş dilinime sahiptir. (010) a paralel çok iyi bir dilinime sahiptir. Bu yönde kolayca parçalanmaktadır. Optik engebesi düşüktür. Özgül ağırlığı 2,32 g/cm³ ; Mohs sertliği ise 2'dir ve tırnakla bile çizilebilir [59].

Doğal Jipsin üç türü bilinmektedir: Kristal ve yarı saydam görünüşlü türüne selenit; masif görünüşlü jipse alabaster ve lifimsi ya da ipeğimsi görünüşlü olanına satin spar denilmektedir.

2.3.3. Jipsin kalsinasyonu

CaSO₄.2H₂O mineralojik formülüne göre bünyesinde yaklaşık %21 su bulunduran jips ısıtılınca yani kavrulunca, bu suyun %15 'i uzaklaşır (Tepkime 1). Böylece 0,5 mol su içeren hemihidrat jips ya da alçı elde edilmiş olur. Hemihidrat ısıtmaya devam edilirse, yapısındaki suyun tamamını kaybeder ve anhidrit jipse dönüşmüş olur (Tepkime 2). Alçı, su ile karıştırılıp harç haline getirildiğinde kaybettiği suyu tekrar yapısına alır ve katılaşır (Tepkime 3).



Yarımhidratın (hemihidrat) α ve β olmak üzere iki farklı formu vardır; α yarımhidrat, iğne yapılı kristallerden, β yarımhidrat ise piriç tanelerine benzer kristallerden oluşur. α yarımhidratının basınç dayanımı, çekme dayanımı ve aşınmaya karşı dayanıklılığı, β yarımhidratına göre çok daha iyidir, daha az

suya ihtiyaç duyar. β yarımhidratının katılaşma süresi α yarımhidratına göre uzun, yoğunluğu daha düşük, hidrasyon ve yüzey enerjisi daha yüksektir, daha fazla suya ihtiyaç gösterir [60].

Jipsin hemihidrata ve anhidrite dönüşüm sıcaklıkları çeşitli çalışmalarda farklı olarak verilmektedir. Bu çalışmalarda, jipsin kütle kaybetmeye başladığı sıcaklık 100°-120°C aralığında; hemidrattan anhidrata geçişin başladığı sıcaklık 160°-180°C ve artık kütle kaybetmemeye başladığı sıcaklık ise 180°-220°C aralığında gösterilmektedir [61-63]. Oysa endüstriyel uygulamalarda anhidrit üretimi için kalsinasyonun 250°C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiği bildirilmektedir [64]. Kalsinasyon için bildirilen sıcaklık değerleri birbirinden çok farklı olmasa da, bunun, kullanılan jipsin özelliklerindeki (saf jips, doğal jips, jips tenörü, bileşen türü vb) ve kalsinasyon koşullarındaki farklılıklardan kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

2.3.4. Jipsin kullanım alanları

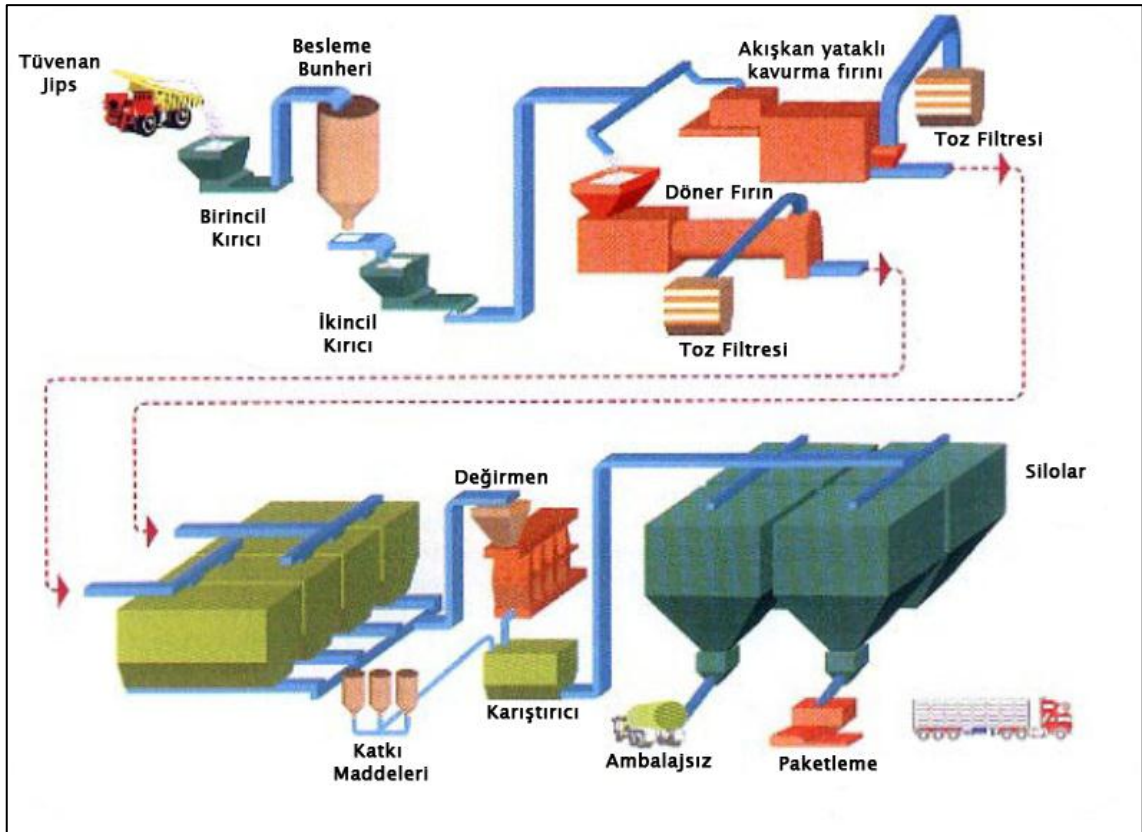
Jipsin çok çeşitli tüketim alanlarından önemli olanları aşağıda sıralanmaktadır;

- Jips, alçı üretiminin başlıca ham maddesidir.
- Ham jips, beyaz boyaya ve dolgu maddesi olarak kağıt ve pamuklu kumaşa katılır.
- Ham jips imento üretiminde prizlenme geciktirici olarak kullanılır.
- Nikel üretiminde ergitmeyi kolaylaştırıcı malzeme olarak kullanılır.
- Bira sanayinde mayalandırma için kullanılır.
- Susuz jips, Merseburg prosesinde [65] amonyum sülfat, kükürt ve sülfirik asit üretmek için kullanılır.

2.3.4.1. Jipsten alçı üretim yöntemi

İnşaat sektörüne yönelik yapı alçılarının üretimi açık atmosfer kalsinasyonu ile yapılmaktadır. Bu da esas itibarıyla döner fırın veya dikey fırın olmak üzere iki ana teknoloji ile gerçekleştirilmektedir [66]. Söz konusu fırınlardan, döner fırının kullanıldığı proseslere ait akım şeması Şekil 2.21’de verilmiştir.

Ülkemizde ise, son yıllarda alçı imalat sektörü çok hızlı bir gelişme göstermektedir. Buda beraberinde ürün yelpazesinin genişlemesini getirmiştir. Bu gelişmeye paralel olarak her türlü büyüklükte kalsinasyon fırınları ve üretim hatları Türkiye’de imal edilmekte olup kartonlu alçı plaka teknolojisi için yabancı teknolojiye ihtiyaç duyulmaktadır [66].



Şekil 2.21. Alçı üretimi akım şeması

2.3.4.2. Alçı ve kullanım alanları

Alçı, iklimi kuru olan Akdeniz bölgesindeki Asur, Kalde, Fenike, Mısır ve Hititler gibi uygarlıklarda 6000 yıldan beri yapıda ve sanatta, harç ve sıva olarak çok yaygın kullanılmıştır [67]. Bağlayıcı malzeme olarak ilk kullanım örneklerine Mısır piramitlerinde derz harcı ve duvar sıvası olarak rastlanmaktadır [68]. 1766 yılındaki Londra yangını alçı kullanımının geniş kitlelerce benimsenmesi bakımından bir dönüm noktası sayılabilir. Bu felaket sırasında ahşap yapıları koruduğu gözlenen alçının kullanımı Paris' te zorunlu hale getirilmiş, sıva alçısı "Paris alçısı (Plaster of Paris, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)" veya "Stucco" olarak isimlendirilmiştir [69,70]. Fransa'da jips kimyasının 1755'de açıklığa kavuşması ve 1870'de alçı priz geciktirme metodunun bulunması ile alçı tüketimi gelişmeye başlamıştır [66].

Ülkemizde Selçuklulardan kalma eserlerde alçı kullanıldığı (Akşehir/Konya) bilinmekte, Erzurum'da alçı sıvalı 200 yıllık evlerin varlığı dikkate alındığında alçının oldukça eski tarihlerden beri kullanıldığı anlaşılmaktadır [71].

Seramik sanayinde kalıp ve model yapımında kullanılan alçı, TS 7809 'da ; alçı taşının öğütüldükten sonra döner fırın, kazan veya otoklav denilen basınçlı kaplarda yaklaşık 120–200 °C' de kalsine edilmesi ile elde edilen ve %85' den az olmamak üzere saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ihtiva eden, su ile karıştırıldığında hidrolik özellik gösteren bir malzeme olarak tanımlanmaktadır [72, 73].

Piyasada, kalıp alçısı, dişçi alçısı ve kartonpiyer alçısı diye adlandırılan farklı özellikte alçılar bulunmaktadır. Kalıplık alçılar alfa (α) tipi, kartonpiyerlik alçılar ise beta (β) tipi alçı olarak anılır.

Alçı, ham maddesinin doğada bol bulunması ve üretim maliyetinin düşük olması sayesinde çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Alçı günümüzde; yapı/inşaat ürünlerinin üretiminde, tıpta ve seramik endüstrisinde kullanılmaktadır [66].

Alçı kullanılış yerine ve özelliğine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [60, 62, 65, 67]:

- Kalıp alçısı; teksir kalıbı alçısı, porselen kalıbı alçısı, seramik kalıbı alçısı, kiremit kalıbı alçısı,
- Tıpta kullanılan alçı; dişçi alçısı, ortopedik alçı,
- İnşaat sektöründe kullanılan alçı ve türevleri; inşaat alçısı, kartonpiyer alçısı, saten perdah alçısı, perlitli sıva alçısı, makine sıva alçısı, derz dolgu alçısı, yapıştırma alçısı, dolu gövdeli alçı duvar bloğu, iki yüzü kartonlu alçı plaka v.b.,

Olumlu özellikleri nedeni ile kullanım alanı geniş olan alçının, yavaş katılaşma ve topaklanma gibi sorunları da vardır [70].

2.3.4.3. Dünya ve Türkiyede alçı üretimi

Dünya alçı pazarına ait verilere ulaşmak çok zordur. Bunun iki nedeni vardır. Birincisi; nihai kullanıcılar (çimento fabrikaları gibi) kendi hammaddelerini sağlarlar ve alçı üretimleri kayıtlı değildir. İkincisi ise termik santrallerin baca gazı desülfürizasyonundan üretilen sentetik alçı, doğal alçı kadar kullanılmaktadır [66].

Belli başlı alçı üreticisi ülkelerin üretim rakamları Çizelge 2.1’de verilmiştir. ALÇIDER tarafından 2012 sonu itibarıyla Dünya alçı üretimi 180 milyon ton olarak tahmin edilmektedir.

Çizelge 2.1. Dünya alçı üretim değerleri (Milyon Ton) [66].

ÜLKE	2006	2007	2008	2009	2010
Kanada	9,5	9,5	9,7	9,9	10
Çin	7,5	7,7	7,8	7,9	8
Mısır	2	2	2,2	2,2	2,2
Fransa	4,8	4,8	5	5	5
Almanya	1,65	1,7	1,8	1,8	1,8
Yunanistan	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Iran	13	13	13	13	13
İtalya	1,2	1,2	1,4	1,4	1,4
Japonya	5,9	6	6	6,1	6,2
Meksika	7	7,4	7,5	7,7	7,8
Rusya	2,2	2,4	2,5	2,6	2,6
İspanya	13,2	13,2	13,4	13,5	13,5
Suriye	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tayland	8,35	8,4	8,5	8,5	8,6
İngiltere	2,9	2,9	3,1	3,1	3,2
A.B.D.	21,1	22	22	22,2	22,5
Türkiye	2,3	2,5	2,3	2,3	2,5
Diğer ülkeler	21,4	21,3	20,8	21,8	23,7
TOPLAM	125	127	128	130	131

Ülkemizde alçının inşaat malzemesi olarak üretimi 2000'li yılların başları ile birlikte hızla artmış ve sektör bugün 400 milyon TL değerine ulaşmıştır. Ülkemizin alçı üretim geçmişinde, kamunun alçı sektörüne ilgisi hemen hemen hiç olmamıştır. Alçı sektörü tamamen özel sektörün çabasıyla büyümesini sürdürmüştür. Türkiye'nin 2006-2010 yılları arasındaki alçı üretim değerleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Ülkemizde alçı ve alçı türevlerini üreten belli başlı kuruluşlar: ABS, Akasya, Alçısan, Alçıbay, All Alçı, Atışkan , Lafarge Dalsan, Doğaner Alçı, Knauf , Dicle Alçı, Saint Gobain Rigips, Sias'tır.

Mevcut alçı fabrikalarının 6 tanesi Alçı Üreticileri Derneği bünyesinde örgütlenmişlerdir. Bunlar kapasitenin %80'ine, üretimin %95'ine sahiptirler [66].

ALÇIDER üyesi firmalar; LaFarge Dalsan Alçı, Knauf A.Ş, Rigips Türkiye, ABS Alçı ve Blok Sanayi A.Ş, Doğaner Alçı A.Ş, Atışkan Yapı ve Endüstriyel Alçı Ürünleri A.Ş.



Şekil 2.22. Alçıder üyesi firmalar

Çizelge 2.2. Türkiye alçı üretim değerleri (Bin Ton) [66].

ÜLKE	2006	2007	2008	2009	2010
Yurt İçi					
Alçı	1800	1900	1470	1800	2000
Tüketimi					
İhracat	500	600	830	450	550
Toplam	2300	2500	2300	2250	2550

Çizelge 2.3. Güncel alçı fiyatları*

CİNSİ	AĞIRLIK (kg/torba)	FİYATI (TL/ton)
Perlitli Sıva Alçısı	35	133
Saten Perdah Alçısı	30	240
Kartonpiyer Alçısı	30	123
Derz Dolgu Alçısı	30	260
Yapıştırma Alçısı	30	236

*Kaynak; <http://www.dalsan.com.tr>

Çizelge 2.4. Güncel alçıpan fiyatları*

CİNSİ	FİYATI (TL/m ²)
Suya Dayanıklı Alçıpan (9,5mm)	3,64
Suya Dayanıklı Alçıpan (12,5mm)	3,67
Yangına Dayanıklı Alçıpan (12,5mm)	3,67
Yangına Dayanıklı Alçıpan (15mm)	4,53

*Kaynak; <http://www.dalsan.com.tr>

2.3.5. Önemli jips yatakları

Dünyanın önemli jips yatakları İtalya, Amerika, Tayland, Avustralya, Kanada, Çin, Fransa, Almanya, Hindistan, İran, Japonya, İspanya, Meksika, İngiltere başta olmak üzere çok sayıda ülkede bulunmaktadır [71].

Türkiye'de ise, şimdiye kadar alçıtaşı oluşumlarının tamamı ele alınarak sistematik bir inceleme yapılmamıştır. Bunda alçıtaşının 1999 yılı sonuna kadar maden kanunu kapsamında olmaması en önemli faktördür. Sadece tahminlere dayalı olarak görünür rezervin 165 milyon ton, görünür ve muhtemel rezervin ise 1.8 milyar ton olduğu belirtilmiştir [66].

Sektörün coğrafi çalışma yapısına bakıldığında alçıtaşı yataklarının genelde İç Anadolu, Güney ve Doğu Anadolu'da yoğun olduğu; Türkiye'nin batısının ise alçıtaşı kaynağından yoksun olduğu söylenebilir [66].

Türkiye'nin önemli jips yatakları; Şereflikoçhisar (Tuz Gölü), Ankara (Ayaş, Bala, Polatlı, Beypazarı), Çankırı, Çorum, Eskişehir, Niğde, Aksaray (Ulukışla), Konya (Ereğli), Erzurum (Aşkale), Sivas (Zara ve Gemerek), Erzincan, Kars (Tuzluca), Kütahya (Gediz), Kayseri, Bursa (Gemlik), Denizli (Sarayköy, Honaz), Balıkesir (Susurluk-Sultançayın) ve Malatya (Darende)' da bulunmaktadır [71].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

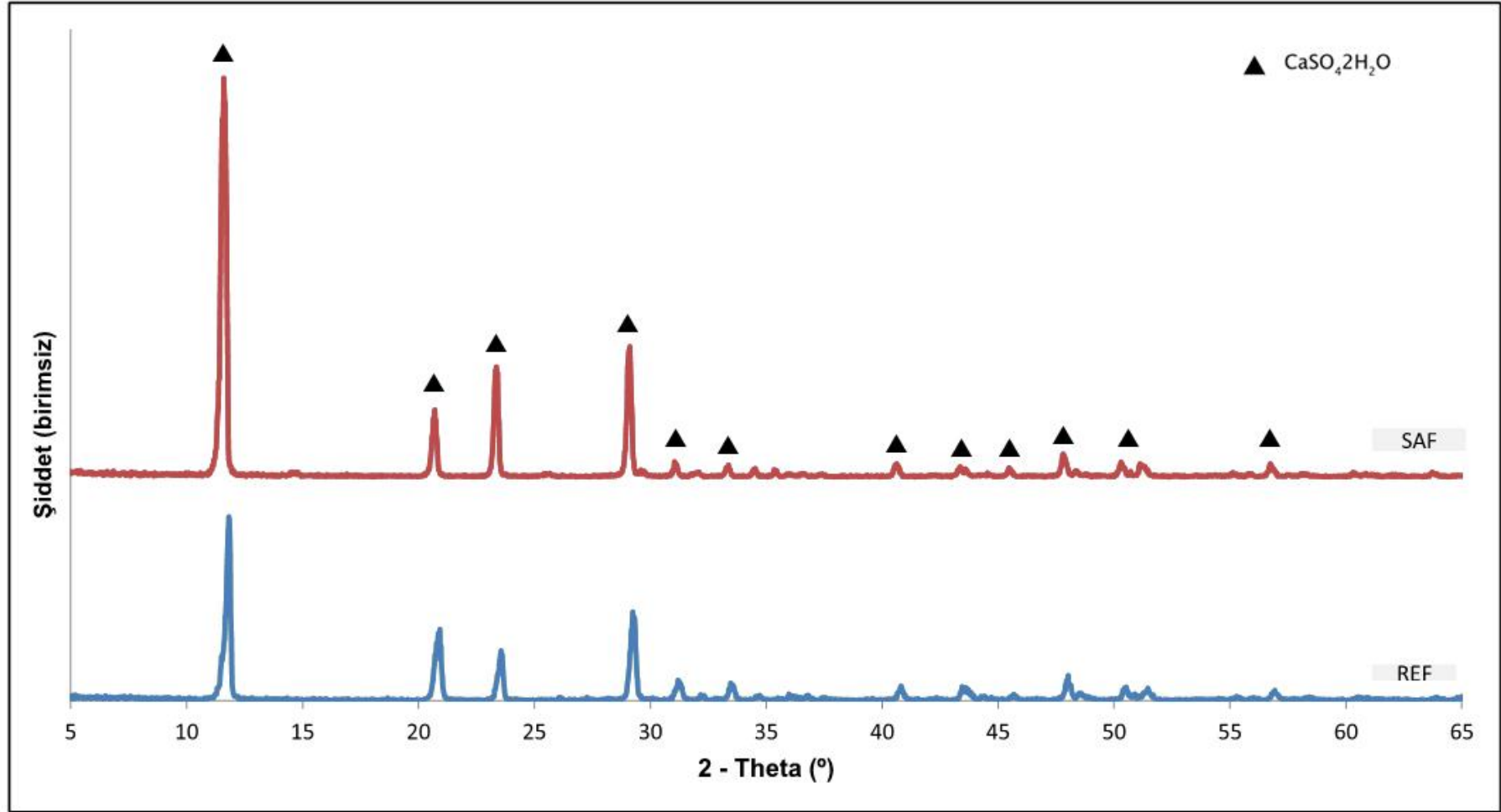
“Mekanik aktivasyonun jipsin ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ısıl davranışına etkisi” adlı tez çalışmasında; ticari bir jips cevheri, planeteri bilyalı değirmende, sert metal tungsten karbürden üretilmiş havan ve aynı malzemeden üretilmiş bilyalar kullanılarak öğütülmüştür. Aşırı şartlarda öğütülmüş jipsi karakterize etmek için ise bölüm 2.2’de belirtilen yöntemler kullanılmıştır.

3.1. Materyal

Bu çalışmada, Elazığ Arslanlı Alçı Fabrikası’ndan temin edilen jips cevheri numuneleri kullanılmıştır. Malatya/Hekimhan/Salıcak köyünde üretimi yapılan ve satin spar türünde olan jips numunelerinin, kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.1’de, XRD analiz sonuçları ise Şekil 3.1’de yer almaktadır. Kimyasal analiz sonuçlarıyla elde edilen SO_3 oranına göre yapılan hesaplamalarda cevherdeki jips miktarı yaklaşık % 95,65 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. Jips numunesi kimyasal analiz sonuçları

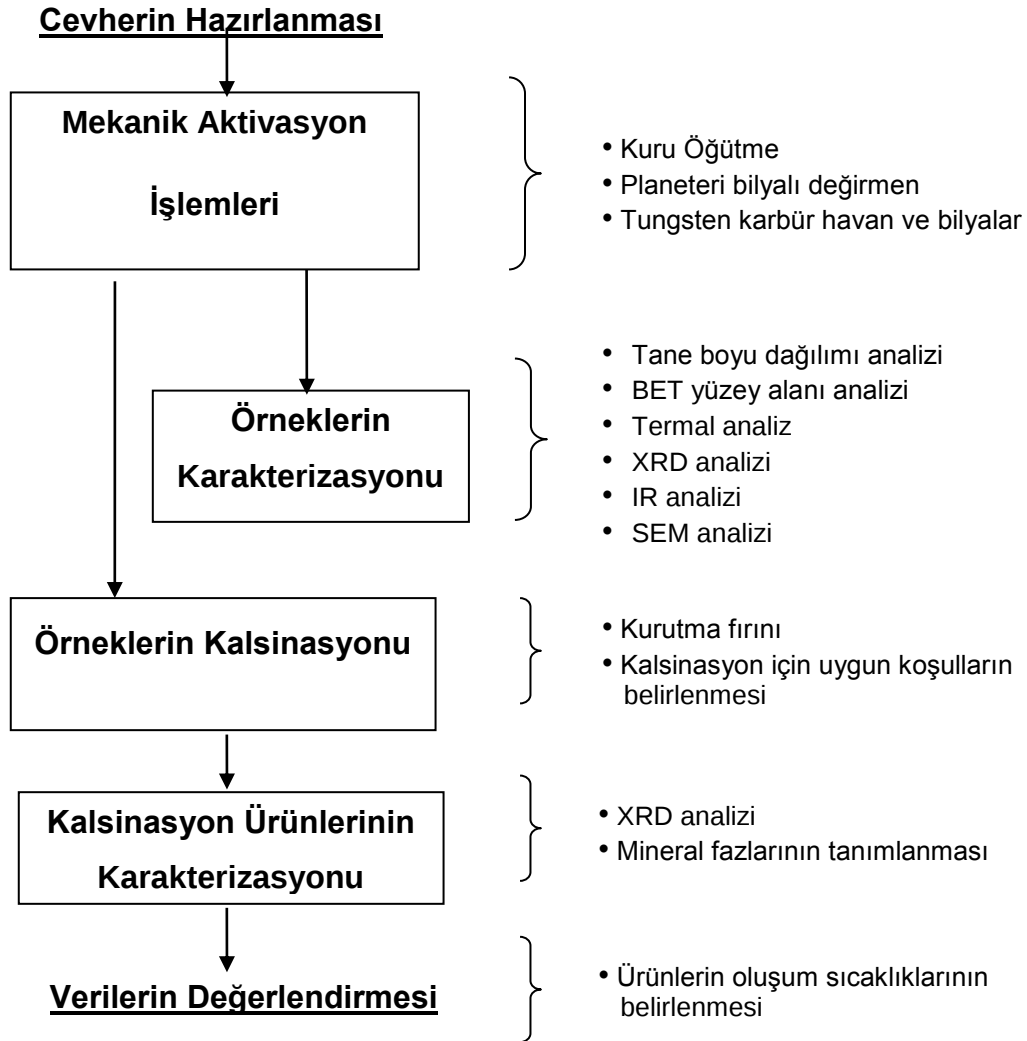
Bileşen/Özellik	Değer (%)
Kalsiyum Oksit (CaO)	32,45
Kükürt Trioksit (SO_3)	44,49
Silisyum Dioksit (SiO_2)	0,2
Magnezyum Oksit (MgO)	0,0036
Klor (Cl)	0,41
Çözünmeyenler	0,2
Kızdırma Kaybı	20,63
Kaba Nem	0,04
Toplam	98,44



Şekil 3.1. Saf ve referans numuneye ait XRD desenleri

3.2. Yöntem

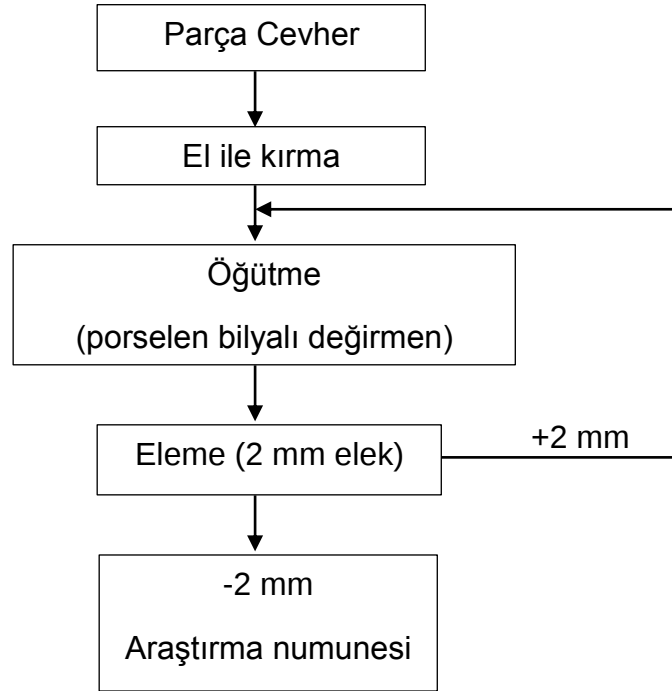
Tez kapsamında yapılan çalışmaları; numune temini ve hazırlanması, mekanik aktivasyon işlemleri, karakterizasyon işlemleri ve kalsinasyon işlemleri olarak dört başlık altında sınıflandırmak mümkündür. Bu çalışmalarda yapılacak işlemler ise Şekil 3.2'deki gibi özetlenebilir.



Şekil 3.2. Deneysel yöntemin akım şeması ve yapılacak çalışmaların özeti.

3.2.1. Numune temini ve hazırlanması

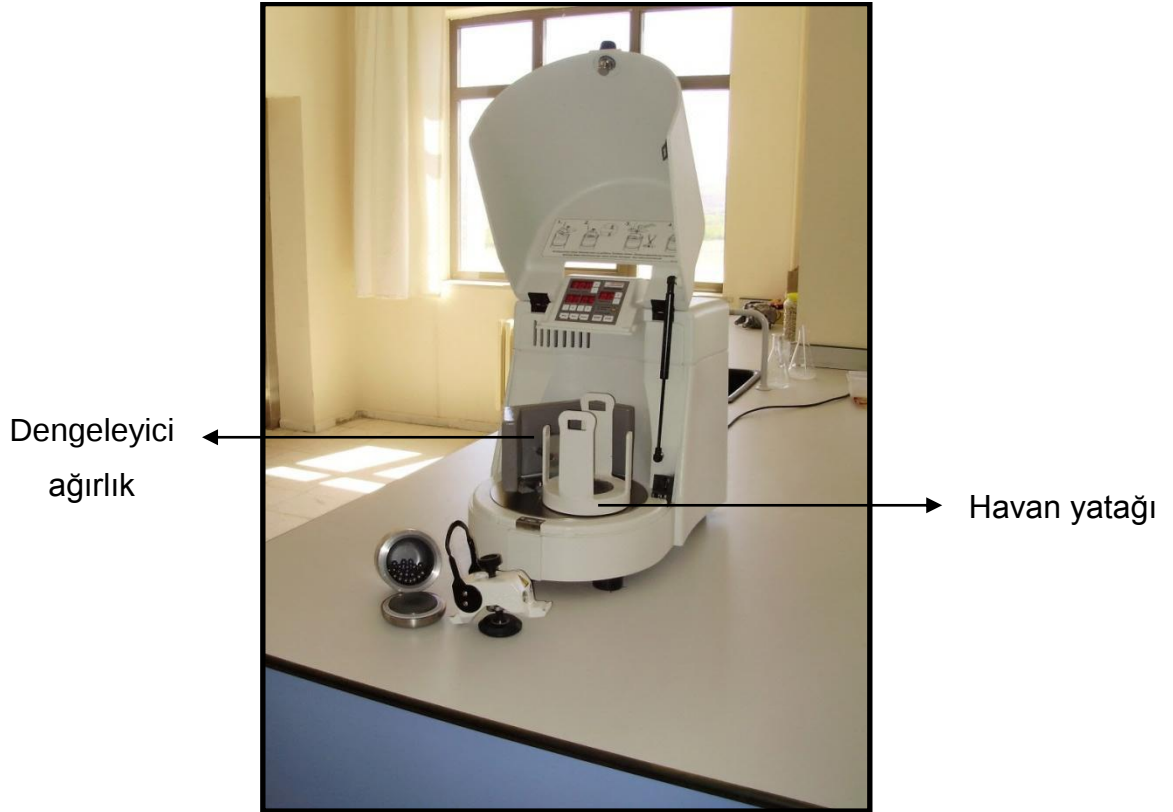
Ortalama parça boyu 20 cm olan cevher fabrika stok sahasından kürek yardımıyla örnekleme yapılarak torbalanmış ve bölümümüz cevher hazırlama laboratuvarına nakledilmiştir. Laboratuvar ortamına getirilen jips numuneleri çeneli kırıcı ağız açıklığına uygun hale getirilmek için önce çekiç ile kırılmıştır. Daha sonra çeneli kırıcıda boyut küçültülmüş, son olarak gövdesi ve bilyaları porselenden imal edilmiş değirmende -2 mm tane boyuna ulaşma amacı ile ön öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Böylece tane boyu -2 mm olan ve ağzı kapalı plastik kaplar içerisinde muhafaza edilen çalışma numunesi oluşturulmuştur. Tez kapsamında yapılan bütün çalışmalarda bu numune kullanılmıştır. Numune hazırlanması akım şeması ise Şekil 3.3'te verilmektedir.



Şekil 3.3. Numune hazırlanması akım şeması

3.2.2. Mekanik aktivasyon işlemleri

Mekanik aktivasyon işlemleri Şekil 3.4'te bir fotoğrafı verilen Fritsch marka ve Pulverisette 6 model mono mill planeteri (gezegensel) bilyalı değirmen makinesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hava soğutmalı olarak tasarlanmış değirmende öğütme ortamı olarak, sert metal tungsten karbür'den (WC) üretilmiş 250 cm³ hacminde ve 5 kg ağırlığındaki havan ile havanla aynı malzemeden üretilmiş her biri 10 mm çaplı ve 8,25 g ağırlıklı toplam 50 adet bilya kullanılmıştır (Şekil 3.5). Değirmende gezegensel hareketi sağlamak için, ana disk ve havan yatağı zıt yönlerde hareket etmektedir (Şekil 3.7). Havanın değirmene yerleştirilmiş halinin yer aldığı fotoğraf ise Şekil 3.6'da verilmektedir.



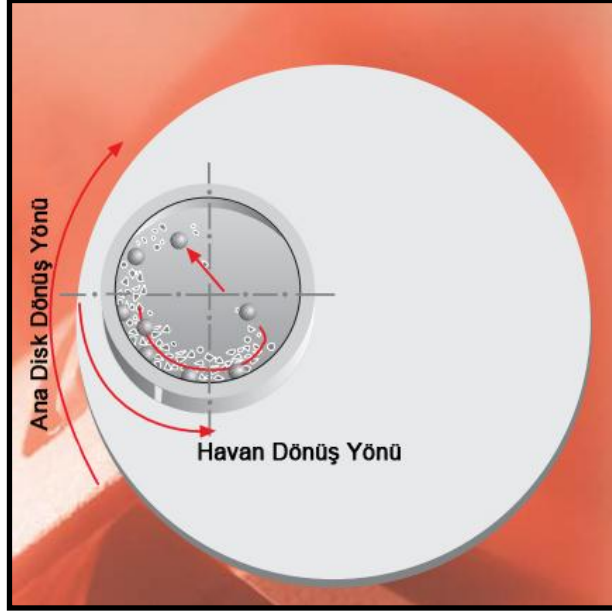
Şekil 3.4. Mekanik aktivasyon işlemlerinde kullanılan değirmen makinesi



Şekil 3.5. Mekanik aktivasyon işlemlerinde kullanılan havan ve bilyalar



Şekil 3.6. Havanın değirmendeki yatağına yerleştirilmesi



Şekil 3.7. Gezegenel değirmen makinesinin çalışma prensibi

Mekanik aktivasyon işlemleri sırasında gezegenel değirmenin harcadığı enerji miktarları ölçülmüş ve elde edilen değerler Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Gezegenel değirmenin enerji tüketim değerleri (B/C oranı 10, öğütme yardımcısı; oleik asit)

Değirmen Hızı (Devir/Dakika)	Harcanan Enerji (kwh/h)
200	0,12
300	0,22
400	0,36
500	0,48

3.2.3. Karakterizasyon alışmaları

Mekanik aktivasyonun etkisini ortaya çıkarmak için, aşırı şartlarda öğütülmüş jips numuneleri karakterize edilmiştir.

Örneklerin yüzey morfolojisini incelemek üzere tane boyu dağılımı ve yüzey alanı ölçümleri yapılmış, bu amaçla Malvern marka Mastersizer 2000 model tane boyu analiz cihazı, Micromeritics marka ASAP 2020 model yüzey alanı ölçüm cihazı, Leo marka Evo 40 model taramalı elektron mikroskobu (SEM), kullanılmıştır.

Tozların kristal yapısını tanımlamak üzere Rigaku marka RadB model cihaz kullanılarak X-ışınları difraktometresinden (XRD); kimyasal yapılarını ortaya çıkarmak üzere Perkin Elmer marka Precisely Spectrum One model cihaz kullanılarak infrared spektroskopisinden (IR) yararlanılmıştır.

Aşırı tlmş jipslerin ısı davranışını gözlemlemek üzere Setaram marka Labsys1600 model cihaz kullanılarak TGA ve DTA termal analizleri, Perkin Elmer marka Diamond model cihaz kullanılarak DSC termal analizleri yapılmıştır.

Son olarak, aşırı öğütülmüş ve karakterizasyonu yapılmış jips örnekleri çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve XRD analizleri yardımıyla, ısıtılmış her bir jips örneğinde hemihidrat ve anhidrit izleri aranmıştır.

Karakterizasyon işlemleri sırasında analizlerin gerçekleştirildiği şartlar ise şu şekilde sıralanabilir;

SEM görüntülerini elde etmek için jips numunelerinin yalıtkan olması sebebi ile kaplama kullanılması gerekmiş, her bir numunenin kaplama işlemi için yaklaşık 15 nm kalınlığında Altın-Paladyum kullanılmıştır.

Örneklerin TGA, DTA ve DSC termal analizlerinin tamamı Argon atmosferi kullanılarak, 10 C/dak ısıtma hızıyla ve 25-300 C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

Aşırı öğütülmüş tozların kimyasal yapıları, 4000-450 cm^{-1} dalga boyu aralığında KBr kullanılarak elde edilen FT-IR spekturumu analizi yardımı ile incelenmiştir.

Yüzey alanı ölçümlerin yapılabilmesi için her bir numune 45 °C'de 4 saat degas¹ işlemine tabi tutulmuştur.

Aşırı öğütmeye maruz kalmış tozların kristal yapıları, Cu K α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) radyasyon ortamında, 2 min^{-1} tarama hızında ve 3-80° aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilen X-Işını difraksiyon analizi yardımı ile incelenmiştir.

Kalsinasyon çalışmaları için Protherm marka HLF50 model kül fırını ve Haldenwanger marka 15 ml hacimli porselen krozeler kullanılmıştır. Kalsinasyon deneyleri sırasında hepsi aynı kodlu en az üç adet numune kullanılmış ve bu üç numunenin ortalama ağırlık değeri deneysel sonuç olarak verilmiştir.

Çalışmalar esnasında yapılan tüm tartım işlemlerinde Mettler Toledo marka AB104-S model hassas terazi kullanılmıştır.

Karakterizasyon çalışmalarında elde edilen veriler kullanılarak aşırı öğütülmüş jips numuneleri, SAF ve REF numuneleri ile karşılaştırılmıştır.

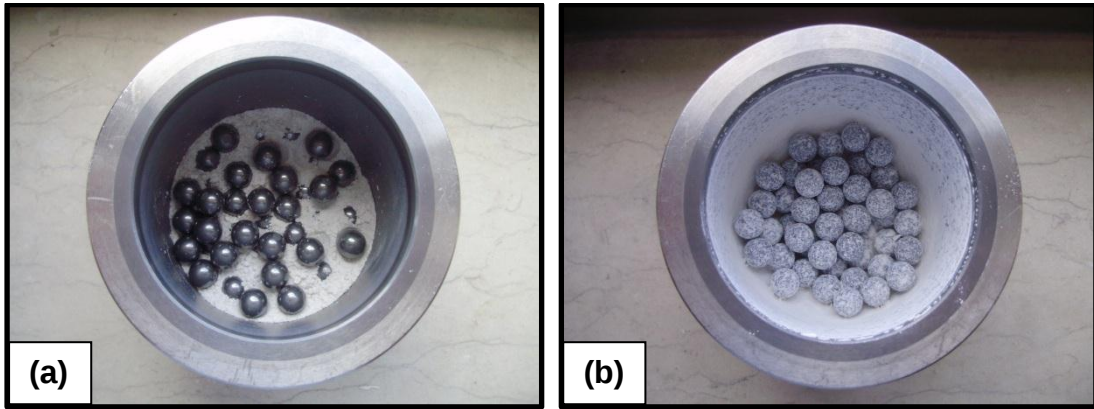
¹ **Degas**; numune analiz edilmeden önce bünyesinde bulunan nem ve gazı uzaklaştırma işlemidir. Bu işlem yapılmazsa, yüzey alanı ölçüm değerleri düşük olabilir veya yeniden elde edilebilir doğrulukta olmayabilir. Çünkü, ölçümü yapılan yüzeyler ortam gazı veya nemi ile kaplanmış olabilir.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Hazırlık Çalışmaları ve Optimum Çalışma Koşulların Belirlenmesi

Hazırlık çalışmalarında öğütme işlemleri, değirmene beslenen jipsin, öğütme süresi sonunda tamamına yakınının alınabildiği, yani toz veriminin yaklaşık %100 olduğu koşulların belirlenmesi amacıyla yapılmıştır.

Öncelikle öğütme yardımcısı kullanılmadan, tane boyu -2mm olan 42 g cevher ve 50 adet bilya kullanılarak (bilya cevher oranı 10 iken) 200, 300, 400 ve 500 devir/dakika da öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Belirtilen hızlardaki denemeler sonunda, jipsin maksimum 5 dakika öğütülebildiği gözlenmiştir. 5 dakikalık öğütme işleminden sonra cevher değirmen zemininde birikmiş ve istenilen toz verimine ulaşılamamıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. (a) 0 ve (b) 5 dakika öğütme sonucunda havan ve bilyaların durumu

Bu aşamadan sonra öğütme yardımcısı kullanılmasına karar verilmiş ve yine bilya cevher oranı (10) ve tane boyu (-2 mm) sabit tutularak, çeşitli başlangıç miktarlarında Çizelge 4.1’de verilen öğütme yardımcılarının etkisi araştırılmıştır.

Çizelge 4.1. Hazırlık çalışmalarında kullanılan öğütme yardımcıları

Sodyum Oleat
Oleik Asit
Doğal Reçine
Ethanol
2 Amino Ethanol
Poli Propilen Glikol
CaCl ₂
Alçı

Sodyum oleat ve oleik asit haricinde, kullanılan tüm öğütme yardımcılarında yardımcı kullanılmayan durumlarda da olduğu gibi, 5 dakikalık öğütme işleminden sonra cevher değirmen zemininde birikmiş ve istenilen toz verimine ulaşamamıştır (Şekil 4.1).

Sodyum oleat ve oleik asitin öğütme yardımcısı olarak kullanıldığı sistemler de ise; ağırlıkça %1 başlangıç miktarında 10 dakikalık öğütme süresine ulaşılmıştır. Sıvı olması sebebi ile hem endüstrideki hem de laboratuvar ortamındaki kullanımında kolaylık sağlayacağı düşünülerek, aktivasyon işlemlerinde oleik asitin öğütme yardımcısı olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

Kullanılacak öğütme yardımcısı seçimi yapıldıktan sonra, oleik asitli sistemlerin davranışlarını incelemek amacı ile Çizelge 4.2’de verilen parametrelerde değişiklikler yapılmıştır.

Çizelge 4.2. Oleik asitli sistemlerde değiştirilen parametreler

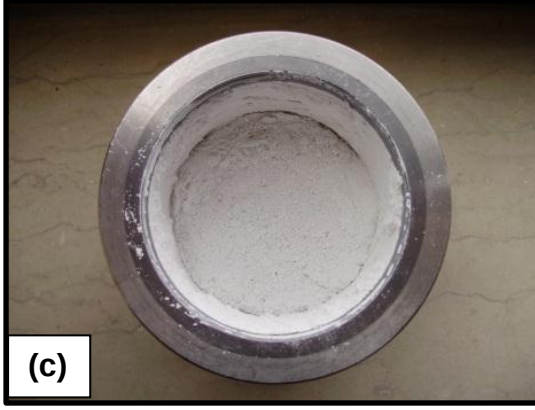
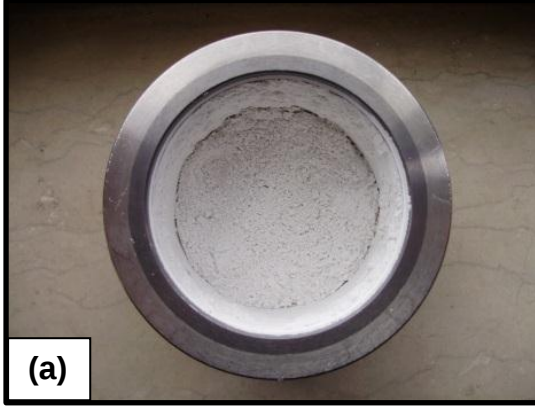
Bilya/Cevher oranı (Ağırlıkça)	Tane Boyu (mm)	Değirmen dönüş hızı (Devir/Dakika)
5, 10 ve 15	-0,5 , -1 ve -2	200, 300, 400 ve 500

Oleik asitli sistemlerin incelenmesi sonucunda, bütün koşullarda %100'e yakın toz verimi elde edilse de en uzun öğütme süresine Çizelge 4.3'te verilen şartlarda ulaşılmıştır.

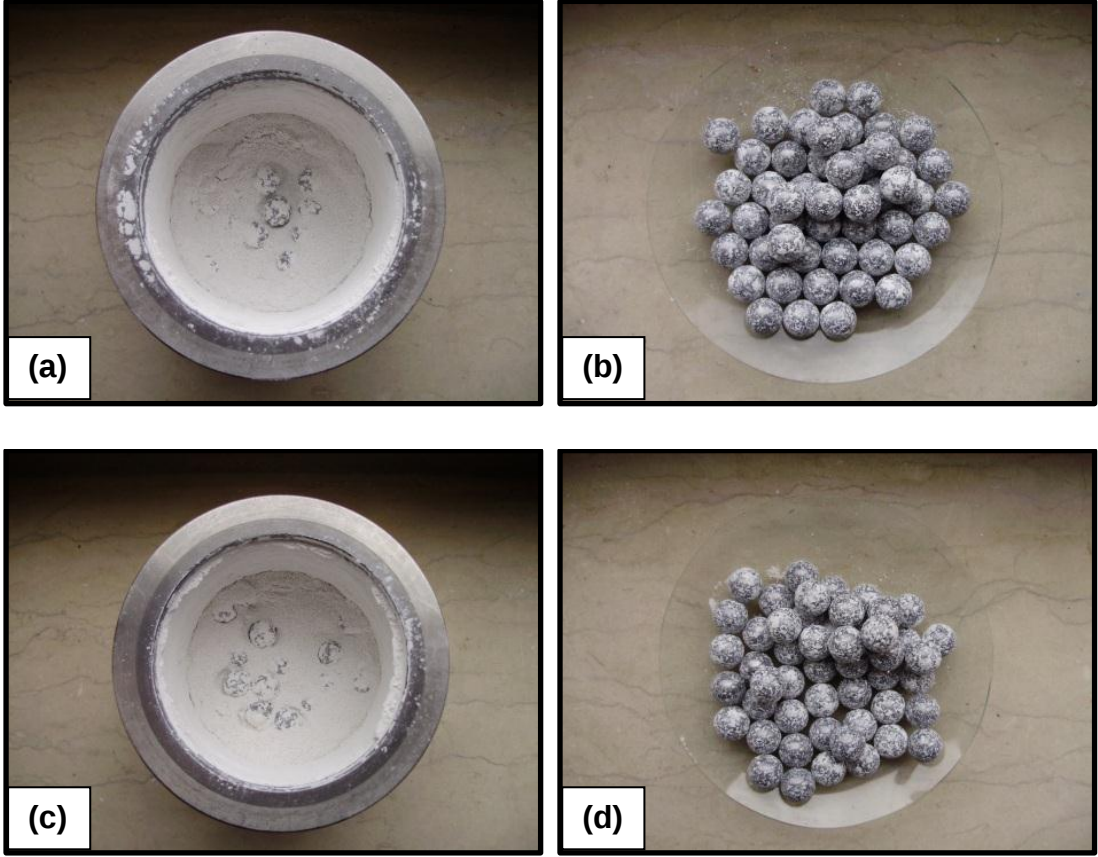
Çizelge 4.3. Jips mekanik aktivasyonu için belirlenen öğütme koşulları

Bilya/Jips Oranı (Ağırlıkça)	Jips Besleme Tane Boyu (mm)	Oleik Asit Miktarı (Ağırlıkça)	Değirmen Hızı (Devir/Dakika)	Maksimum Öğütme Süresi (Dakika)
10	-2	Başlangıç olarak %1; Sonra 5 dakikada %0,3; 20 dakikada toplam %2,3	300	20

Belirlenen öğütme koşullarında jips, 5, 10, 15, 18 ve 20 dakikalık sürelerle öğütülmüştür. Öğütme sürelerinin sonunda havan ve bilyaların durumu ise Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.

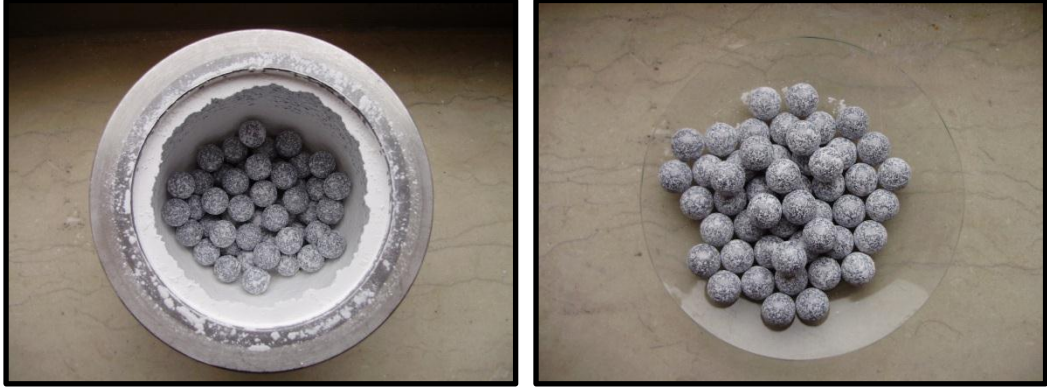


Şekil 4.2. Belirlenen koşullarda 5 (a,b), 10 (c,d) ve 15 (e,f) dakika öğütme sonunda havan ve bilyaların durumu



Şekil 4.3. Belirlenen koşullarda 18 (a,b), ve 20 (c,d) dakika öğütme sonunda havan ve bilyaların durumu

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de görüldüğü gibi öğütme süresinin artması ile, değirmene beslenen malzemenin havanda kapladığı hacmin azaldığı ve öğütücü ortam olarak kullanılan bilyaların açığa çıktığı tespit edilmiştir. 20 dakikadan daha uzun süre öğütme ise, değirmendeki taneli malzemenin birbirine tamamıyla tutunarak değirmen yüzeylerinde toplanmasıyla sonuçlanmıştır. Şekil 4.4, Çizelge 4.3'teki koşullarda 25 dakika öğütme işleminin sonucunda değirmen havanının ve bilyalarının durumunu göstermektedir.



Şekil 4.4. Belirlenen koşullarda 25 dakika öğütme sonucu havan ve bilyaların durumu

Hazırlık çalışmaları sonucu belirlenen optimum koşullarda öğütülen 5 adet numune tez çalışmaları sırasında G serisi olarak adlandırılmıştır. Ortam nemini kapmaması için G serisi numuneleri, kapağı parafilm ile kaplanmış plastik kaplarda hava geçirmez kilitli torbalar kullanılarak muhafaza edilmiştir.

4.2. Kalsinasyon Koşulları

Alçı taşının atmosfer koşullarında kalsinasyonu için gerekli süreyi tespit etmek üzere bir dizi çalışma yapılmıştır. Jips 15, 30 ve 60 dakika, sıcaklığı 200 °C'de sabit tutulan fırında bekletilmiş ve numunelerin kütle kayıpları ölçülmüştür.

-2mm tane boyutunda hazırlanan referans numune, havanda öğütülmüş, böylece Ref-x ve Ref-y olarak adlandırılan iki farklı çalışma numunesi oluşturulmuştur. Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler Çizelge 4.4'te yer almaktadır.

Çizelge 4.4. Ön kalsinasyon sonuçları

Kalsinasyon Süresi (Dakika)	Numune Kodu	Kütle Kaybı (%)
15	Ref-x¹	20,35
	Ref-y²	20,28
30	Ref-x	20,27
	Ref-y	20,23
60	Ref-x	20,21
	Ref-y	20,13

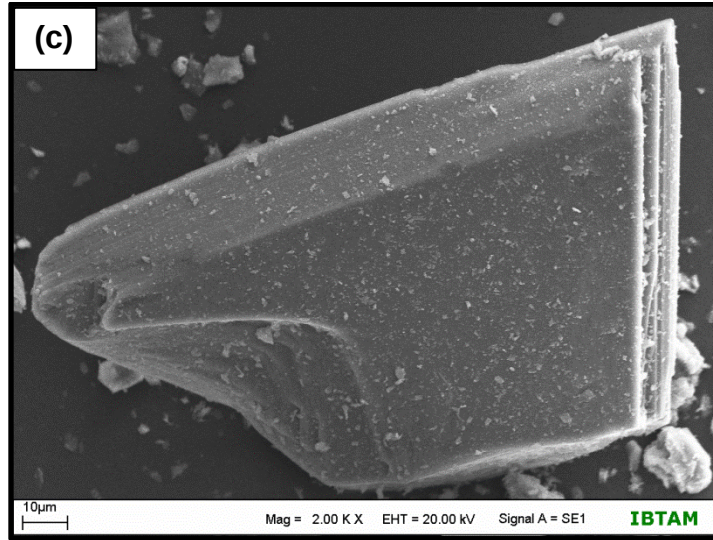
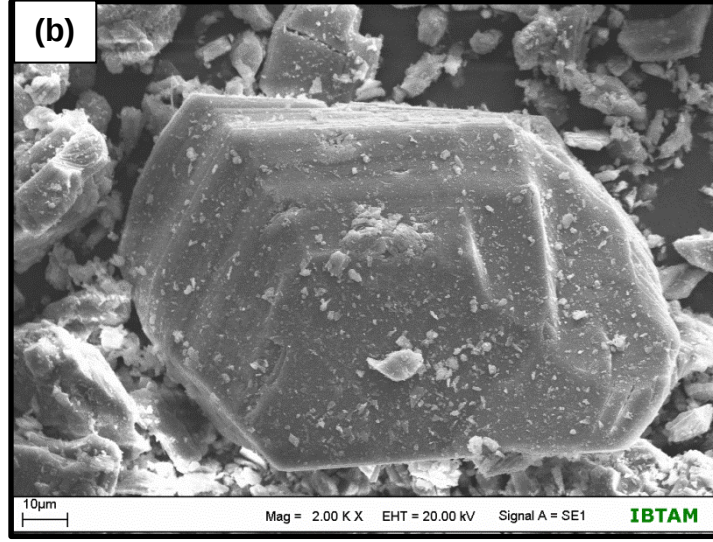
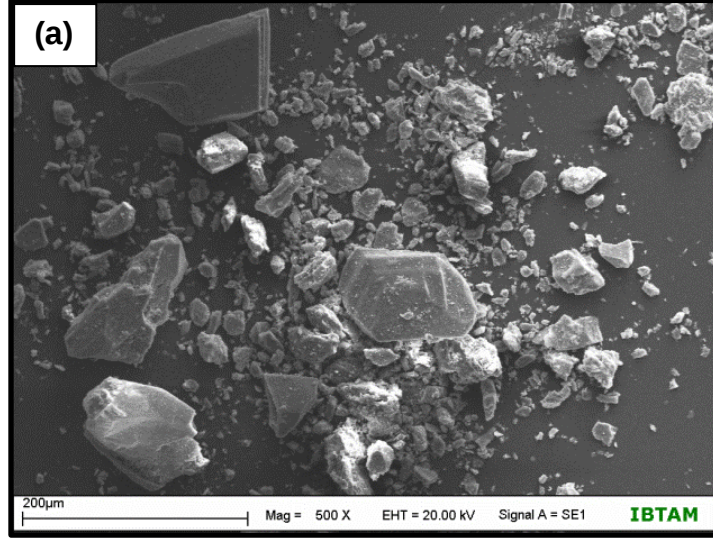
¹ Tane Boyu -2 mm olan numune ² Havanda öğütülmüş numune

Çizelge 4.4 incelendiğinde jipsin anhidrite dönüşüm sürecinin 15 dakika içinde gerçekleştiği gözlenmiş, ancak kalsinasyon çalışmaları için deney süresinin 30 dakika olması kararlaştırılmıştır.

4.3. Öğütülmüş Numunelerin SEM Görüntüleri

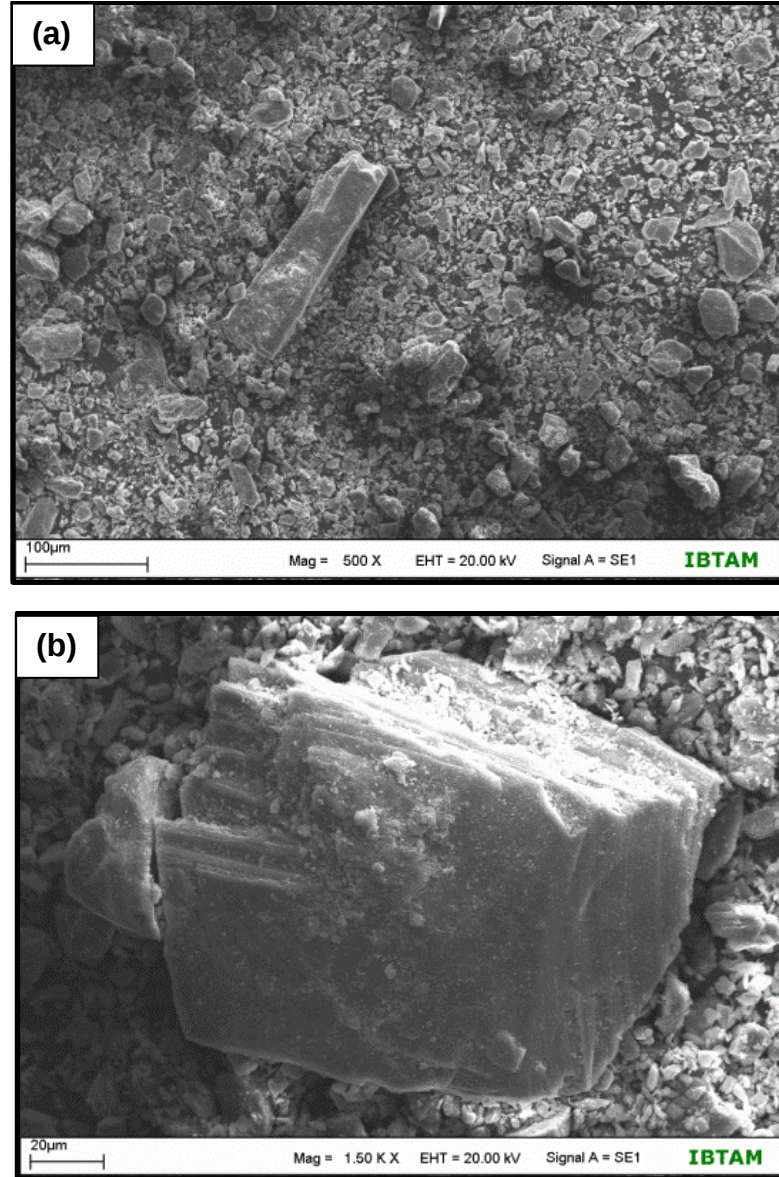
Çalışma numunesinin (REF) ve aşırı öğütülmüş ürünlerin (G serisi numuneleri) yüzey yapıları taramalı elektron mikroskobu yardımı ile incelenmiştir. Elde edilen yüzey görüntüleri aşağıdaki şekillerde verilmektedir.

Şekil 4.5 (a)'da yer alan referans numuneye ait elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde; tane boyu -2 mm olan numunenin çok farklı boyutlarda tane dağılımına sahip olduğu gözlenmektedir. Şekil 4.5 (b) ve (c)'de yer alan ve (a)'daki numuneye 1500 kat daha yaklaşılarak elde edilen görüntüde ise, tanelerin dilinimleri ve köşeli yapıları dikkat çekmektedir.



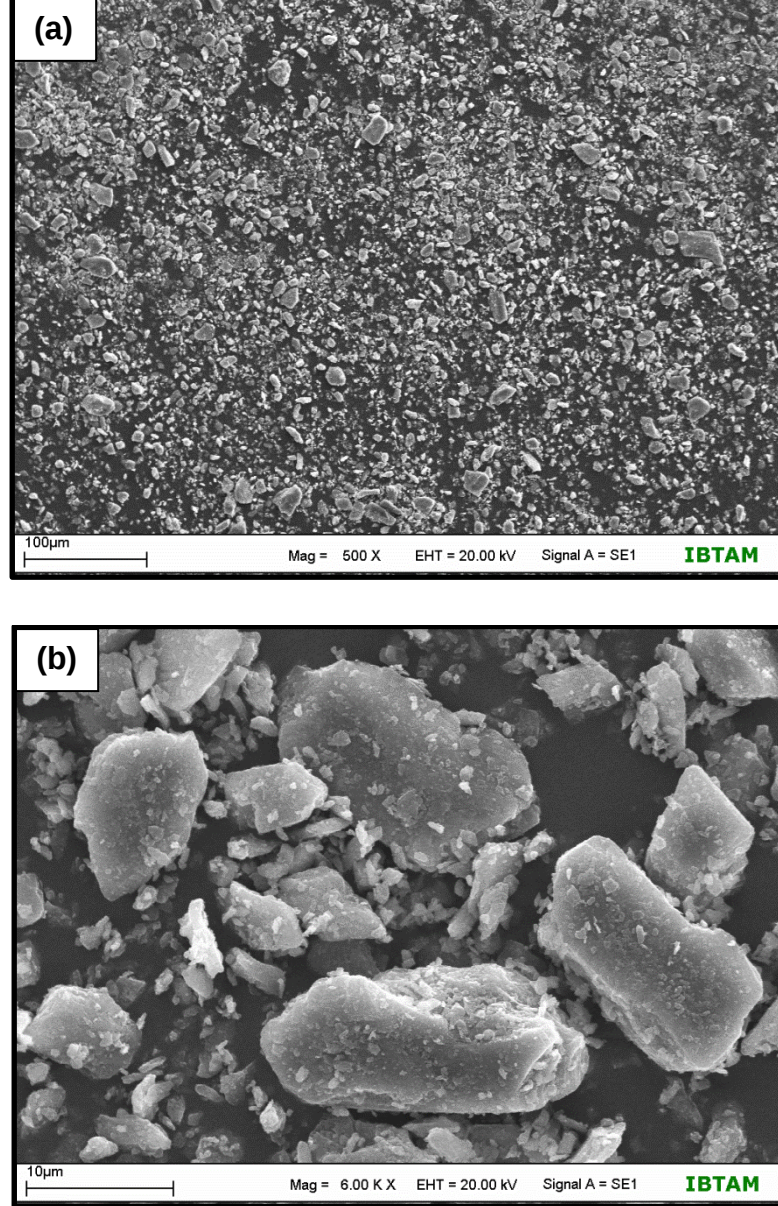
Şekil 4.5. Referans numuneye ait SEM görüntüleri

Şekil 4.6 (a)'da yer alan 5 dakika öğütülmüş jips numunesine ait görüntüde; tanelerin boyut dağılımının Şekil 4.5 (a)'da yer alan referans numune görüntülerine göre daha homojen olduğu gözlenmektedir. Şekil 4.6 (b)' de 5 dakika numunesine 1000 kat daha yaklaşılarak elde edilen görüntüde ise, tanelerin köşelerinin keskinliğinin azaldığı ve tabakalanma bölgelerinden parçalandığı gözlenmiştir.



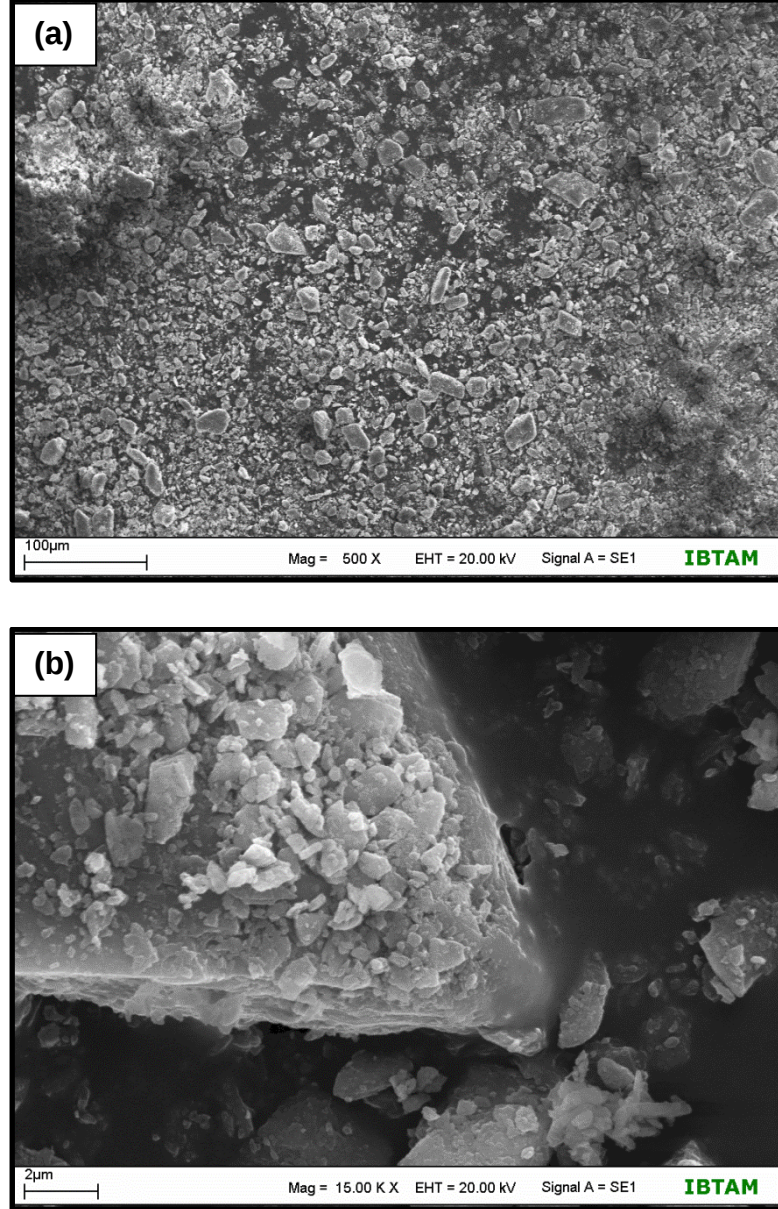
Şekil 4.6. G5 numunesine ait SEM görüntüleri

Şekil 4.7 (a)'da yer alan 10 dakika öğütülmüş jips numunesine ait görüntüde; tanelerin boyut dağılımının Şekil 4.6 (a)'da yer alan 5 dakika numunesine göre daha homojen olduğu gözlenmektedir. Şekil 4.7 (b)'de 10 dakika numunesine daha da yaklaşılarak elde edilen görüntüde ise, küçük tanelerin daha büyük tanelere tutunduğu gözlenmiştir.



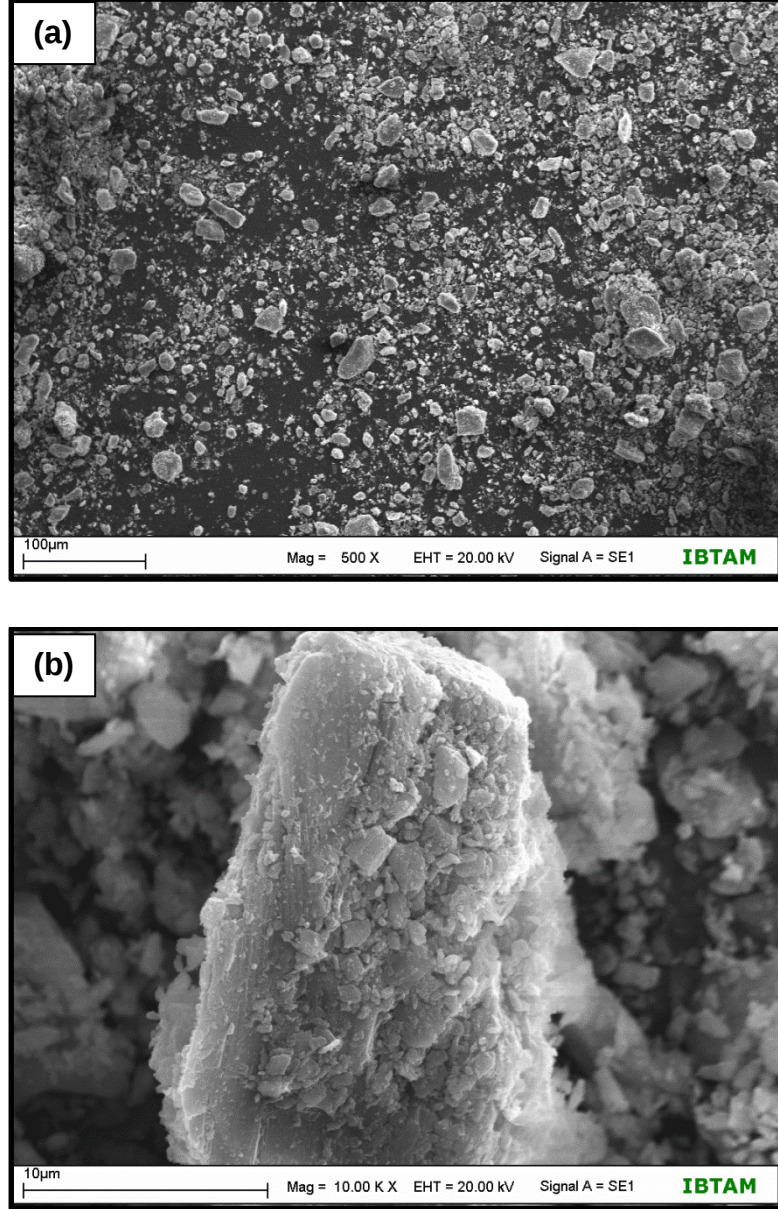
Şekil 4.7. G10 numunesine ait SEM görüntüleri

Şekil 4.8 (a)'da yer alan 15 dakika öğütülmüş jips numunesine ait görüntüde ise; tane boyunun daha da küçüldüğü gözlenmektedir. Şekil 4.8 (b)'de 15 dakika numunesine daha da yaklaşılarak elde edilen görüntülerde ise, büyük tanelere tutunan küçük parçacıkların sayısının arttığı gözlenmiştir.

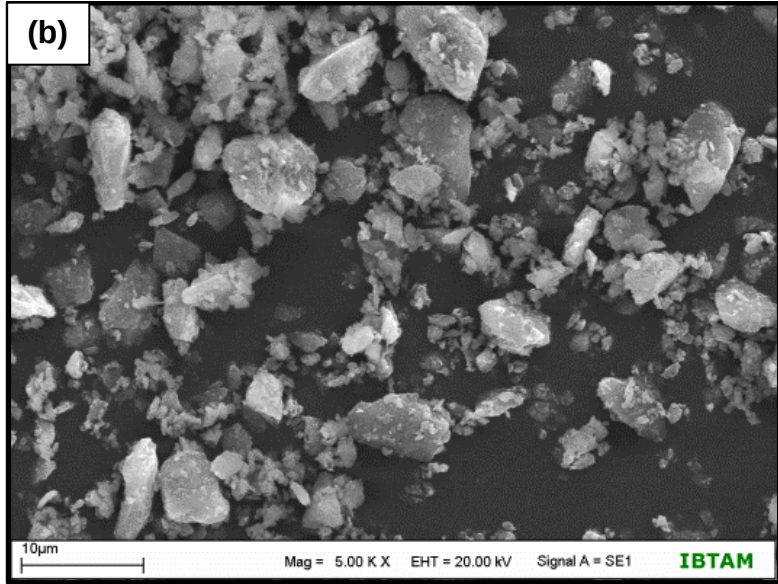
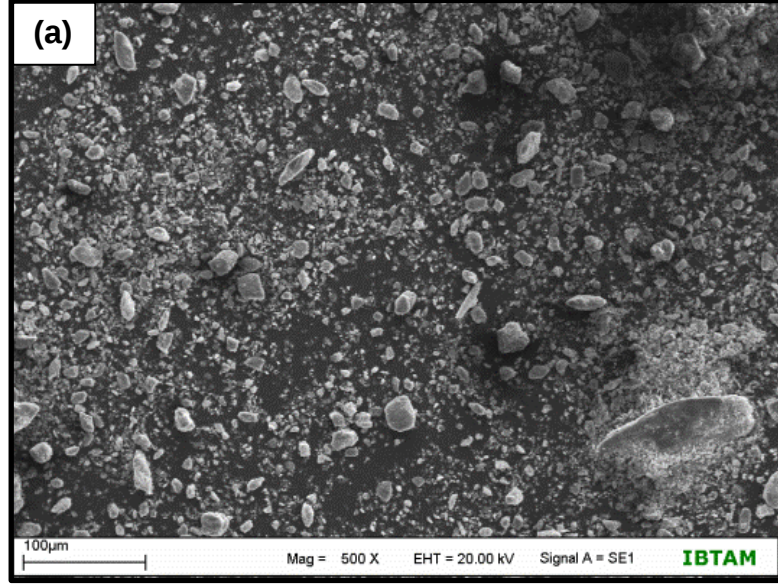


Şekil 4.8. G15 numunesine ait SEM görüntüleri

Şekil 4.9 (a)'da yer alan 18 dakika öğütülmüş jips numunesine ait görüntüde; tane boyunun 5,10 ve 15 dakika numunelerine göre arttığı gözlenmektedir. Bu artışın Şekil 4.9 (b)'de 18 dakika numunesine daha da yaklaşılarak elde edilen görüntüde olduğu gibi, büyük tanelere yapışan küçük tanelerin etkisi ile olduğu düşünülmektedir.



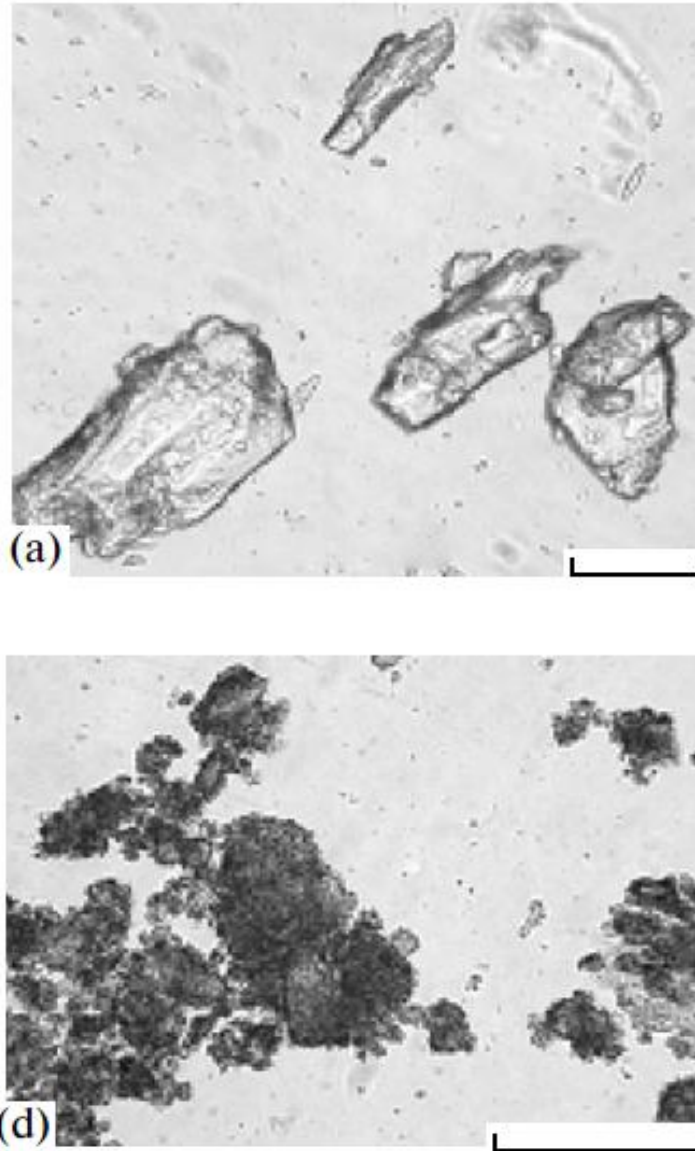
Şekil 4.9. G18 numunesine ait SEM görüntüleri



Şekil 4.10. G20 numunesine ait SEM görüntüleri

Şekil 4.10 (a)'da yer alan 20 dakika öğütülmüş jips numunelerine ait görüntü incelendiğinde; tane boyunun serinin diğer numunelerine göre arttığı söylenebilir. Şekil 4.10 (b)'de yer alan yine G20 numunesine ait görüntü incelendiğinde ise tanelerde, 10 dakika öğütme süresinden itibaren başlayan aglomerasyonun daha da arttığı gözlenmiştir.

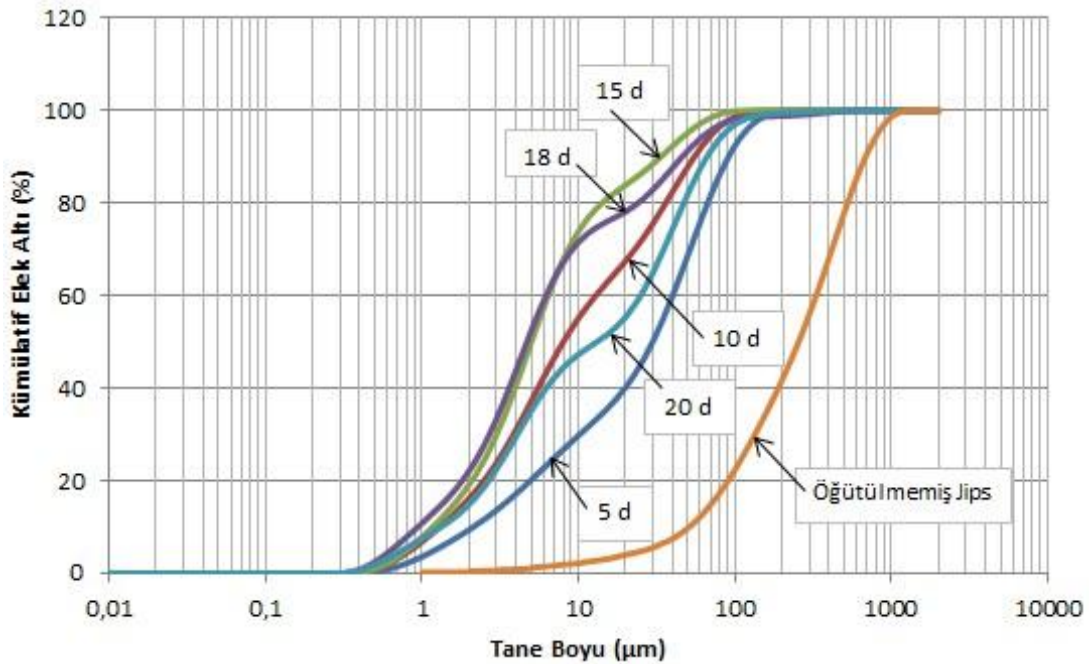
Tez çalışmalarında elde edilen taramalı elektron mikroskobu sonuçlarına benzer sonuçlar çeşitli araştırmacılar tarafından da belirlenmiş ve görüntülenmiştir. Kosenko vd. [74] tarafından yapılan bir çalışmada, mekanik aktivasyonun jipsin faz yapısı üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmanın Şekil 4.11’de yer alan SEM görüntüleri incelendiğinde, en fazla 20 dakika öğütülebilen jips mineralinde 10 dakika öğütme süresinden itibaren aglomerasyonun başladığı tespit edilmiştir.



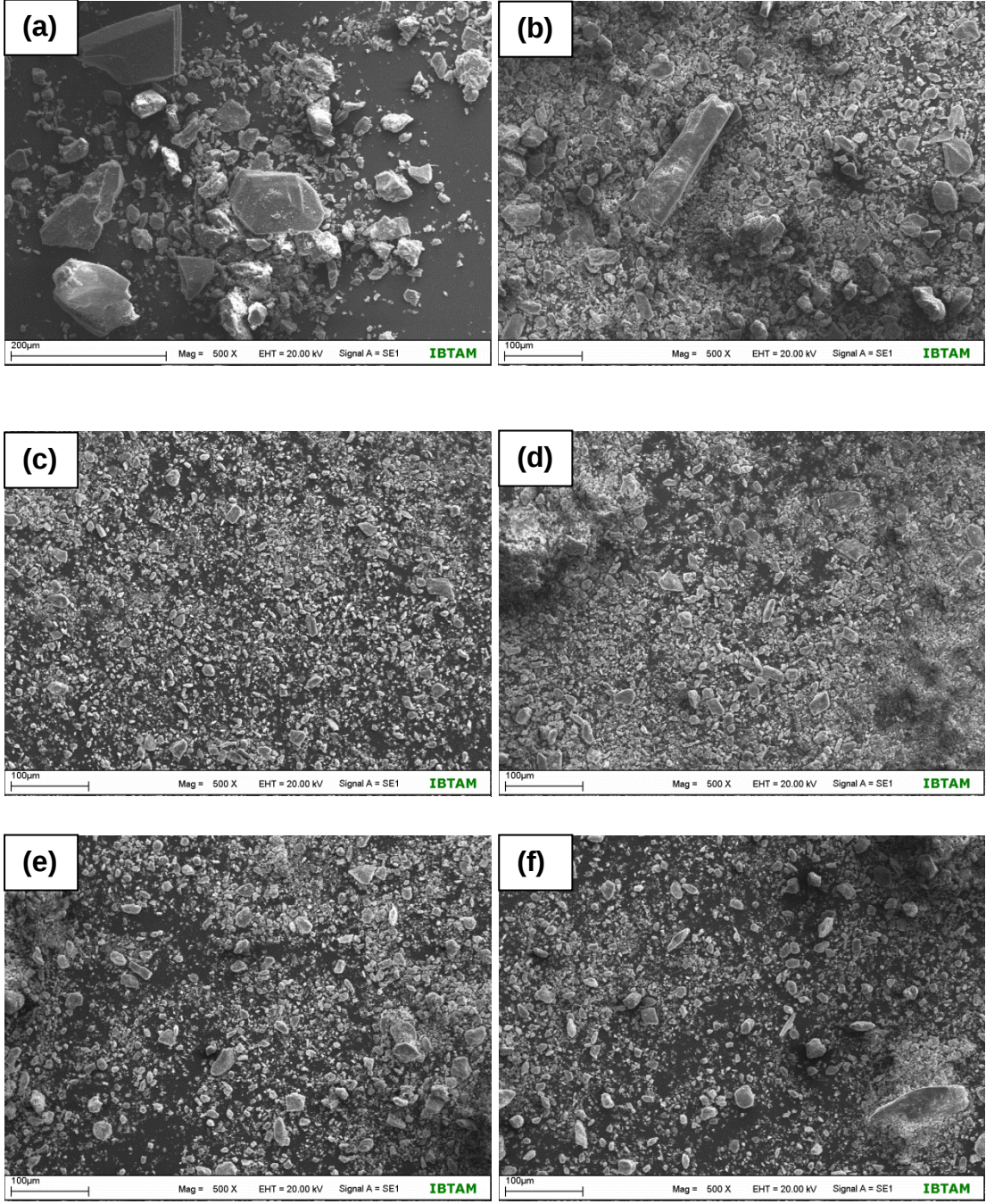
Şekil 4.11. Çeşitli süreler öğütülmüş jips numunesine ait SEM görüntüleri (A- öğütme öncesi D- 10 dakika öğütme sonrası) (ölçek:20 μ) [74]

4.4. Tane Boyu Analiz Sonuçları

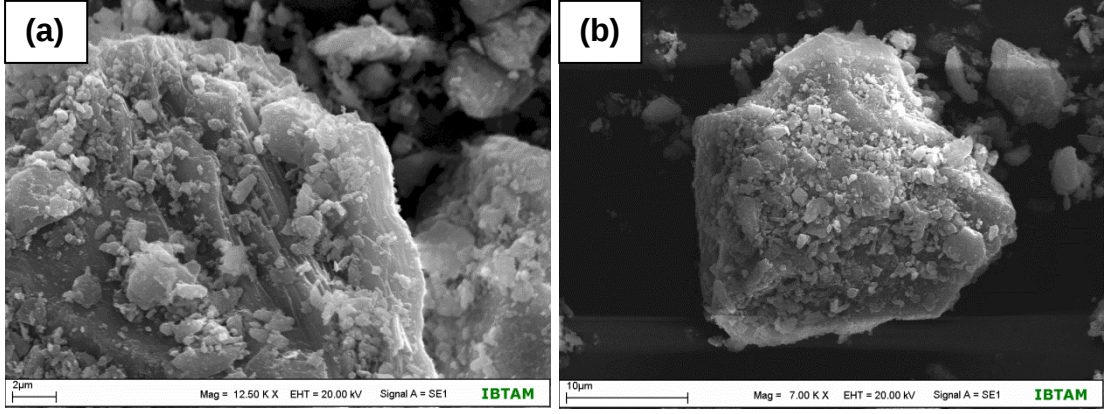
Şekil 4.12’de yer alan tane boyu dağılımı eğrileri incelendiğinde, 15 dakika öğütme süresine kadar jips tane boyu küçülmüş ancak 18 ve 20 dakika öğütmeyle elde edilen dağılım eğrilerinde tane boyunun iri boylara doğru arttığı belirlenmiştir. Söz konusu durum Şekil 4.13’te yer alan taramalı elektron mikroskobu görüntüleriyle de tespit edilmiştir. Şekil 4.13 (a)’da yer alan referans numune ile; (b), (c) ve (d)’de yer alan öğütülmüş numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, referans numuneden 15 dakika numunesine kadar taneler küçülmüştür. Ancak (e) ve (f)’de yer alan 18 ve 20 dakika numuneleri incelendiğinde ise, numunelerin tane boyunda artış gözlenmiştir. Söz konusu artışın Şekil 4.14’te de gösterildiği üzere; küçük tanelerin daha büyük tanelere bağlanması sonucu olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.12. Öğütülmemiş ve çeşitli süreler öğütülmüş jips numunesine ait tane boyu dağılımları

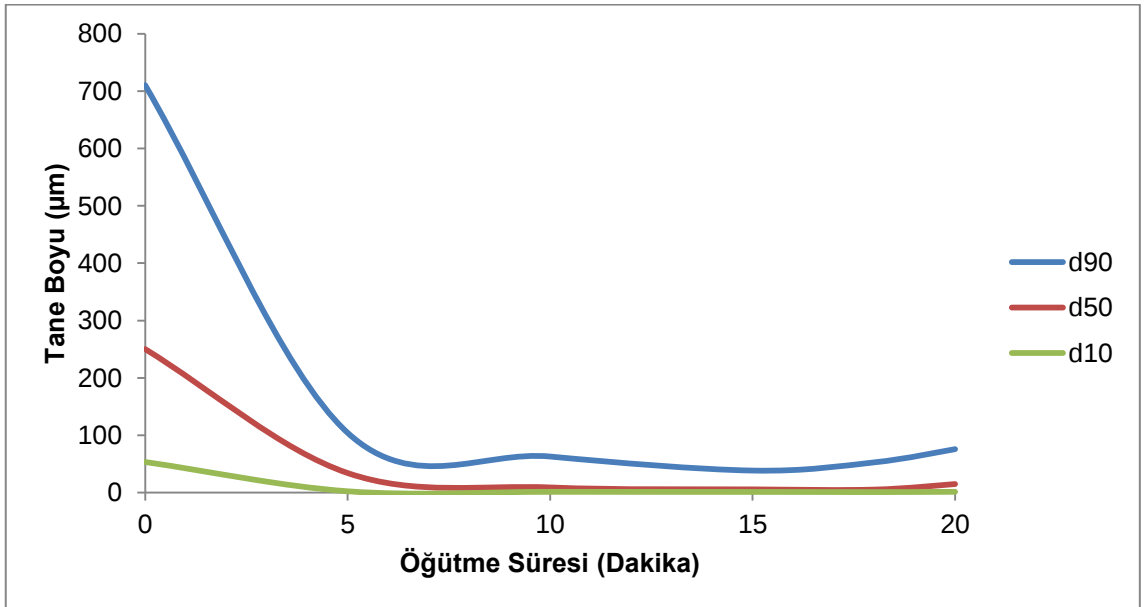


Şekil 4.13. Öğütülmemiş ve çeşitli süreler öğütülmüş jips numunelerine ait SEM görüntüleri ((a) REF, (b) G5, (c) G10, (d) G15, (e) G18 ve (f) G20)



Şekil 4.14. G18 (a) ve G20 (b) numunelerinin SEM görüntüleri

Tane boyu dağılımındaki değişimlerin yer aldığı Şekil 4.15 ve Çizelge 4.5 incelendiğinde, referans numuneyi oluşturan tanelerin %10'unun 55 μm altında , %50'sinin 251 μm altında, %90'ının ise 711 μm altında tane boyuna sahip olduğu tespit edilmiştir. 18 dakika öğütme süresine kadar değirmene beslenen numunenin %10'unun tane boyu 2 μm nin, %50'sinin tane boyu 6 μm nin, %90'ının tane boyu ise 53 μm nin altına düşürülmüştür. Ancak 18 dakikadan sonra başlayan aglomerasyonun etkisi ile bu süreden itibaren değirmendeki numunenin %10'unun tane boyu 1,5 μm ye, %50'sinin tane boyu 15 μm ye, %90'ının tane boyu ise 76 μm ye çıkmıştır.

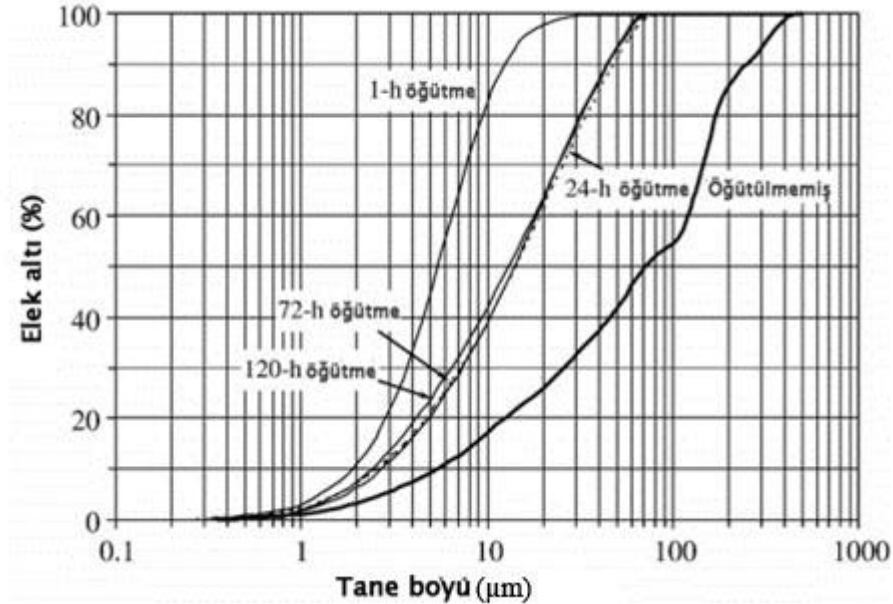


Şekil 4.15. Çeşitli süreler öğütülmüş jips numunelerinin tane boyut dağılımı

Çizelge 4.5. Çeşitli süreler öğütülmüş jips numunelerinin PSD verileri

Süre (dakika)	d ₉₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₁₀ (µm)
0	710,29	250,27	53,46
5	104,31	34,197	2,444
10	63,017	9,165	1,485
15	38,56	5,742	1,343
18	52,805	5,375	1,081
20	75,901	15,038	1,514

Tez çalışmalarında elde edilen tane boyu analiz sonuçlarına benzer sonuçlar çeşitli araştırmacılar tarafından da belirlenmiştir. Erdemoğlu [75] tarafından yapılan bir çalışmada, mekanik olarak aktive edilen selestitin karbotermik redüksiyonu araştırılmıştır. Bu çalışmanın Şekil 4.16'da yer alan tane boyu analiz sonuçları incelendiğinde selestit tane boyunun, 1 saat öğütme süresine kadar azaldığı, ancak 24 saat öğütme ve sonrasında aglomerasyon etkisi ile arttığı belirlenmiştir.

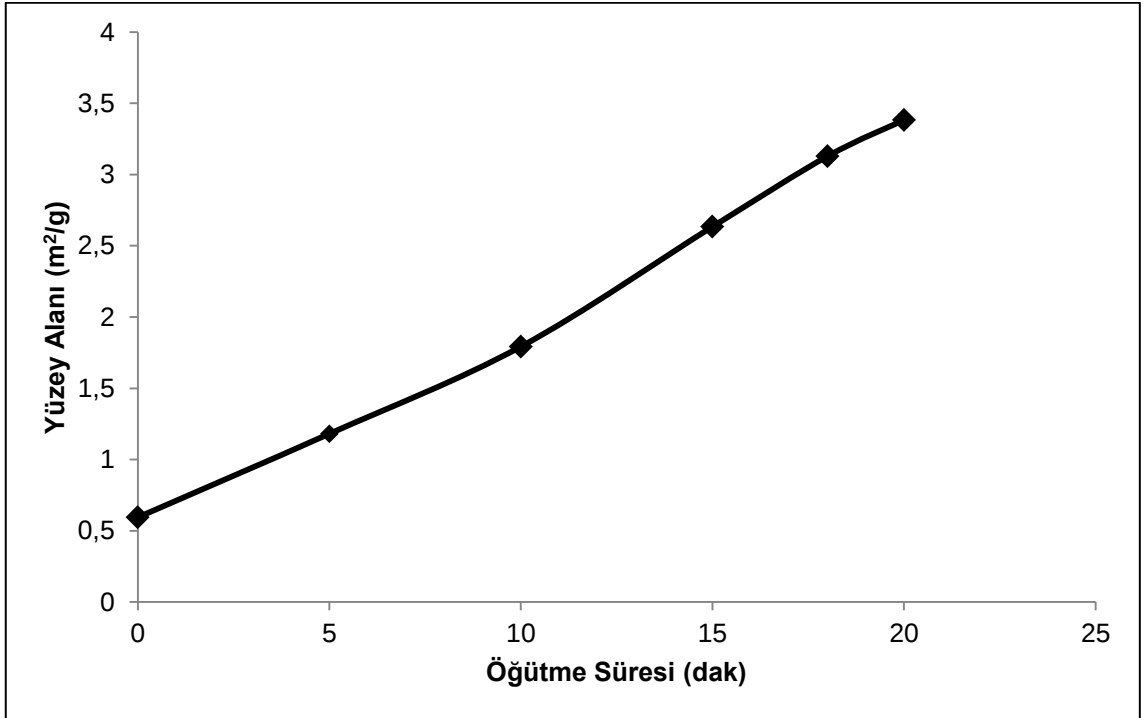


Şekil 4.16. Çeşitli süreler öğütülmüş selestitin PSD grafiği [75]

4.5. Yüzey Alanı Ölçüm Sonuçları

Çalışma numunesinin (REF) ve aşırı öğütülmüş ürünlerin (G serisi numuneleri) yüzey morfolojisini incelemek üzere, numunelerin yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır.

Şekil 4.17’de yer alan grafik ve Çizelge 4.6 incelendiğinde, yüzey alanının öğütme süresi ile orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Ancak, 18 ve 20 dakika numunelerinde tane boyu arttığından yüzey alanının bu numunelerde daha düşük olması beklenirdi. Söz konusu artışın, yüksek basınç altındaki tanelerin piezoelektrik² özellik kazanmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



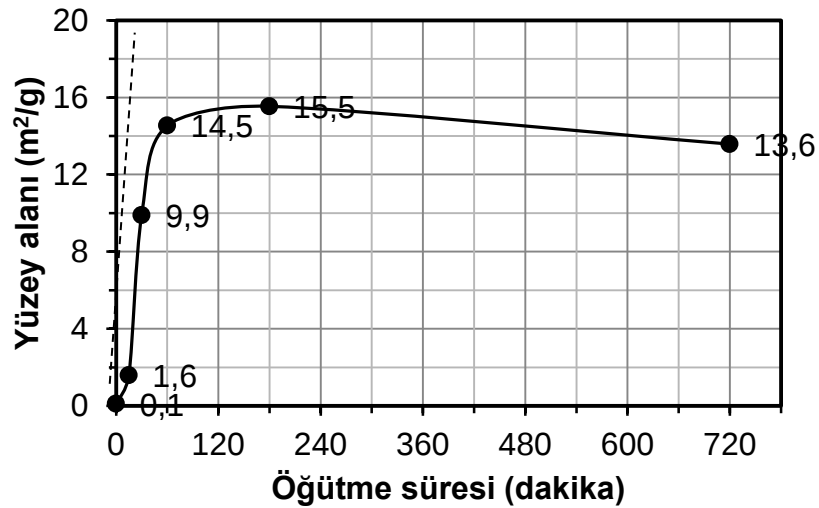
Şekil 4.17. Öğütülmemiş (0 dak) ve çeşitli süreler öğütülmüş (5, 10, 15, 18 ve 20 dak) jips numunelerine ait yüzey alanı ölçüm değerleri

² **Piezoelektrik özelliği**, başta kristaller olmak üzere bazı malzemelere uygulanan mekanik basınç sonucunda, malzemenin elektrik alan ya da elektrik potansiyel yaratma yeteneğidir.

Çizelge 4.6. REF ve G serisi numunelerinin yüzey alanı değişimi

Numune kodu	Öğütme Süresi (dak)	Yüzey Alanı (m ² /g)
REF	0	0,59
G5	5	1,18
G10	10	1,79
G15	15	2,63
G18	18	3,12
G20	20	3,38

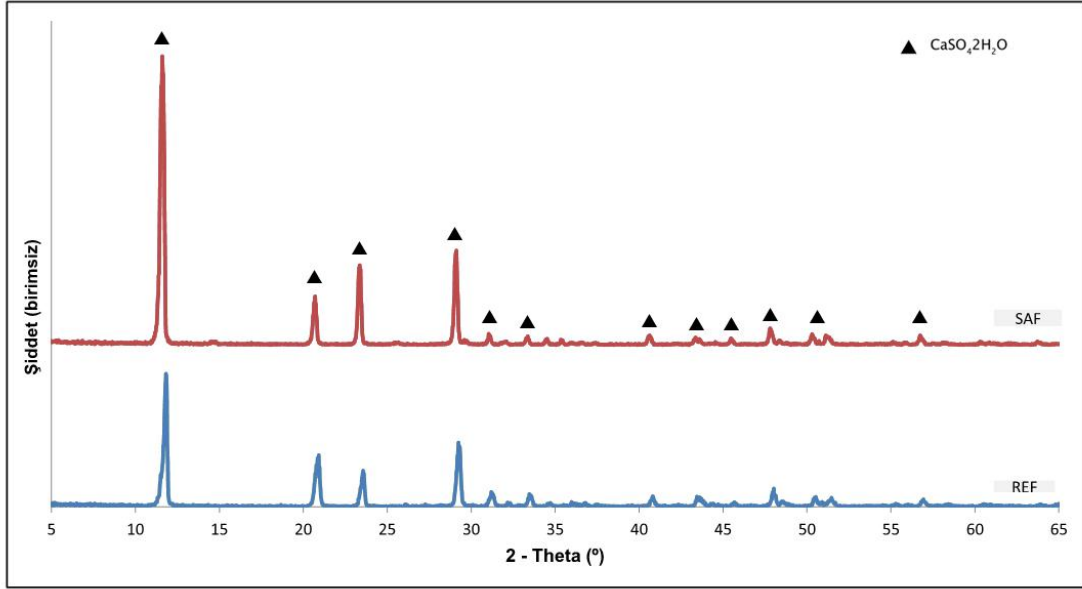
Aşırı öğütme ile yüzey alanı arasındaki ilişki çeşitli araştırmacılar tarafından da incelenmiştir. Erdemoğlu [43] tarafından yapılan bir diğer çalışmada, siderit cevherinin aşırı öğütülmesi araştırılmıştır. Aşırı öğütme sonucunda aglomerasyon etkisi ile yüzey alanı değişimini ortaya koyan bu çalışmanın Şekil 4.18'de yer alan BET analiz sonuçları incelendiğinde, 180 dakika öğütme süresine kadar siderit cevherinin yüzey alanının arttığı, ancak bu süreden sonra aglomerasyon etkisi ile yüzey alanının azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.18. Çeşitli süreler öğütülmüş sideritin yüzey alanı değişim grafiği [43]

4.6. XRD Analiz Sonuçları

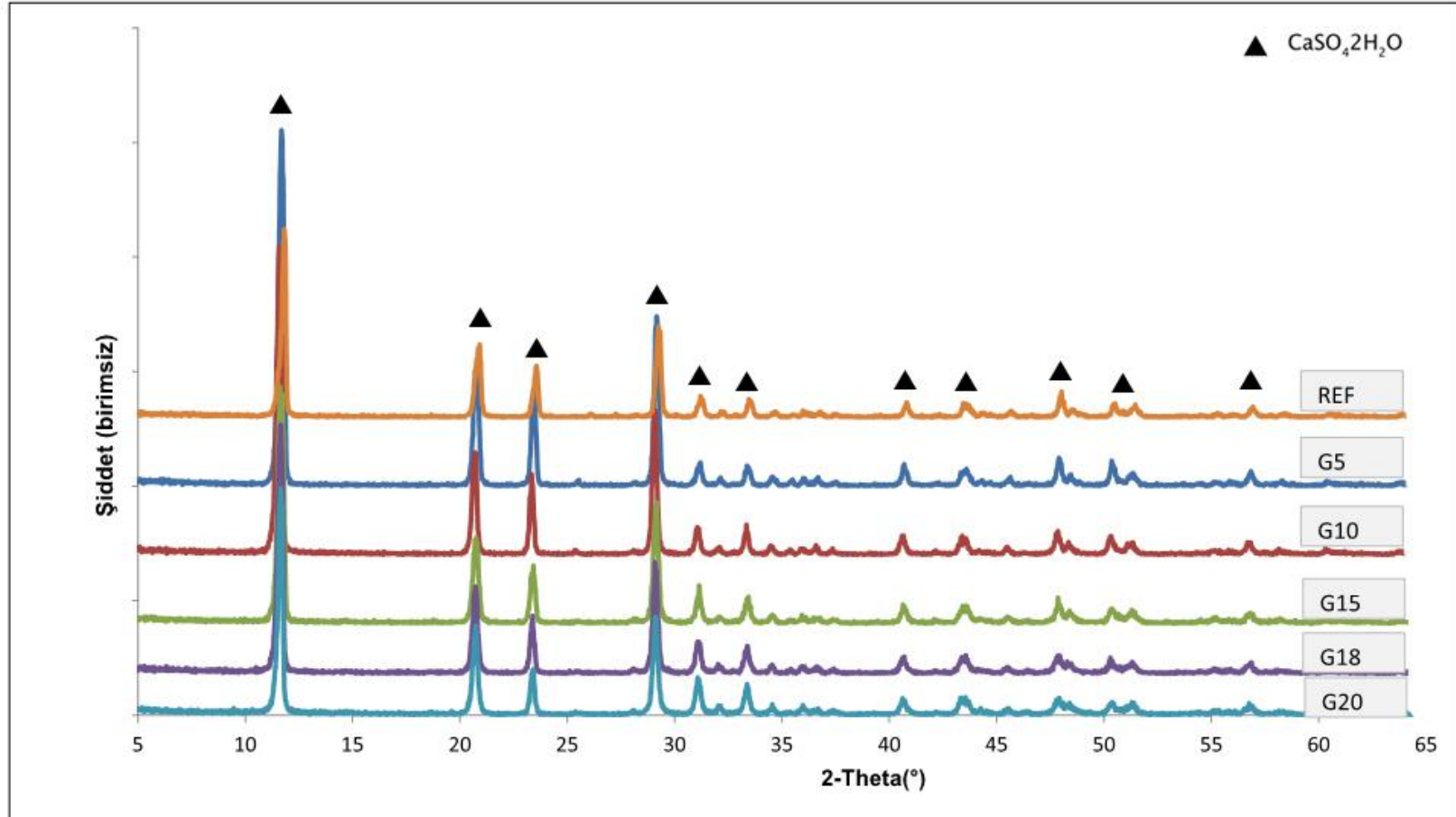
Tez çalışmalarında kullanılan jips ve saf jipsin XRD analizlerinin yer aldığı Şekil 4.19 incelenmiş ve referans jipsin, saf jipsle benzer kristal yapıda olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.19. Saf ve referans numuneye ait XRD desenleri

Şekil 4.20'deki G serisine ait piklerin yer aldığı karşılaştırmalı grafik incelendiğinde, referans numunede 11,69° 20,78° 23,45° ve 29,16° 2θ açılarında yer alan jipse ait dört adet ana pikin, aşırı öğütülmüş jips numunelerinde de aynı açılarda yer aldığı gözlenmiştir.

Referans numune ve G serisi numunelerinin XRD analiz sonuçlarının yer aldığı Çizelge 4.7 incelendiğinde ise, 5 dakika öğütme ile jips mineraline ait ana piklerin yüksekliğinin ve alanının arttığı gözlenmiştir. Ancak 5 dakika öğütmeden sonra söz edilen değerlerin düzenli olarak azaldığı tespit edilmiştir. 20 dakika öğütülen numunenin pik şiddetleri ise, referans numuneninkine yakın değerlerdedir. Böylelikle aşırı öğütülen numunelerin kristal yapılarında önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir.



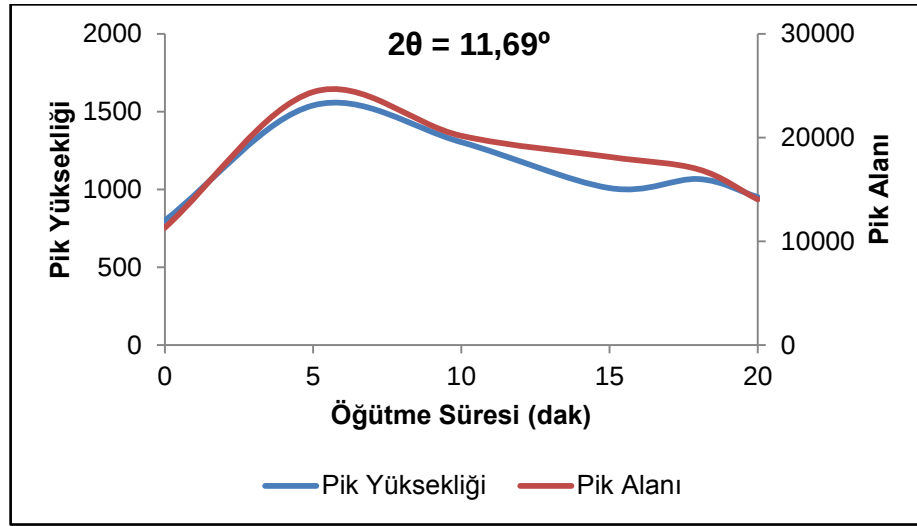
Şekil 4.20. Referans ve G serisi numuneleri XRD desenleri

Çizelge 4.7. Referans ve G serisi numuneleri XRD analiz sonuçları

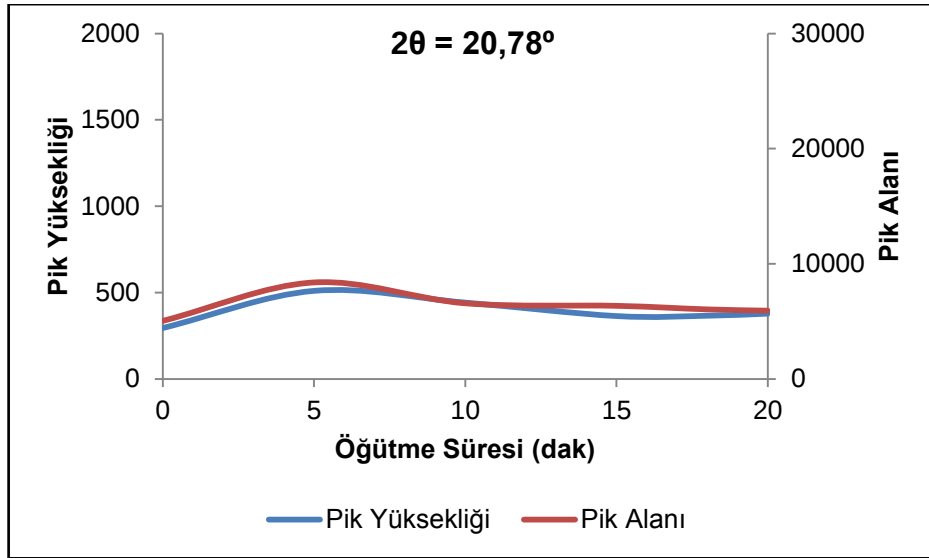
	2 Tetha = 11,69 °		2 Tetha = 20,78 °		2 Tetha = 23,45 °		2 Tetha = 29,16 °	
Numune	Pik Yüksekliği	Pik Alanı	Pik Yüksekliği	Pik Alanı	Pik Yüksekliği	Pik Alanı	Pik Yüksekliği	Pik Alanı
REF	801	11320	295	5045	213	2969	381	5750
G5	1540	24391	510	8381	410	5594	726	10298
G10	1304	20169	442	6570	328	3996	626	8489
G15	1009	18138	364	6351	227	3439	503	7873
G18	1067	16936	366	6042	222	2998	453	7109
G20	951	14042	378	5930	194	2593	413	6564

Aşağıdaki şekil ve çizelgelerde XRD analizleri sonucu elde edilen verilerin grafik olarak değerlendirilmesi verilmektedir. İlgili grafiklerde de görüldüğü gibi 5 dakika öğütme süresine kadar jips ana piklerinin yükseklik ve alanları artmıştır. Bu durumun, G5 numunesi tane boyu dağılımının REF tane boyu dağılımına göre daha homojen olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

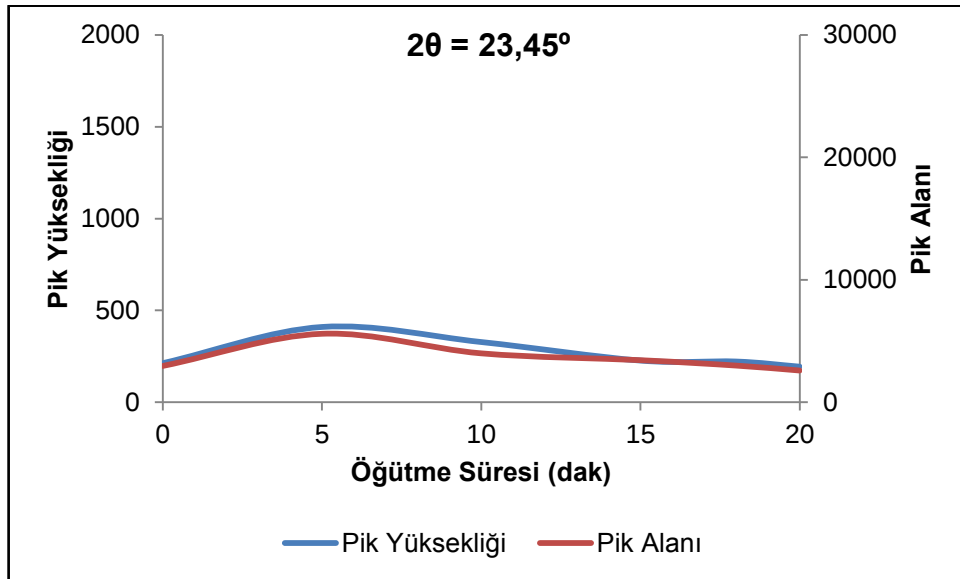
5 dakikadan fazla öğütme sonunda ise, söz konusu değerlerde azalma gözlenmiştir. Bu azalmanın sebebi, aşırı öğütmenin jipsin kristal yapısını amorflaştırılmaya başlamasıdır. Ancak öğütme %100 toz verimi ile devam edemediği için jipsin amorflaştığı süre kadar öğütme yapılamamıştır.



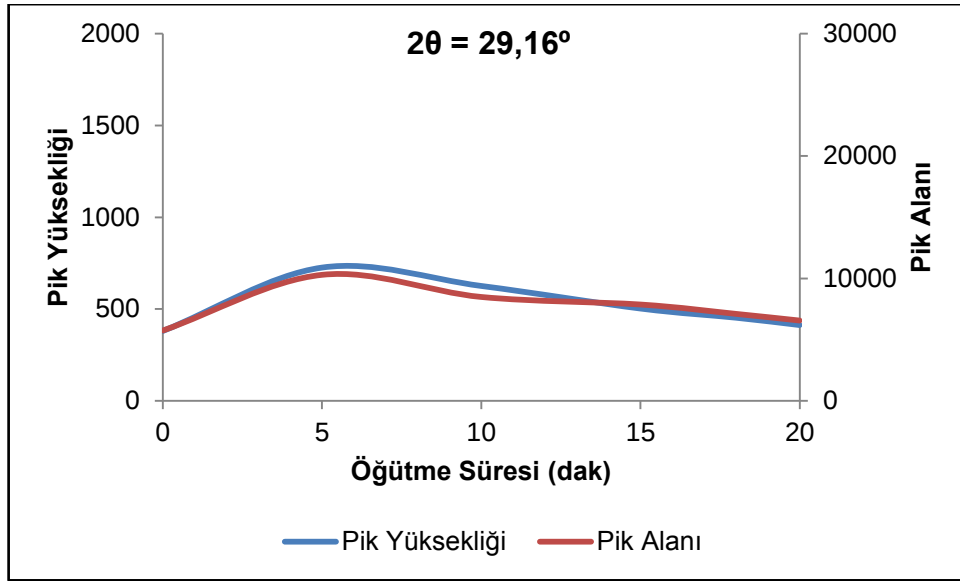
Şekil 4.21. $2\theta = 11,69^\circ$ pikinde, öğütme ile meydana gelen alan ve yükseklik değişimi



Şekil 4.22. $2\theta = 20,78^\circ$ pkinde, öğütme ile meydana gelen alan ve yükseklik değişimi



Şekil 4.23. $2\theta = 23,45^\circ$ pkinde, öğütme ile meydana gelen alan ve yükseklik değişimi

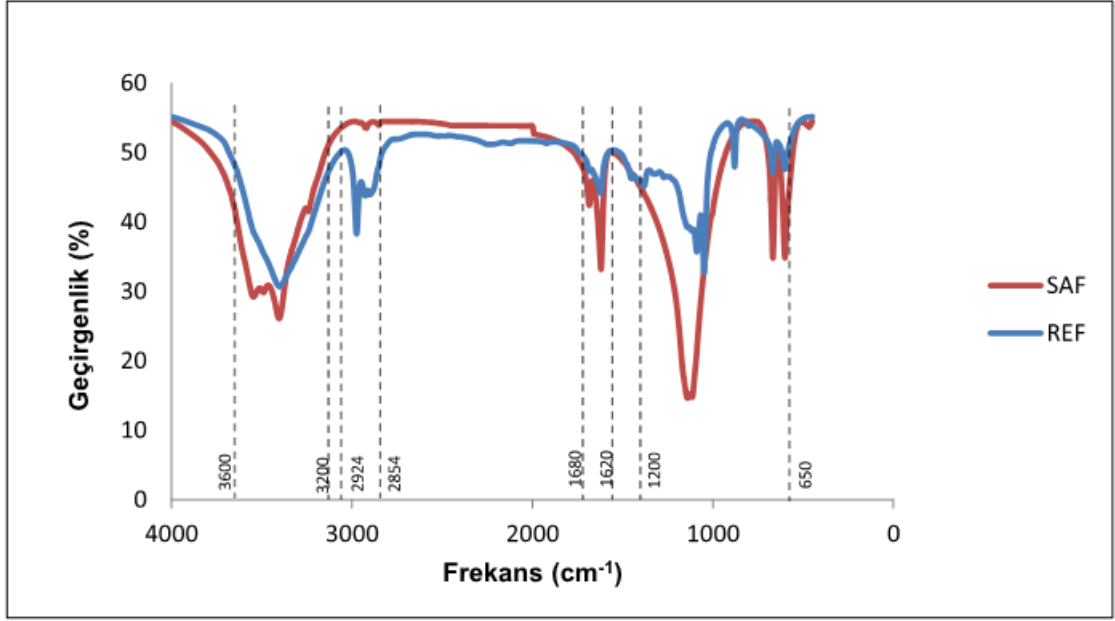


Şekil 4.24. $2\theta = 29,16^\circ$ pikinde, öğütme ile meydana gelen alan ve yükseklik değişimi

Aşırı öğütme sonucu kristal yapısının bozulması yani amorflaşma, literatürde oldukça yaygın açıklanan bir durumdur. Amorflaşmayla, kristal bağları zayıflamakta ve katı daha reaktif hale gelmektedir [29-31]. Özellikle katı yüzeylerin reaktifleşmesiyle örneğin, daha hızlı hidrokimyasal tepkimeler ya da daha düşük sıcaklıklarda termokimyasal tepkimeler oluşmaktadır.

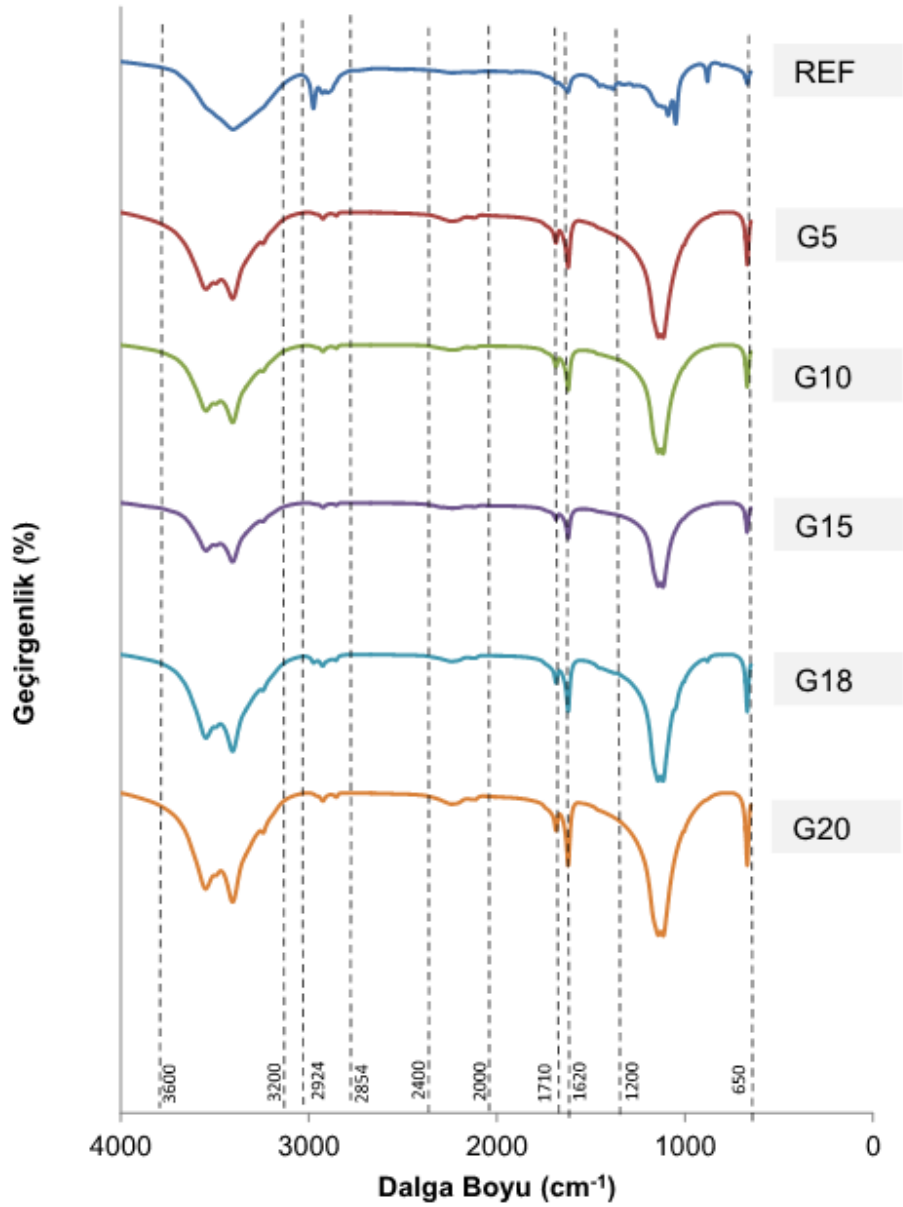
4.7. IR analiz Sonuçları

Şekil 4.25'te $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ ve $1680-1620\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralıklarında jipsin yapısında bulunan su moleküllerine ait (O-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklanan pikler gözlenmektedir. $2924-2854\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralıklarında numunelerde karbonat varlığı tespit edilmiştir. $1200-650\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralıklarında ise yine jipsin bünyesinde bulunan Sülfat kökünde yer alan (S-O) eğilme/bükülme titreşimlerinden kaynaklanan karakteristik pikler belirlenmiştir.



Şekil 4.25. Referans ve saf numuneye ait FT-IR grafiği

Şekil 4.26’da yer alan grafiklerde, jips numunelerinde $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralıklarında ve 1620 cm^{-1} dalga boyunda sudaki hidroksil gruplarından kaynaklanan karakteristik absorpsiyon pikleri belirlenmiştir. $2924-2854\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralıklarında numunelerde karbonat varlığı tespit edilmiştir. $2400-2200\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralıklarında ise, G serisi numunelerinde oleik asit varlığından kaynaklanan CH_2 gerilme titreşimleri belirlenmiştir. 1720 cm^{-1} dalga boyunda yine G serisi numunelerinde oleik asit varlığı sebebi ile $\text{C}=\text{O}$ titreşimleri belirlenmiştir. $1200-650\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ise numunelerin bünyesinde bulunan sülfat köklerinden kaynaklanan $\text{S}-\text{O}$ titreşimleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.26. Çeşitli süreler öğütülmüş (sırasıyla 0, 5, 10, 15, 18 ve 20 dakika) jips numunelerine ait FT-IR grafikleri.

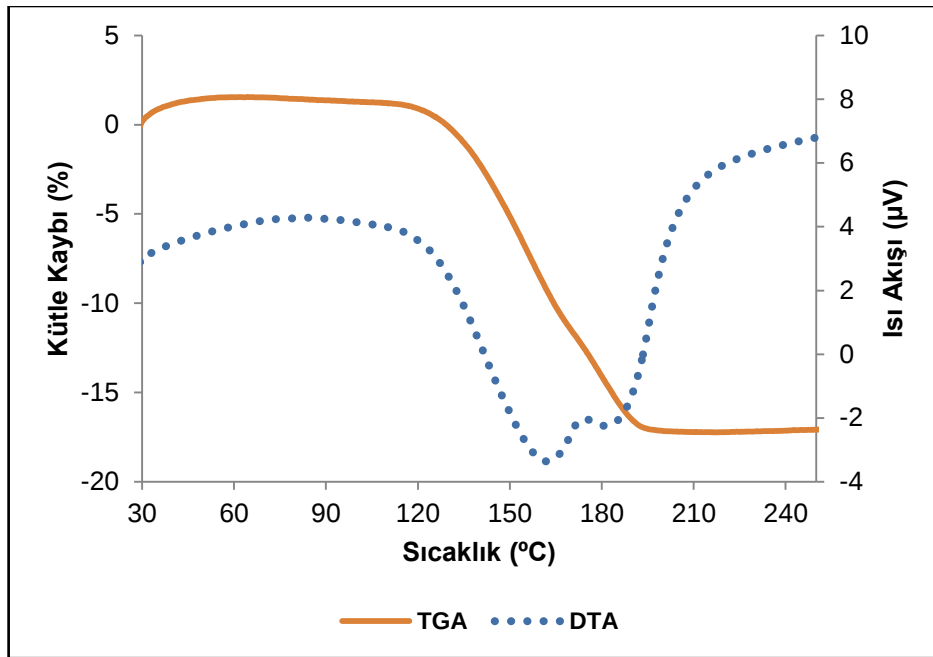
Literatür incelendiğinde, FTIR spekturumunda elde edilen sonuçlar diğer çalışmalarla benzerlik göstermektedir. Örneğin tez çalışmasında 1200-650 cm^{-1} dalga boyu aralığında gözlenen (S-O) pikleri, Kosenko ve diğ. [74] tarafından yapılan çalışmada 1195-490 cm^{-1} aralığında, Mandal ve diğ. [76] tarafından yapılan çalışmada ise 1008-597 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Benzer şekilde tez çalışmasında 3600-3200 cm^{-1} ve 1680-1620 cm^{-1} dalga boyu aralıklarında gözlenen (H-O) pikleri, Mandal ve diğ. [76] tarafından yapılan çalışmada da aynı aralıklarda gözlenmiştir. Piklerin görüldüğü band aralıklarındaki küçük

rakamsal farkların, çalışmalarda kullanılan jipslerin yapısal farklılığından (α -Jips veya β -Jips) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yapılan değerlendirmede, jipsin 20 dakika öğütülmesiyle kimyasal bağlarında önemli ya da farkedilebilir bir değişim olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte, $1200-650\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında yer alan S-O bağlarındaki geçirgenlik miktarının değişimi, jips yapısındaki SO_4 'a ait kovalent bağ kuvvetlerinde değişim meydana geldiğini göstermektedir.

4.8. Termal Analiz Sonuçları

Çalışma numunesinin (REF) ve aşırı öğütülmüş ürünlerin (G serisi numuneleri) ısıl davranışları termal analiz yöntemleri yardımı ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekillerde verilmektedir.

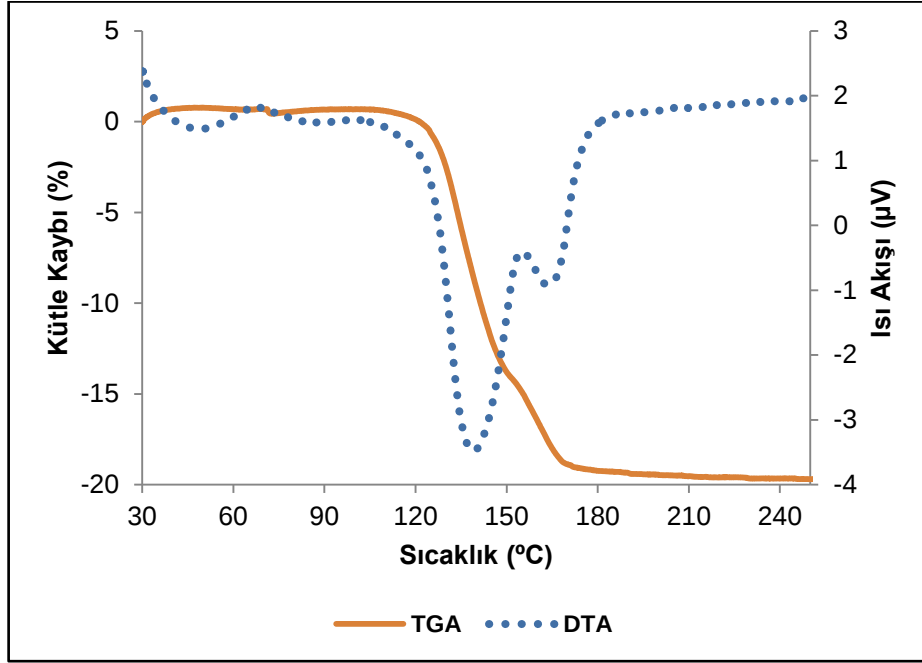


Şekil 4.27. Referans numuneye ait TG ve DTA eğrileri

Şekil 4.27'de referans numunenin kütle kaybına başladığı sıcaklık 112,8 °C olarak belirlenmiştir. Bu ilk omuzdan itibaren referans numune bünyesindeki 1,5 mol suyu kaybetmeye başlamaktadır, ta ki sıcaklık 166,6 °C ye yükselinceye kadar. Bu sıcaklık ise ikinci omuzun başlangıcıdır ve referans numune bünyesinde kalan 0,5 mol suyu da bu sıcaklıktan itibaren uzaklaştırmaya başlamaktadır. Sıcaklık 192,7 °C ye yükseldiğinde ise referans numune kristal

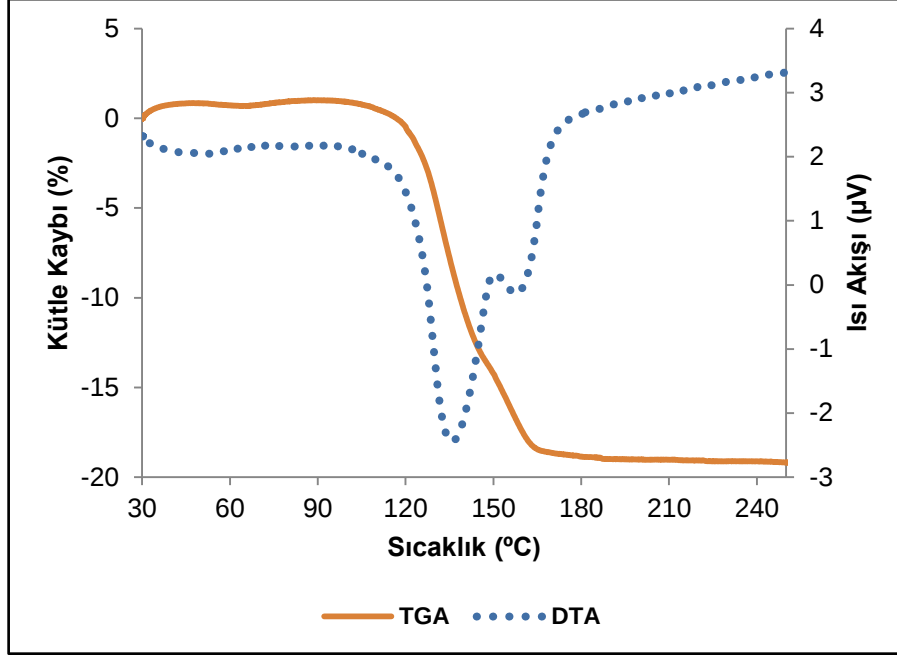
suyunun tamamını uzaklaştırmıştır ve bu noktadan itibaren anhidrite dönüşmüştür.

Şekil 4.28’de G5 numunesinin hemihidrata dönüşüm başlangıç sıcaklığının 109,2 °C, hemihidrattan anhidrite dönüşüm başlangıç sıcaklığının 145,9 °C olduğu, kütle kaybının ise 166,8 °C den itibaren durduğu tespit edilmiştir.



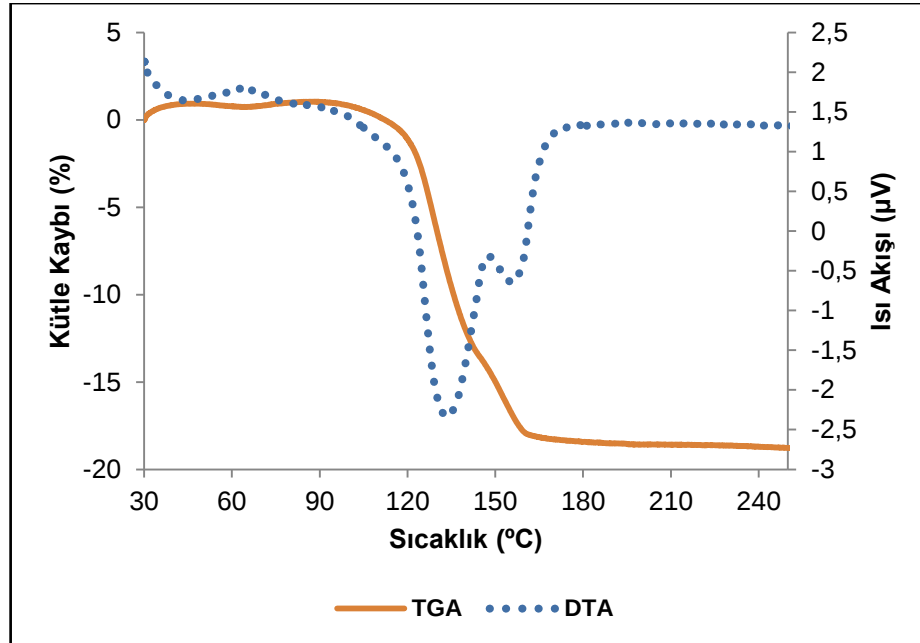
Şekil 4.28. G5 numunesine ait TG ve DTA eğrileri

Şekil 4.29’da G10 numunesinin hemihidrata dönüşüm başlangıç sıcaklığının 107,3 °C, hemihidrattan anhidrite dönüşüm başlangıç sıcaklığının 144,1 °C olduğu, numunenin tamamen anhidrite dönüşüm başlangıç sıcaklığının ise 161,2 °C olduğu tespit edilmiştir.



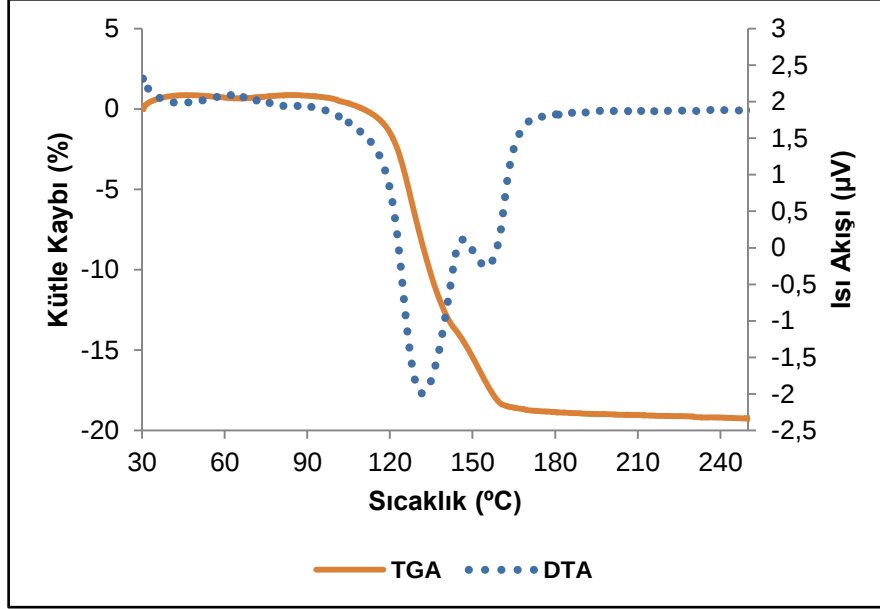
Şekil 4.29. G10 numunesine ait TG ve DTA eğrileri

Şekil 4.30'da G15 numunesinin hemihidrata dönüşüm başlangıç sıcaklığının 99,1 °C, hemihidrattan anhidrite dönüşüm başlangıç sıcaklığının 140,9 °C olduğu, kütle kaybının ise 157,4 °C den itibaren durduğu tespit edilmiştir.



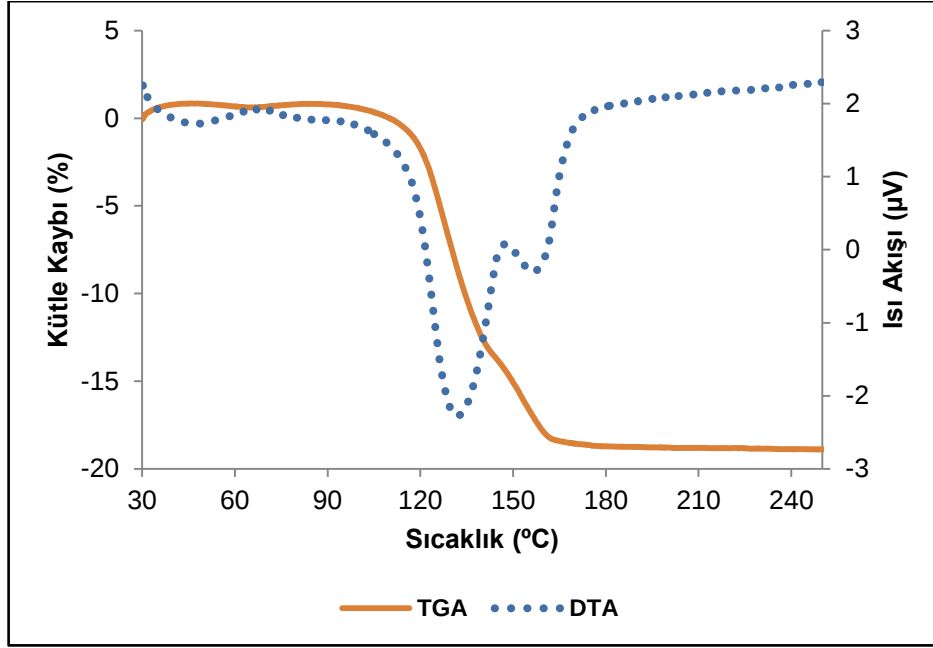
Şekil 4.30. G15 numunesine ait TG ve DTA eğrileri

Şekil 4.31’de G18 numunesinin hemihidrata dönüşüm başlangıç sıcaklığının 100,2 °C, hemihidrattan anhidrite dönüşüm başlangıç sıcaklığının 140,1 °C olduğu, kütle kaybının ise 157,2 °C den itibaren durduğu tespit edilmiştir.



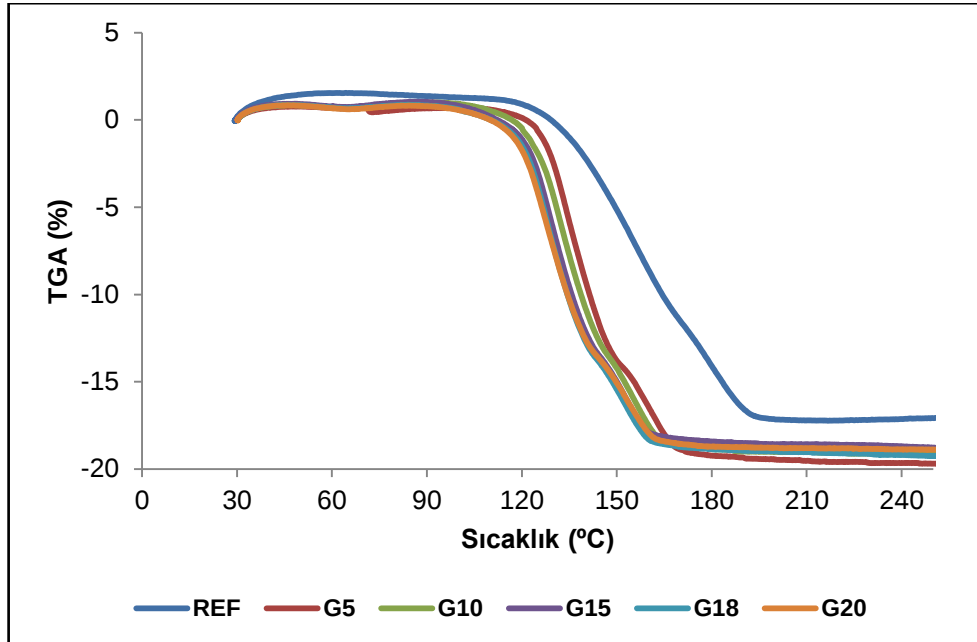
Şekil 4.31. G18 numunesine ait TG ve DTA eğrileri

Benzer şekilde; Şekil 4.32’de G20 numunesinin hemihidrata dönüşüm başlangıç sıcaklığının 103,4 °C, hemihidrattan anhidrite dönüşüm başlangıç sıcaklığının 137,9 °C olduğu, numunenin tamamen anhidrite dönüşüm başlangıç sıcaklığının ise 161,3 °C olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.32. G20 numunesine ait TG ve DTA eğrileri

REF ve G serisi numunelerine ait TG analizinden elde edilen kütle kaybı sıcaklıkları toplu olarak Çizelge 4.8’de; TG eğrilerinin değişimi ise Şekil 4.33’te verilmektedir.



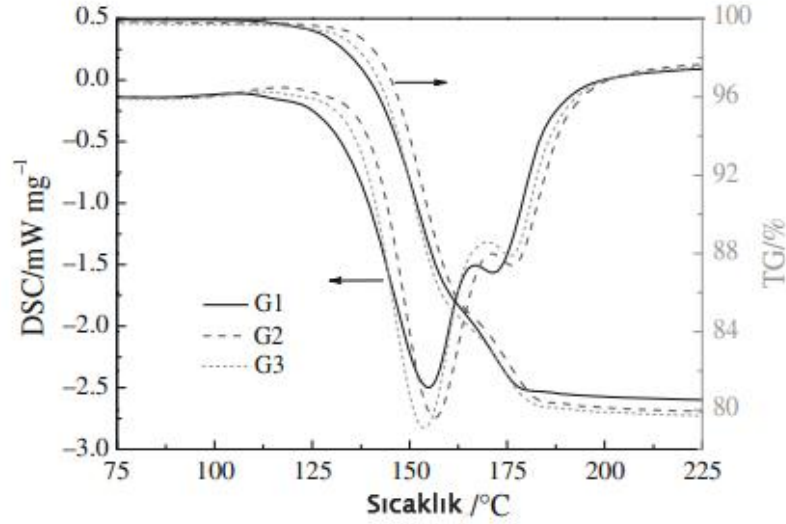
Şekil 4.33. Referans ve G serisi numunelerine ait TG eğrilerinin karşılaştırılması

Çizelge 4.8. REF ve G serisi numunelerinin termal analiz sonuçlarının karşılaştırma çizelgesi

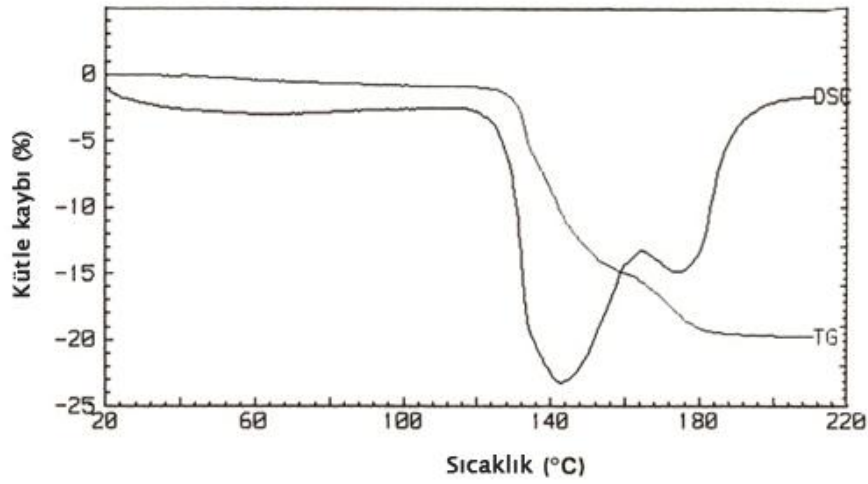
	Hemihidrata dönüşüm başlangıç sıcaklığı (°C)	Anhidrite dönüşüm başlangıç sıcaklığı (°C)	Kütle kaybının olmadığı sıcaklık (°C)
REF	112,8	166,6	192,7
G5	109,2	145,9	166,8
G10	107,3	144,1	161,2
G15	99,1	140,9	157,4
G18	100,2	140,1	157,2
G20	103,4	137,9	161,3

Termal analizler sonucu elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar, çeşitli araştırmacılar tarafından da belirlenmiştir. Lou vd. [77] tarafından yapılan bir çalışmada, yapay olarak üretilen jipsin dehidrasyon davranışı TG ve DSC analizleri yardımı ile incelenmiştir. Bu çalışmada kullanılan üç farklı numunenin termal analiz sonuçlarının yer aldığı Şekil 4.34 incelendiğinde, jipsin kütle kaybetmeye başladığı sıcaklık 110 °C - 115 °C aralığında; hemihidrattan anhidrite geçişin başladığı sıcaklık 160 °C - 165° C ve artık kütle kaybetmemeye başladığı sıcaklık ise 175 °C - 185 °C aralığında gösterilmektedir.

Strydom vd. [78] tarafından yapılan bir çalışmada ise, öğütme sırasında jipsin dehidrasyon davranışı incelenmiştir. Bu çalışmanın Şekil 4.35'te yer alan termal analiz sonuçları incelendiğinde, jipsin kütle kaybetmeye başladığı sıcaklık 126 °C, hemihidrattan anhidrite geçişin başladığı sıcaklık 148°C ve artık kütle kaybetmemeye başladığı sıcaklık ise 180 °C aralığında gösterilmektedir.



Şekil 4.34. Yapay jipsin DSC ve TG grafikleri (G1 Çin'in Ban Shan, G2 Qian Qin, G3 Zhejiang şehirlerinden elde edilen örnekler) [77].



Şekil 4.35. Doğal jipsin TG ve DSC grafiği

Şekil 4.33'de verilen termogravimetrik eğrilerin ve Çizelge 4.8'deki dönüşüm sıcaklıkları karşılaştırılmasından elde edilen sonuçlara göre öğütme süresindeki artışla birlikte jipsten hemihidrata, hemihidrattan anhidrite dönüşüm sıcaklıklarında düşüşler meydana gelmiştir. Dönüşümler daha düşük sıcaklık bölgelerinde gerçekleşmektedir. Termal analizde, kütle kaybı sıcaklık değerinin daha düşük sıcaklık bölgelerine kaymasının bir sebebi de, kalsinasyona maruz kalan malzemenin tane boyutlarının küçülmesidir. Öğütülmemiş jips örneği de termal analiz için öğütülerek hazırlandığından, dönüşüm sıcaklıkları düşüşünde tane boyunun etkisinin ihmal edilebileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.9. Referans ve G serisi numunelerinin DSC analizine dayalı enerji hesaplamaları

Öğütme Süresi (dak)	Pik Alanı (mJ)	ΔH (J/g)	Spesifik Enerji (kwh/ton)
0	3682,503	671,9896	186,66
5	4007,719	688,6116	191,28
10	3730,522	728,6176	202,39
15	4486,616	664,6838	184,63
18	3897,239	552,0168	153,34
20	3475,436	693,6997	192,69

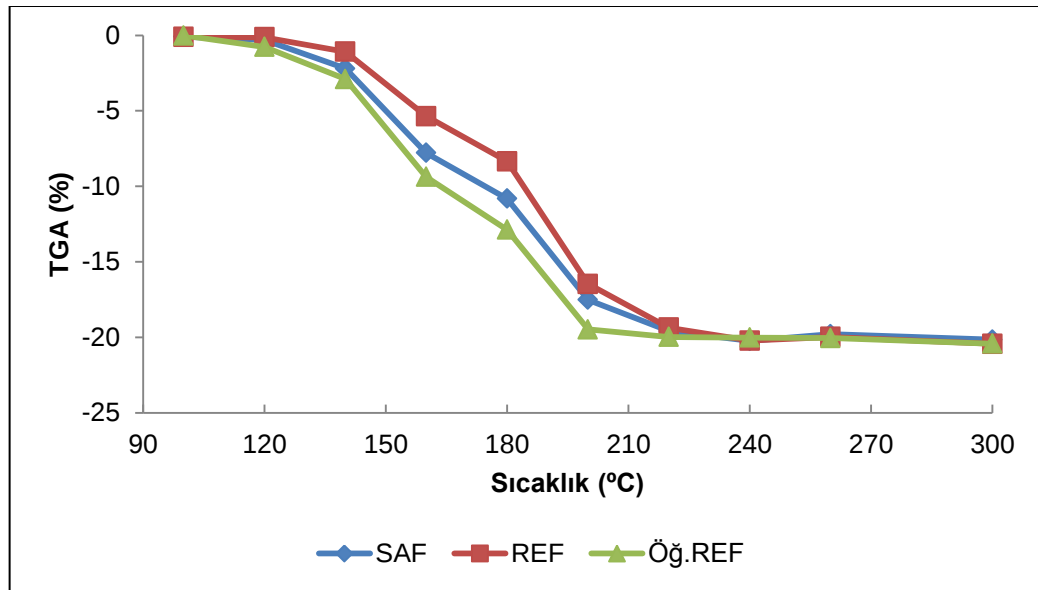
Termogravimetrik analizlerden sonra, jips numunelerinin kalsinasyon enerjilerini belirlemek üzere DSC analizleri yapılmıştır. Söz konusu analizlerin REF ve G serisi numunelerine ait sonuçları EK-1, EK-2, EK-3, EK-4, EK-5 ve EK-6'da verilmektedir. DSC analizleriyle elde edilen enerji hesaplamalarının sonuçları ise Çizelge 4.9'da yer almaktadır. Öğütülmemiş ve öğütülmüş jips cevheri örneklerinin DSC analiz sonuçlarının değerlendirildiği Çizelge 4.9'da tam kalsinasyon için, yani jipsten anhidrite dönüşüm için harcanan enerji değerleri verilmektedir. Öğütülmemiş referans numunenin tam kalsinasyonu için 186,66 kwh/ton enerji gerekirken, 5 dakika ve 10 dakika öğütme için bu enerji daha yüksek değerdedir. Oysa öğütme süresinin daha fazla artışıyla spesifik enerji değerlerinde azalma olmuş, 20 dakika öğütme süresinde elde edilen jips kalsinasyon enerjisinde artış meydana gelmiştir. 5 ve 10 dakika öğütmedeki spesifik enerji miktarındaki artışların, örneklerin öğütülmesinde kullanılan az miktardaki oleik asitin yanması için gereken enerjiden de kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Daha uzun sürelerde öğütme için de oleik asit kullanılmış olsa da, kalsinasyon sıcaklığındaki saptanan düşüşün bir sonucu olarak spesifik enerji miktarında azalma meydana geldiği varsayılmaktadır. 20 dakika öğütme işlemi ile elde edilen jipsin tam kalsinasyonu için gerekli spesifik enerji miktarının daha yüksek olmasının sebebi olarak da, 18 dakika öğütmeye göre daha az mekanik aktivasyon sağlandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, öğütme yardımcısının miktarındaki göreceli artışın da bu duruma neden olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

4.9. Kalsinasyon Çalışmaları

Öğütülmemiş referans ve öğütülmüş G serisi örneklerinin kalsinasyonunu gözlemlemek amacı ile, saf jips, -2 mm referans jips ve sadece el havanında öğütülmüş referans jips numuneleri kullanılmıştır. Söz konusu numuneler 100-300 °C sıcaklık aralığında, kalsine edilmiş, kalsinasyon sonucu elde edilen termogramlar ise Şekil 4.36'da verilmiştir.

Şekil 4.36 incelendiğinde kalsinasyon sonucu elde edilen termogravimetrik eğrilerin, termal analiz ile elde edilen termogravimetrik eğrilerle (Şekil 4.33) benzerlik gösterdiği saptanmıştır. Bu aşamadan sonra G serisi numunelerinin kül fırınında kalsinasyonuna geçilmiştir.

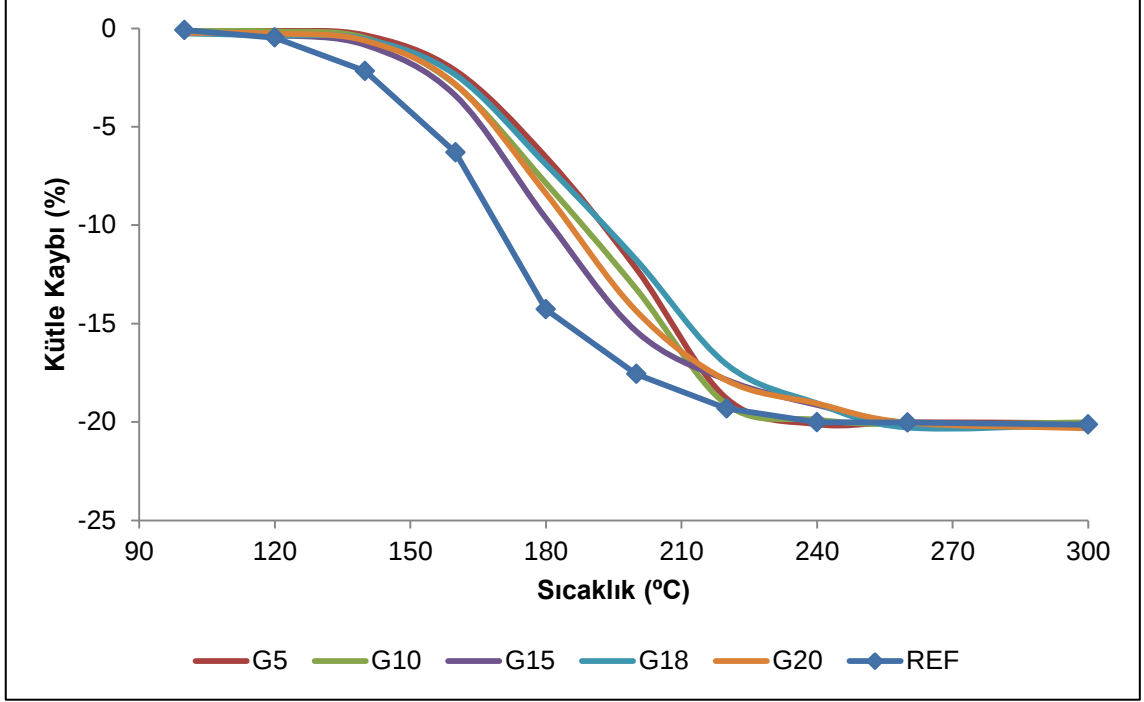
Şekil 4.36'da görüldüğü gibi, el havanında öğütülmüş jipsin TG eğrisi daha düşük sıcaklık bölgesinde yer almaktadır. Bu durumun tane boyu küçülmesinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.36. SAF, REF (-2 mm) ve el havanında öğütülmüş REF örneklerinin sıcaklığa bağlı ağırlık kaybı

Öğütülmemiş referans ve G serisi örneklerinin kül fırınında kalsinasyonu sonucu elde edilen termogravimetrik eğriler Şekil 4.37'de verilmiştir. Öğütülmemiş ve öğütülmüş jipslerin ağırlık kaybı eğrilerine bakıldığında, TGA ile elde edilen sonuçlardan (Şekil 4.33) farklı bir durumla karşılaşılmıştır.

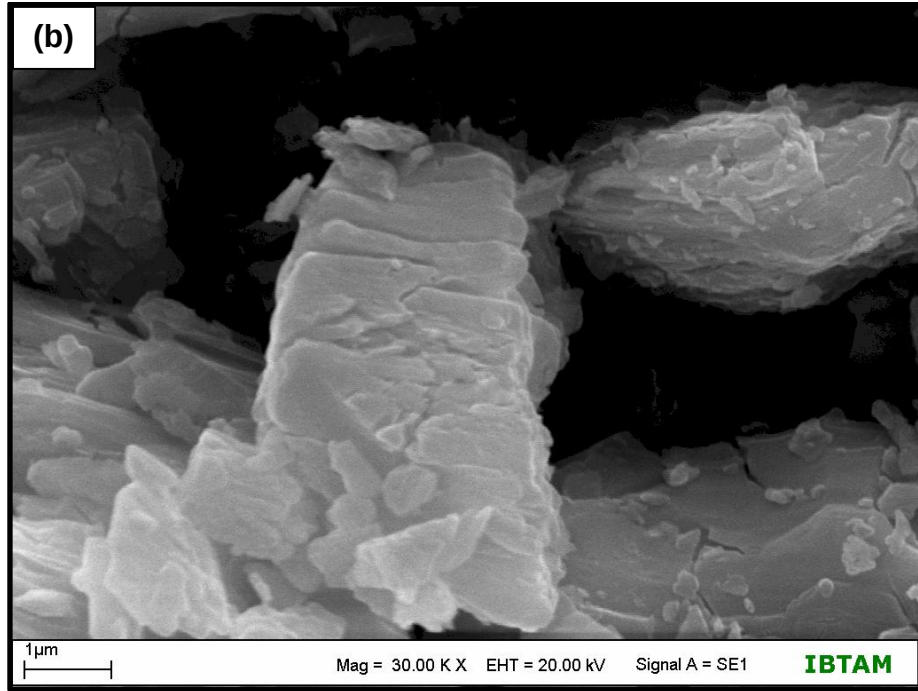
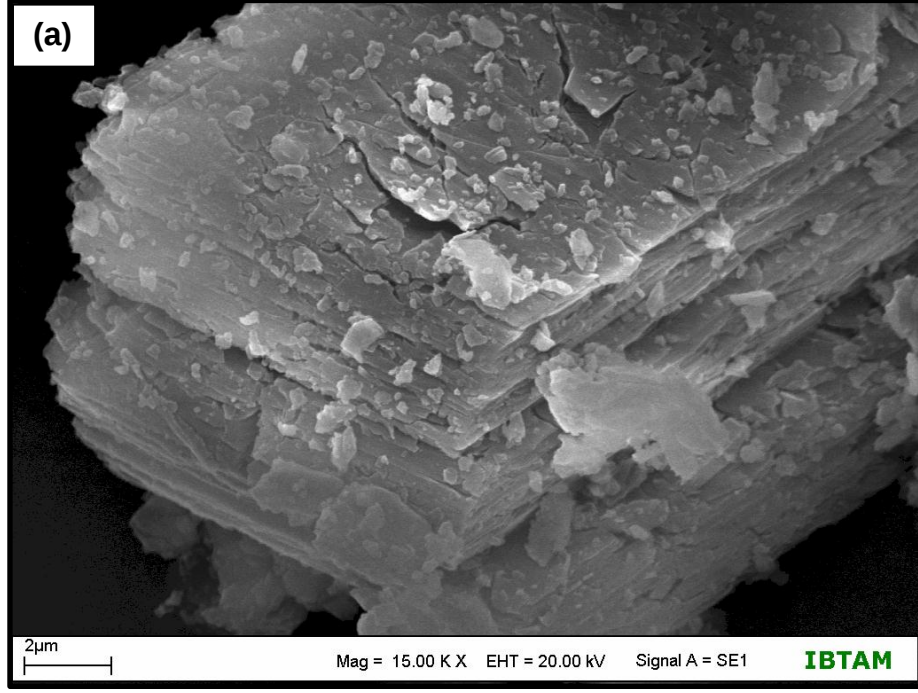
Öğütülmüş örneklerin kalsinasyon sıcaklık bölgesi, öğütülmemiş jipse göre daha yüksek sıcaklık bölgesine kaymıştır. TG analizi sonuçlarında görüldüğünün tersine, eğrilerde belirli bir düzen de izlenememiştir. Bu nedenle, daha hassas ısıtma ve tartım işleminin gerçekleştirildiği TG ve DSC analizi sonuçlarına göre yorum yapılmasının daha doğru olacağı düşünülmektedir.



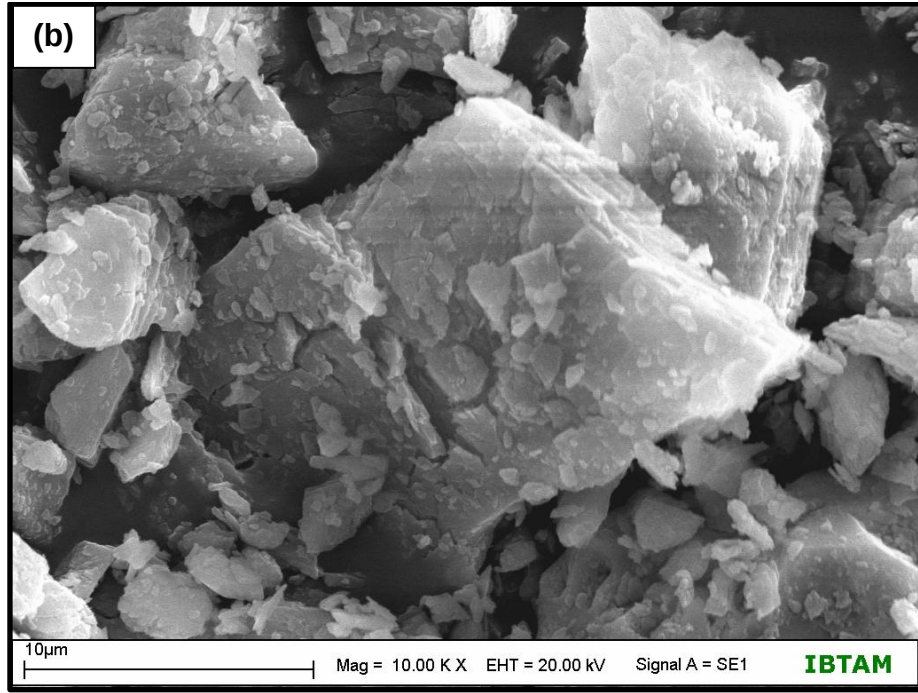
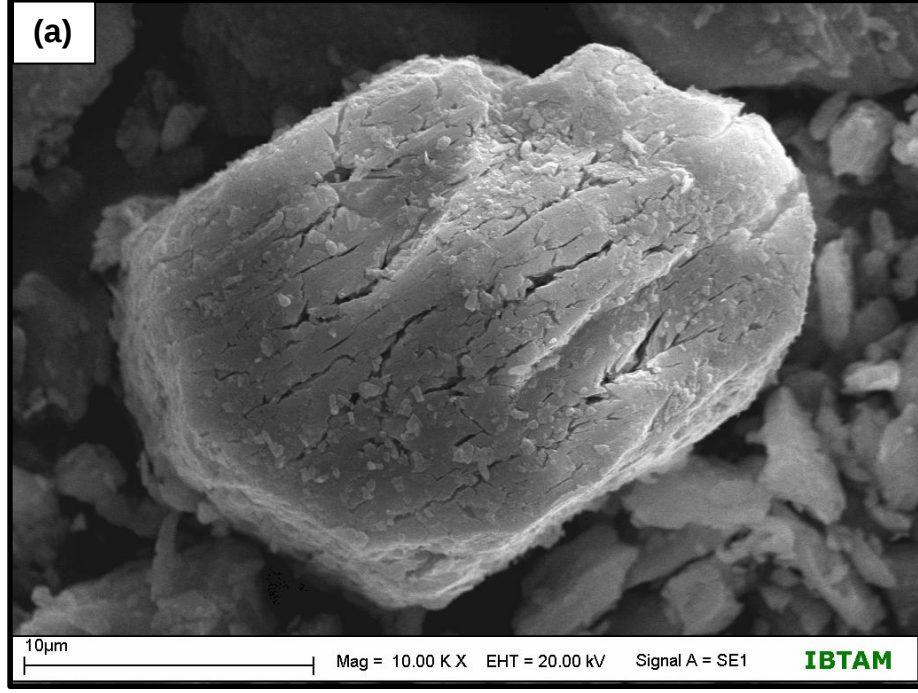
Şekil 4.37. REF ve G serisi numunelerinin TG eğrileri

4.9.1. Kalsinasyon ürünlerinin SEM görüntüleri

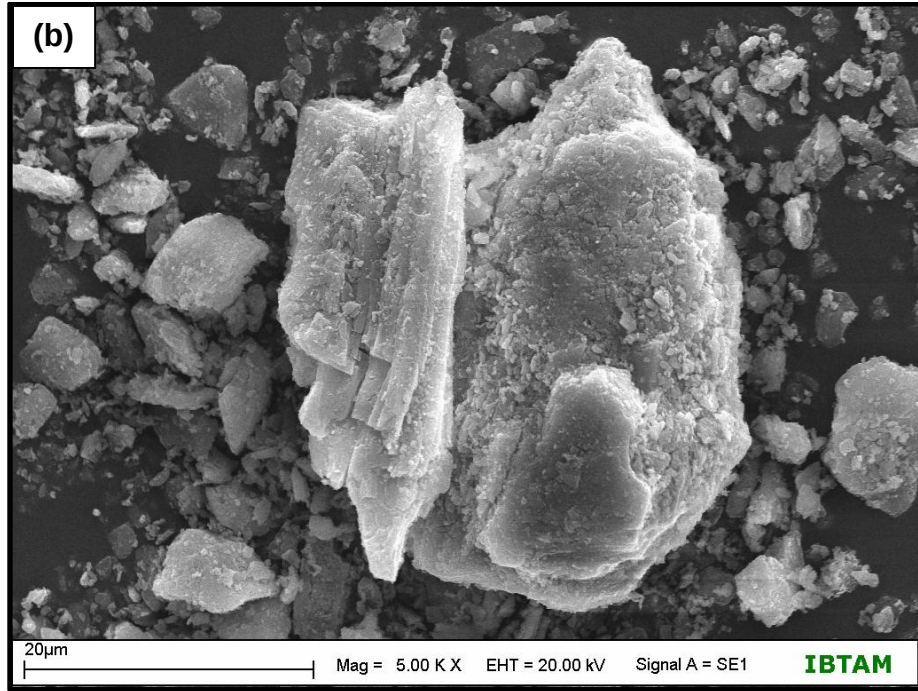
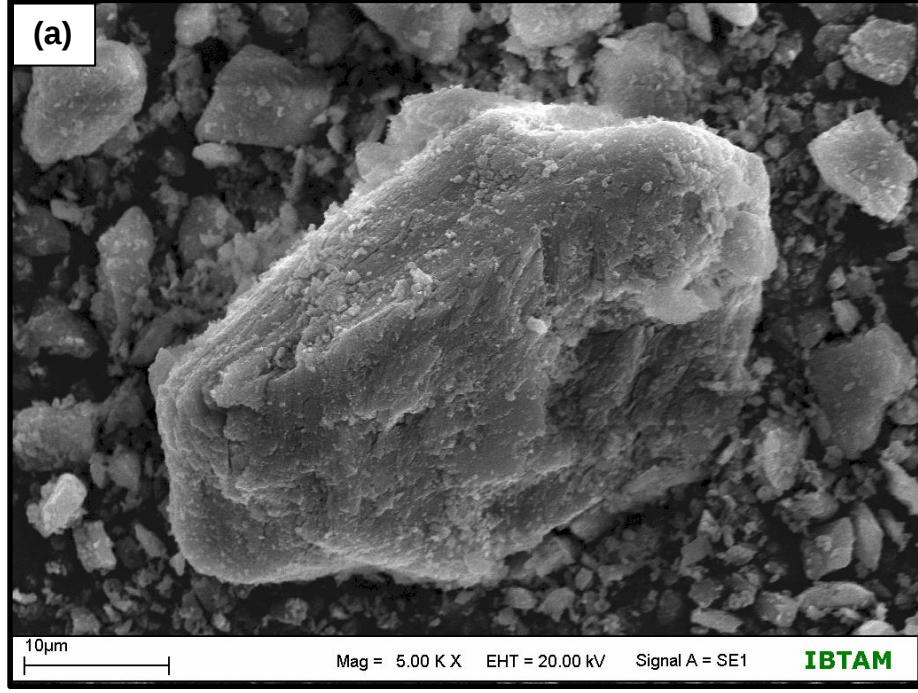
Şekil 4.38, 4.39 ve 4.40'da referans, G5 ve G20 numunelerinin 180 °C ve 240 °C 'de kalsinasyonu sonucu elde edilen görüntüler verilmiştir. Şekillerin (a) kısmında yer alan ve örneklerin 180 °C'de kalsinasyonu ile elde edilen görüntülerde, artık hemihidrata dönüşmüş numunelerin, kristal sularının uzaklaşması ile oluştuğu tahmin edilen yüzey çatlakları ve/veya kavlamaları gözlenebilir. Şekillerin (b) kısmında yer alan ve örneklerin 240 °C'de kalsinasyonu ile elde edilen görüntülerde ise, numuneler artık tamamen anhidrite dönüşmüştür.



Şekil 4.38. Referans numunenin (a) 180 °C’de, (b) 240 °C’de kalsinasyonu ile elde edilen SEM görüntüleri



Şekil 4.39. G5 numunesinin (a) 180 °C'de, (b) 240 °C'de kalsinasyonu ile elde edilen SEM görüntüleri



Şekil 4.40. G20 numunesinin (a) 180 °C’de, (b) 240 °C’de kalsinasyonu ile elde edilen SEM görüntüleri

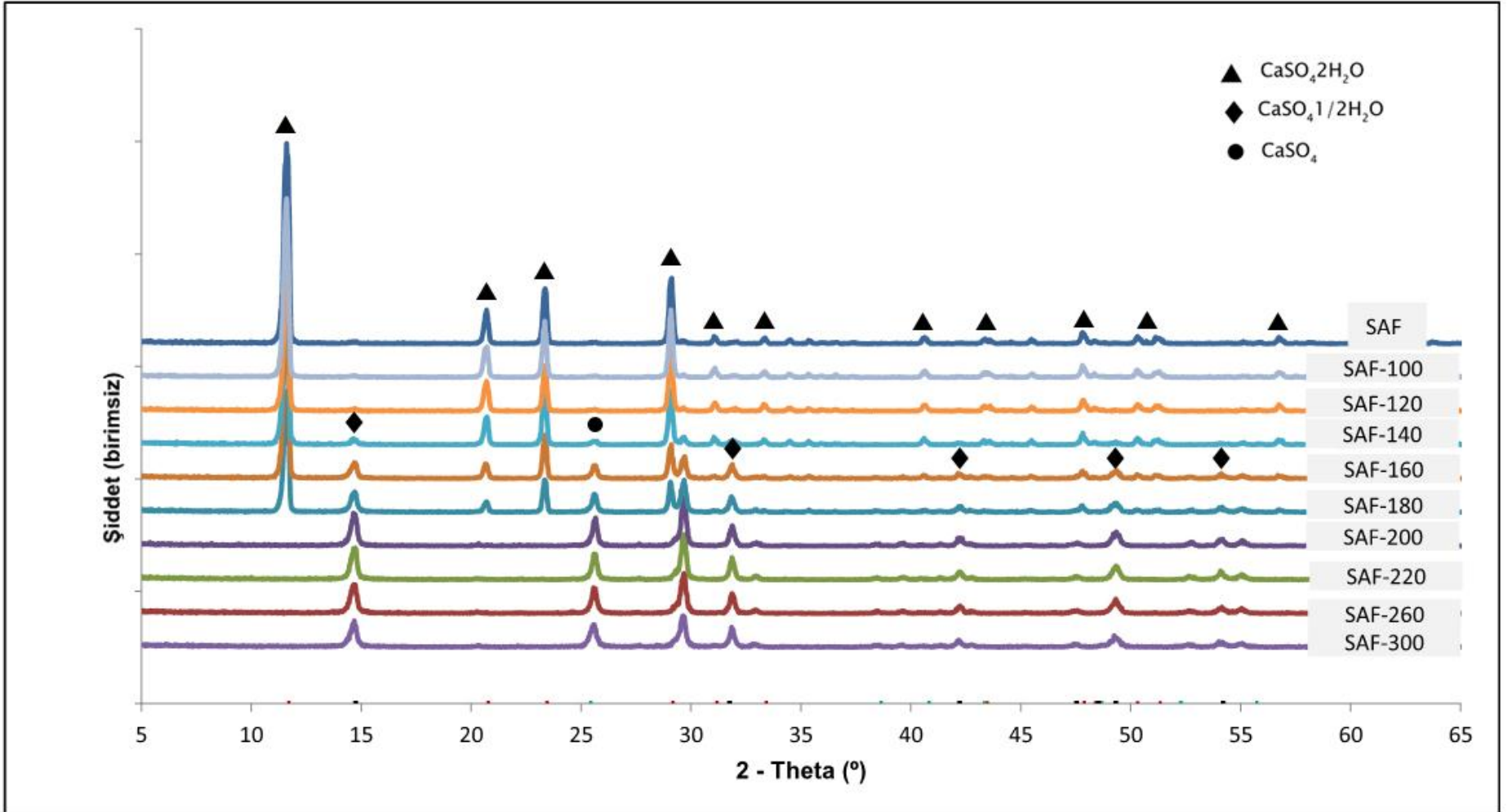
4.9.2. Kalsinasyon ürünlerinin XRD analiz sonuçları

Tez çalışmasının son aşamasını oluşturan bu kısımda, atmosfer şartlarında çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilen referans numunelerde, saf numunelerde ve kalsinasyon grafikleri Şekil 4.37’de verilen G serisi numunelerinde XRD analizleri yardımıyla hemihidrat ve anhidrit izleri aranmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekil ve çizelgelerde verilmektedir.

Şekiller incelendiğinde, bütün örneklerde jipse ait pikler; 11,69°; 20,78°; 23,45°; 29,16°; 31,17°; 33,42°; 40,83°; 43,47°; 48,53°; 51,34° ve 55,92° 2 θ açılarında, hemihidrata ait pikler, 14,74°; 31,76°; 42,22°; 49,32° ve 54,20° 2 θ açılarında, anhidrite ait pik ise 25,45° 2 θ açısında belirlenmiştir.

Çizelgeler incelendiğinde ise; referans numune ve saf numunede 140 °C kalsinasyon ürünlerinde ortaya çıkan hemihidrat ve anhidrit izleri G serisi numunelerine ait grafiklerde 160 °C ürününden itibaren gözlenmiştir. Benzer şekilde referans numunede ve saf numunede 200 °C kalsinasyon ürünlerinden itibaren kaybolan jips izleri, G serisi numunelerinde 220 °C ürünlerinden itibaren kaybolmuştur.

Kalsinasyon çalışması sonuçları, Şekil 4.33’te verilen TG analizi sonuçlarıyla uyuşmamaktadır. Kalsinasyon çalışması sonuçları jipsin mekanik aktivasyonu hakkında beklenen ipuçlarını göstermemiştir. Zira, TG analizine göre, aşırı öğütme daha düşük sıcaklıklarda kütle kaybına yol açıyorsa, bu düşük sıcaklıkların kalsinasyon çalışmalarında da gözlemlenmesi ve hemihidratın daha düşük sıcaklıklarda kalsine edilmiş jips örneklerinde saptanması gerekirdi. Bu durumun bir sebebinin de, kullanılan kül fırınının düşük sıcaklıklarda karalı bir ısıtma hızı sağlayamaması olduğu düşünülmektedir. Bu durumun, sıcaklığın ayarlanan seviyeye yükselirken kararlı bir artış hızıyla artmaması ve ayarlanan sıcaklığı geçmesi sonucunu ortaya çıktığı düşünülmektedir.

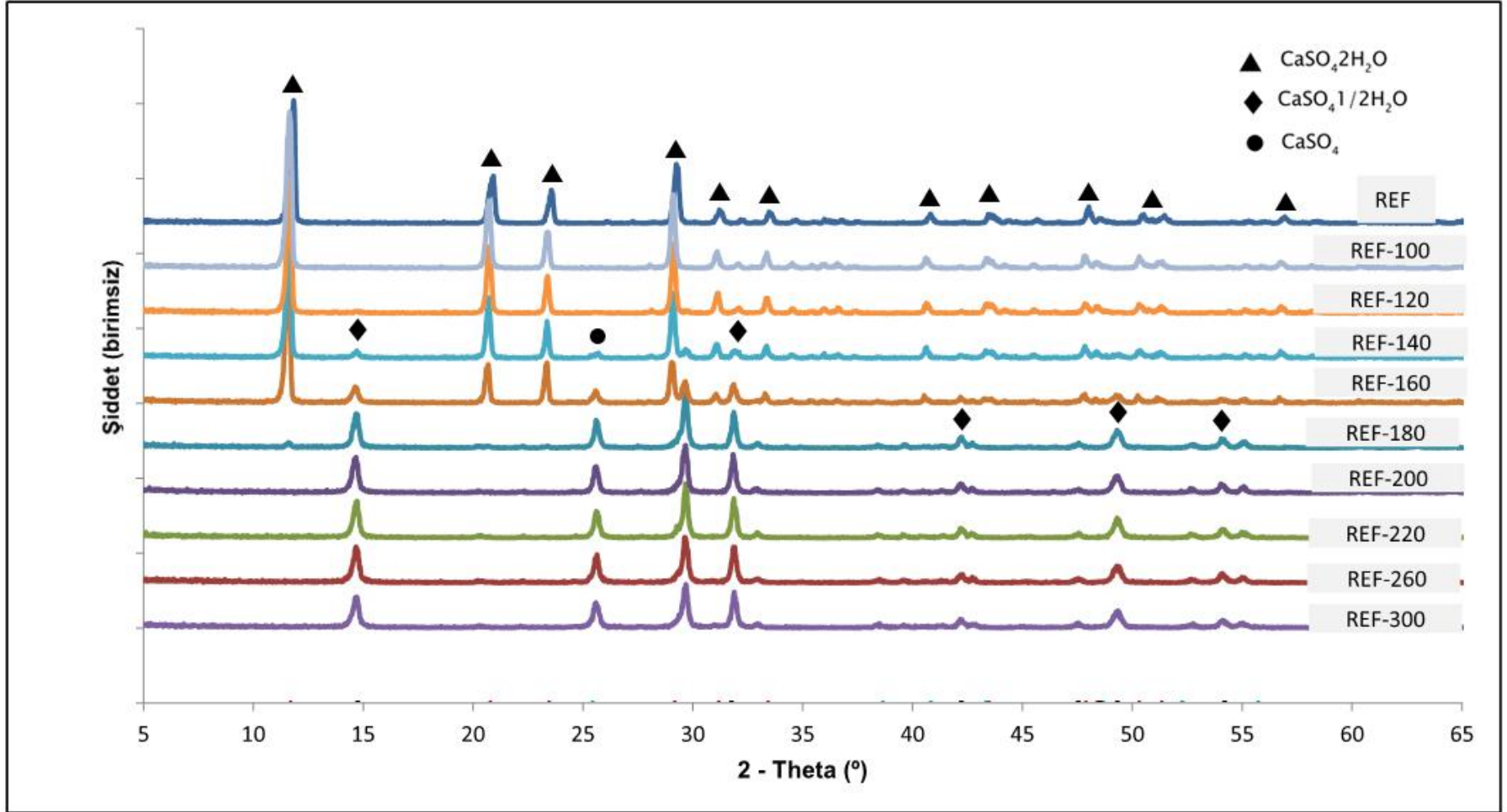


Şekil 4.41. Kalsine edilmiş saf numunelerin XRD desenleri

Çizelge 4.10. SAF jipsin çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmasıyla ortaya çıkan bileşiklerin dağılımı

Numunenin Kalsine Edildiği Sıcaklık (°C)	Jips	Hemihidrat	Anhidrit
25*	✓	x	x
100	✓	x	x
120	✓	x	x
140	✓	✓	✓
160	✓	✓	✓
180	✓	✓	✓
200	x	✓	✓
220	x	✓	✓
260	x	✓	✓
300	x	✓	✓

* Kalsine edilmemiş numune, ✓ Pik var, x Pik yok

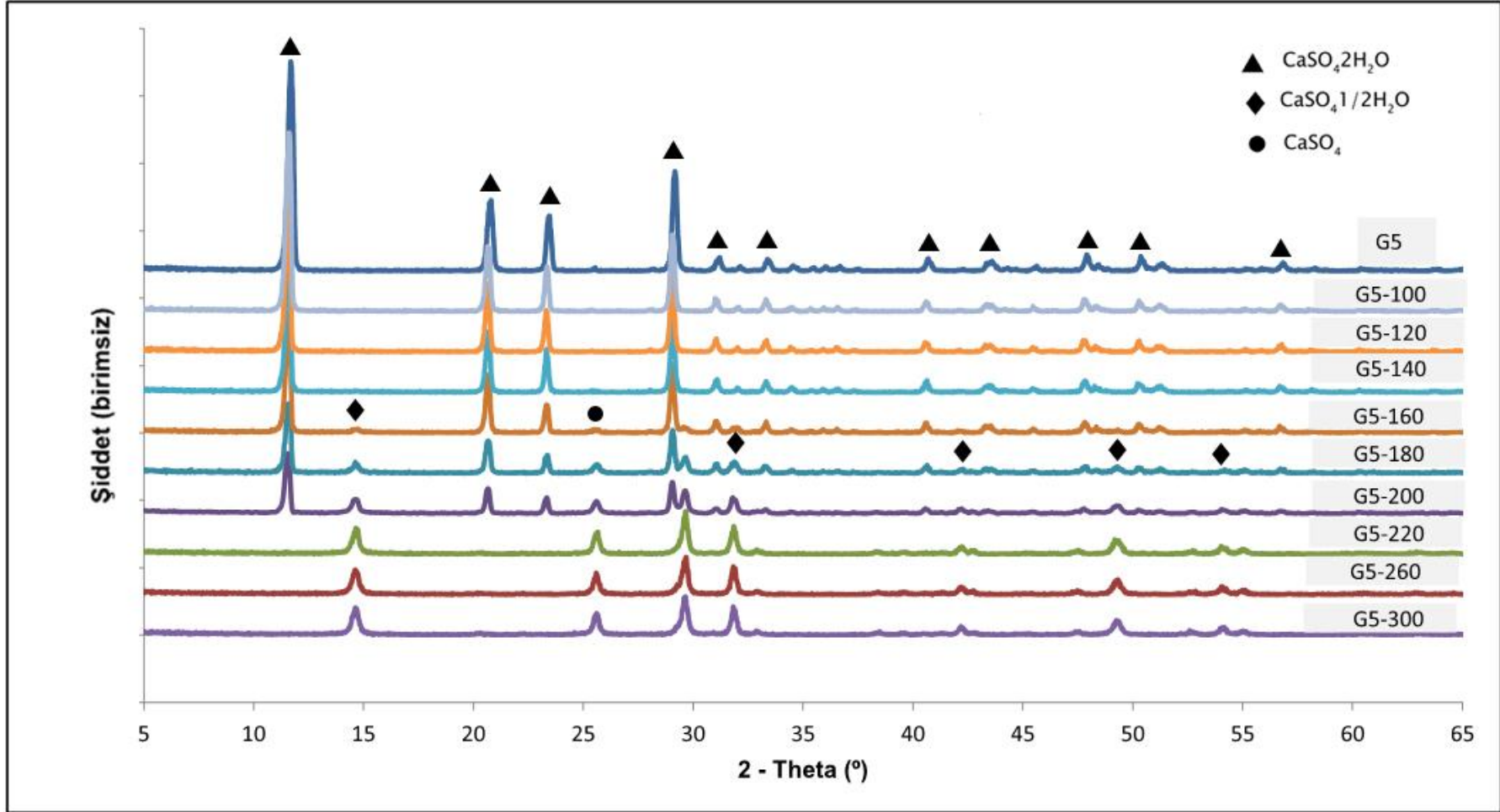


Şekil 4.42. Kalsine edilmiş referans numunelerin XRD desenleri

Çizelge 4.11. REF jipsin çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmasıyla ortaya çıkan bileşiklerin dağılımı

Numunenin Kalsine Edildiği Sıcaklık (°C)	Jips	Hemihidrat	Anhidrit
25*	✓	x	x
100	✓	x	x
120	✓	x	x
140	✓	✓	✓
160	✓	✓	✓
180	✓	✓	✓
200	x	✓	✓
220	x	✓	✓
260	x	✓	✓
300	x	✓	✓

* Kalsine edilmemiş numune, ✓ Pik var, x Pik yok

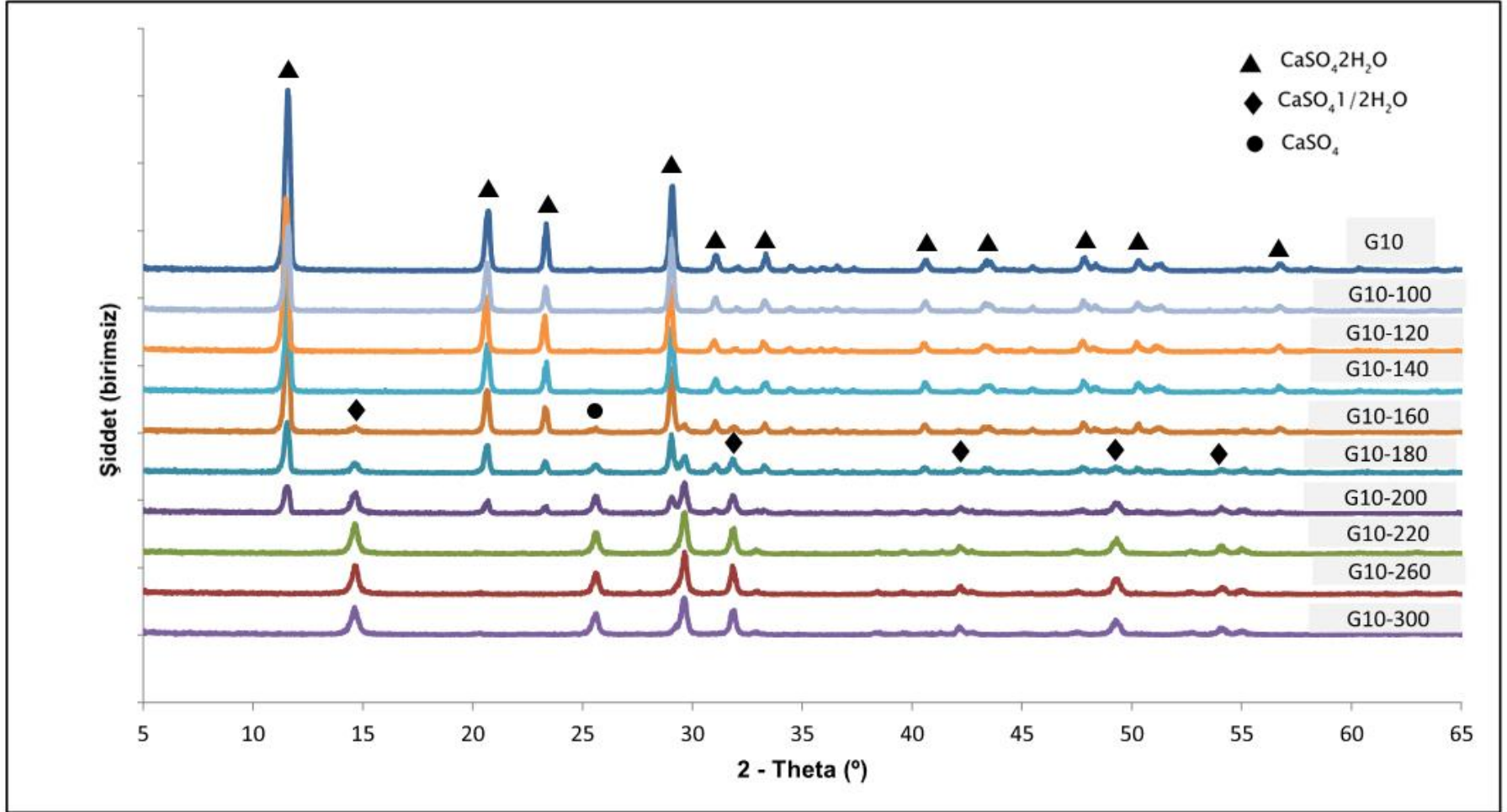


Şekil 4.43. Kalsine edilmiş G5 numunelerinin XRD desenleri

Çizelge 4.12. G5 numunesinin çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmasıyla ortaya çıkan bileşiklerin dağılımı

Numunenin Kalsine Edildiği Sıcaklık (°C)	Jips	Hemihidrat	Anhidrit
25*	✓	x	x
100	✓	x	x
120	✓	x	✓
140	✓	x	✓
160	✓	✓	✓
180	✓	✓	✓
200	✓	✓	✓
220	x	✓	✓
260	x	✓	✓
300	x	✓	✓

* Kalsine edilmemiş numune, ✓ Pik var, x Pik yok

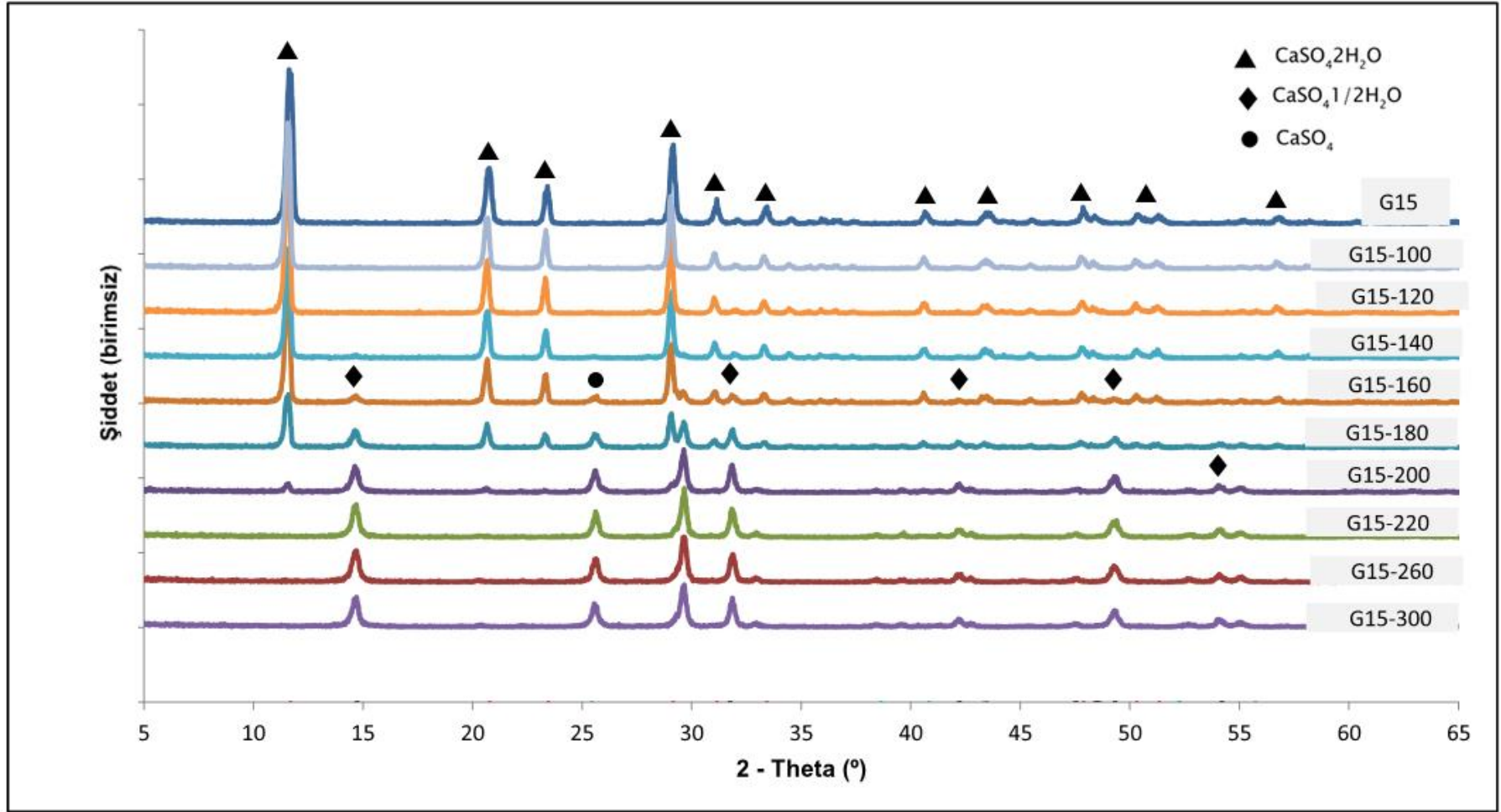


Şekil 4.44. Kalsine edilmiş G10 numunelerinin XRD desenleri

Çizelge 4.13. G10 numunesinin çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmasıyla ortaya çıkan bileşiklerin dağılımı

Numunenin Kalsine Edildiği Sıcaklık (°C)	Jips	Hemihidrat	Anhidrit
25*	✓	x	x
100	✓	x	x
120	✓	x	x
140	✓	x	x
160	✓	✓	✓
180	✓	✓	✓
200	✓	✓	✓
220	x	✓	✓
260	x	✓	✓
300	x	✓	✓

* Kalsine edilmemiş numune, ✓ Pik var, x Pik yok

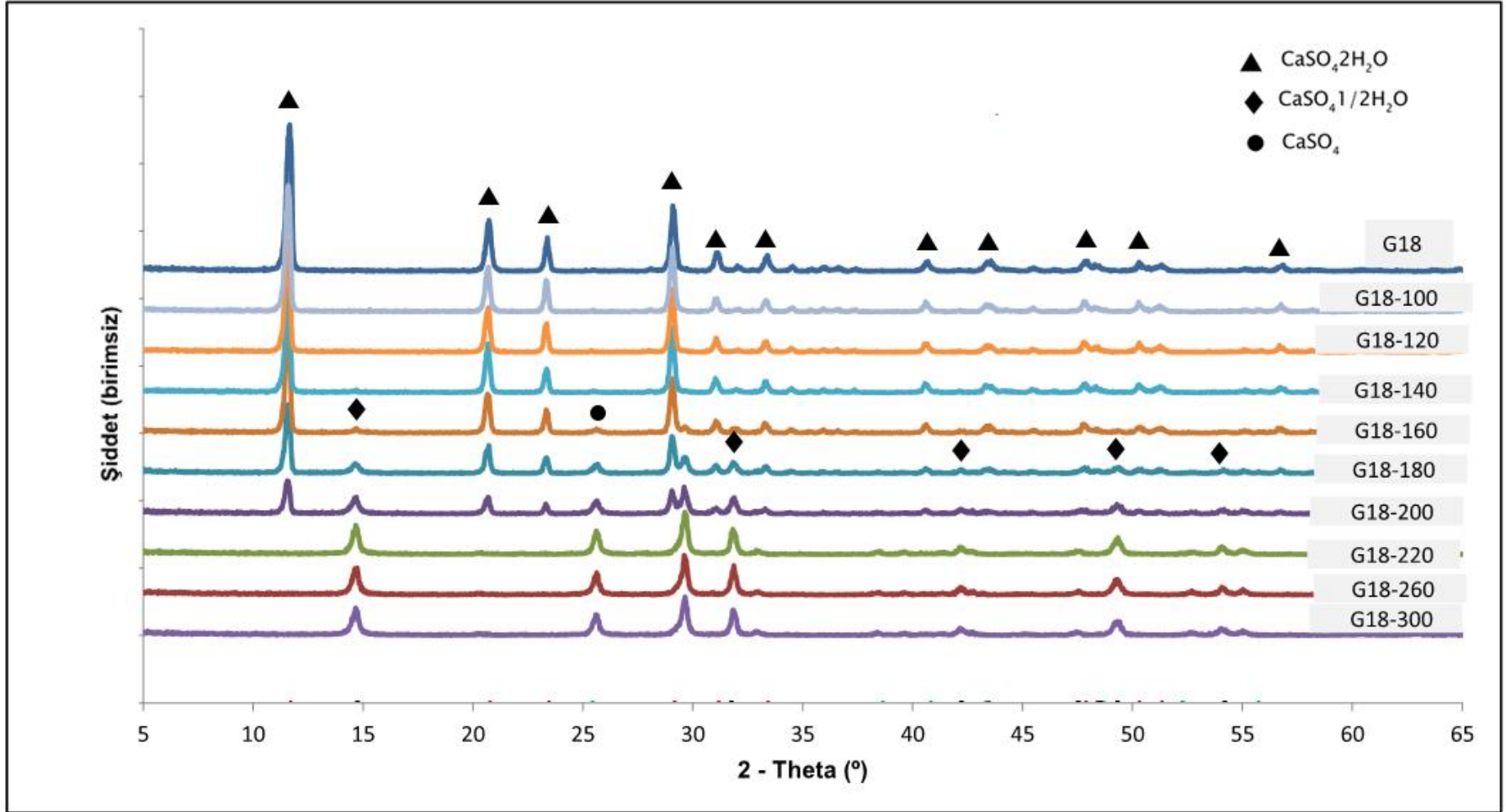


Şekil 4.45. Kalsine edilmiş G15 numunelerinin XRD desenleri

Çizelge 4.14. G15 numunesinin çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmasıyla ortaya çıkan bileşiklerin dağılımı

Numunenin Kalsine Edildiği Sıcaklık (°C)	Jips	Hemihidrat	Anhidrit
25*	✓	x	x
100	✓	x	x
120	✓	x	x
140	✓	x	x
160	✓	✓	✓
180	✓	✓	✓
200	✓	✓	✓
220	x	✓	✓
260	x	✓	✓
300	x	✓	✓

* Kalsine edilmemiş numune, ✓ Pik var, x Pik yok

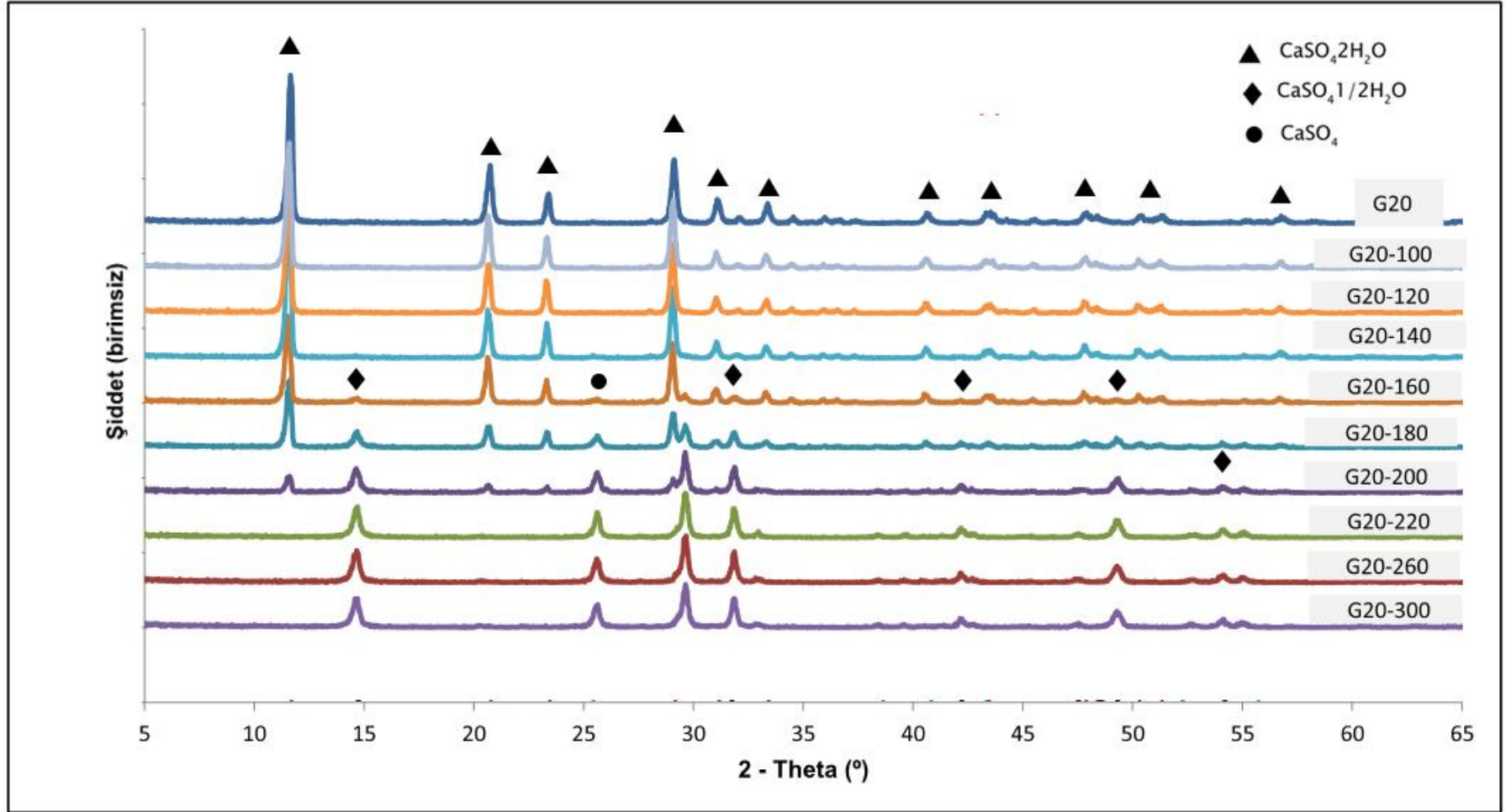


Şekil 4.46. Kalsine edilmiş G18 numunelerinin XRD desenleri

Çizelge 4.15. G18 numunesinin çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmasıyla ortaya çıkan bileşiklerin dağılımı

Numunenin Kalsine Edildiği Sıcaklık (°C)	Jips	Hemihidrat	Anhidrit
25*	✓	x	x
100	✓	x	x
120	✓	x	x
140	✓	x	x
160	✓	✓	✓
180	✓	✓	✓
200	✓	✓	✓
220	x	✓	✓
260	x	✓	✓
300	x	✓	✓

* Kalsine edilmemiş numune, ✓ Pik var, x Pik yok



Şekil 4.47. Kalsine edilmiş G20 numunelerinin XRD desenleri

Çizelge 4.16. G20 numunesinin çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmasıyla ortaya çıkan bileşiklerin dağılımı

Numunenin Kalsine Edildiği Sıcaklık (°C)	Jips	Hemihidrat	Anhidrit
25*	✓	x	x
100	✓	x	x
120	✓	x	x
140	✓	x	x
160	✓	✓	✓
180	✓	✓	✓
200	✓	✓	✓
220	x	✓	✓
260	x	✓	✓
300	x	✓	✓

* Kalsine edilmemiş numune, ✓ Pik var, x Pik yok

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

“Mekanik aktivasyonun jipsin ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ısııl davranışına etkisi” başlıklı tez çalışmasıyla aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

1. Jipsin öğütülmesinde, öğütme yardımcısı kullanılmadan uzun süreli öğütme sağlanamamıştır.
2. Jips cevheri 300 devir/dakika hızda çalıştırılan gezegensel bilyalı değirmen ve WC bilyalar kullanılarak, yaklaşık %2 oleik asit varlığında %100 toz verimi gözetilerek en fazla 20 dakika öğütülebilmektedir.
3. 20 dakikadan daha uzun süre öğütme, değirmene beslenen malzemenin çoğunlukla havan zemininde birikmesiyle sonuçlanmıştır.
4. -2mm jips tane boyunun, 15 dakika öğütme süresine kadar azaldığı, 15 dakikadan sonra ise arttığı tane boyu dağılımı analizi ile ölçülmüş ve taramalı elektron mikroskobu analizi ile de görüntülenmiştir.
5. BET yüzey alanı analizi yardımı ile, jips yüzey alanının öğütme süresi artışı ile orantılı olarak arttığı belirlenmiştir.
6. XRD analizleri ile, aşırı öğütme sonucunda jips kristallerinde amorflaşma başladığı belirlenmiştir.
7. IR analizleri ile, aşırı öğütme sonrasında jipsin kimyasal yapısında S-O bağları dışında herhangi bir değişimin olmadığı belirlenmiştir.
8. TG analizleri jipsin, bir miktar aktive olarak düşük sıcaklıklarda hemihidrata ve anhidrite dönüşümünün mümkün olabileceğini göstermiştir.
9. DSC analizleri, gezegensel bilyalı değirmende 15 ve 18 dakika öğütme işleminin jipsin dehidratasyonu için gerekli spesifik enerji miktarında düşüslere yol açtığını ortaya koyarak jipsin mekanik olarak aktive edilebileceğini göstermiştir.

Deneyisel alışmalar sırasında edinilen gözlemlerle aşağıdaki öneriler sıralanabilir;

1. Daha etkin soğıutmalı değıirmenler (rneğın su soğıutmalı) tasarlanarak, uzun süre ğıtmenin doğıal sonucu olarak açığı çıkan sıcaklık artışı engellenebilir. Böylelikle daha uzun sürelerde ve daha yüksek hızlarda çalışma ortamı sağılanacak ve numunenin mekanik aktivasyon olasılığı arttırılacaktır.
2. Titreşimli veya karıştırmalı değıirmenler gibi farklı çalışma prensiplerine sahip değıirmenler kullanılarak, jipsin mekanik aktivasyonu daha kapsamlı olarak araştırılabilir.
3. Jipsin uzun süre ğıtlememesinin kristal suyu içeriğinin ve çok düşük Mohs sertlik değıerinin birlikte etkisinin sonucu olduğı düşünülmektedir. Bu nedenle kristal su içeriğinin jipsin aktive edilmesindeki rolünü daha da iyi anlayabilmek üzere, hemihidrat ve anhidrit ile çeşitli denemeler yapılmış ancak konu tez kapsamında olmadığı için çalışmalar ılerletilmemiştir. Bu amaca yönelik olarak hemihidrat ve anhidrit ile yapılacak çalışmalar diğeri araştırmacılar için bir araştırma konusu olarak önerilebilir.
4. Kristal suyu içeriğinin yanı sıra düşük sertliğı de sahip olan mineraller için tez kapsamındaki çalışmalar yapılabilir. Böylelikle mekanik aktivasyonun n koşulu olarak, mineraller için bir sertlik ve su içeriğı alt sınırı belirlenebilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Baláž, P., Mechanical Activation in Hydrometallurgy, Int. J. Miner. Process, 72, 341-354, (2003).
- [2] Ostwald, W., Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, 1. Auflage, 2. Band, Leipzig, (1887)
- [3] Smekal, A.G., Zum mechanischen und chemischen Verhalten von Calcitspaltflächen, Naturwissenschaften 39, 428- 429, (1952)
- [4] Juhasz, A.Z., Mechanochemical activation of silicate minerals by dry fine grinding, Aufbereitungs-Technik 10, 558-562, (1974)
- [5] Baláž, P., Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering, Berlin, Springer, (2008).
- [6] Baláž, P., Achimovičová, M., Mechano-chemical leaching in hydrometallurgy of complex sulphides, Hydrometallurgy, 84, 60-68, (2006).
- [7] Boldyrev, V.V., Mechanochemistry and mechanical activation of solids, Solid State Ionics, 63-65, 537-543, (1993).
- [8] Boldyrev, V.V., Pavlov, S.V., Goldberg, E.L., Interrelation between fine grinding and mechanical activation, Int. J. Miner. Process., 44-45, 181-185, (1996).
- [9] Sekulić, Z., Popov, S., Đuričić, M., Rosić, A., Mechanical activation of cement with addition of fly ash, Mater. Lett., 39, 115-121, (1999).
- [10] Boldyrev, V.V., Ten years after the first international conference on mechanochemistry and mechanical alloying; where we are now?, J. Mater. Sci., 39, 4985-4986, (2004).
- [11] Tkáčová, K., Mechanical Activation of Minerals, Amsterdam: Elsevier, (1989).
- [12] Küçük, F., Yıldız, K., The decomposition kinetics of mechanically activated alunite ore in air atmosphere by thermogravimetry, Thermochim. Acta, 448, 107-110, (2006).
- [13] Boldyrev, V.V., Tkáčová, K., Mechanochemistry of solids, J. Mater. Synth. Process., 8, 121-132, (2000).

- [14] Wang, Y., Forssberg, E., Enhancement of energy efficiency for mechanical production of fine and ultra-fine particles in comminution, *China Particuology*, 5, 193-201, (2007).
- [15] Microgrinding Systems, Inc., The VKE mill energy comparative efficiency tests, Technical report, Little Rock, USA (www.microgrind.com; Erişim tarihi: 14 şubat 2012).
- [16] Fokina, E.L., Budim, N.I., Kochnev, V.G., Chernik, G.G., Planetary mills of periodic and continuous action, *J. Mater. Sci.*, 39, 5217-5221, (2004).
- [17] Mio, H., Kano, J., Saito, F., Kaneko, K., Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling, *Mater. Sci. Eng.*, A332, 75-80, (2002).
- [18] Mio, H., Kano, J., Saito, F., Scale-up method of planetary ball mill, *Chem. Eng. Sci.*, 59, 5909-5916, (2004).
- [19] Gock, E., Vogt V., Florescu, R., Prototype of a new centrifugal tube mill for ultrafine grinding, *Aufbereitungs-Technik*, 42, 459-468, (2001).
- [20] Gock, E., Kurrer, K. E., Increased efficiency of the vibratory milling process with the eccentric vibratory mill, *Aufbereitungs-Technik*, 39, 103-111, (1998).
- [21] Gock, E., Kurrer, K.E., Eccentric vibratory mills - theory and practice, *Powder Technol.*, 105, 302-310, (1999).
- [22] Kwade, A., Bernotat, S., Present and future trends in dry fine grinding, *Industrial Minerals*, Jan. 2002, 69-71, (2002).
- [23] Alp, A., Yıldız, K., Taşkın, E., Cebeci, A., Aydın, S., Diasporitik boksitlerden alumina üretiminde mekanik aktivasyonun etkisinin araştırılması, TÜBİTAK MAG Projesi, No: 106M121, 129s., (2008).
- [24] Thaler, H., Ultrafine jet mill grinding-New developments, *Industrial Minerals*, Feb. 2000, 39-45, (2000).
- [25] Palaniandy S., Azizli K. A. M., Hussin H., Hashim S. F. S., Mechanochemistry of silica on jet milling, *J. Mater. Process Technol.*, 205, 119-127, (2008).

- [26] Boldyrev V.V., Mechanochemistry of inorganic solids, Proc. Indian Nat. Sci. Acad., 52, 400-417, (1986).
- [27] Kammel R., Pawlek F., Simon M., Xi-Ming L., Oxidizing leaching of sphalerite under atmospheric pressure, Metall, 41, 158-161, (1987).
- [28] Tkáčová K., Baláž P., Structural and temperature sensitivity of leaching of chalcopyrite with iron(III) sulfate, Hydrometallurgy, 21, 103-112, (1988).
- [29] Baláž P., Extractive Metallurgy of Activated Minerals, Amsterdam: Elsevier, (2000).
- [30] Welham N.J., Activation of the carbothermic reduction of manganese ore, Int. J. Miner. Process., 67, 187-198, (2002).
- [31] Welham N.J., Formation of micronised WC from scheelite (CaWO_4), Mater. Sci. Eng. A248, 230-237, (1998).
- [32] Welham N.J., Mechanical enhancement of the carbothermic formation of TiB_2 , Metall. Trans., A31, 283-289, (2000).
- [33] Baláž P., Ebert I., Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite, Hydrometallurgy, 27, 141-150, (1991).
- [34] Pourghahramani P., Forssberg E., Effects of mechanical activation on the reduction behavior of hematite concentrate, Int. J. Miner. Process., 82, 96-105, (2007).
- [35] Erdemoğlu M., Gock E., Effect of mechanical activation on the carbothermic reduction of celestite. Proceedings of the XIII Balkan Mineral Processing Congress, 14-17 June 2009, Bucharest, Romania, (2009).
- [36] Erdemoğlu M., Carbothermic reduction of mechanically activated celestite, Int. J. Miner. Process. 92, 144–152, (2009).
- [37] Popescu C., Segal E., On The Differences Between Linear and Non-Linear Temperature Programmes, J. of Thermal Analy., 24, 309-310, (1982).
- [38] Cebeci A., Muğla Diasporitinin Termal Özelliğine Mekanik Aktivasyonun Etkisi, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2007).

- [39] Walton, Harold F. , Principles and Methods of Chemical Analysis, J. Chem. Educ., 42 (8), 460, (1965).
- [40] Ewing G. W., Instrumental Methods of Analysis, Editors: Elving.P.O. Kolt Hoff I. M, John Wiley and Sons, USA, (1974).
- [41] Terem H. F., Termogravimetri ve Türkiye'deki Tatbikatı, TÜBİTAK V. Bilim Kongresi, Müh. Araştırma Grubu Tebliğleri, İstanbul, (1975).
- [42] Baláž P., Heegn H., Korneva T.G., Matheová K., Effect of mechanical activation on thermal behaviour of sulfidic minerals, Proc. Int. Conf. on Mechanochemistry, Cambridge Intersc. Publ., Cilt. I, 157-161, (1994).
- [43] Erdemoğlu M., Ding Y., Ghadiri M., Intensive milling of siderite, Proceedings of the XII. International Mineral Processing Symposium, 6-8 Ekim 2010, Nevşehir, (2010).
- [44] Symkatz-Kloss W., Differential Thermal Analysis, Springer-Verlag, New York, (1974).
- [45] Whttehead W. L., Breger, LA, Differantial Thermal Analysis, 111, 272-281, (1950).
- [46] Kirk-Oethmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2.nd Edition, Editorial Board H. F. Mark, Cilt. 20, John Wiley and Sons, (1967).
- [47] Mackenzie R. C., Numen Clature in Thermal Analysis, 21, 173-175, (1981).
- [48] Erdoğan B., Alput O., Metal Bloku DTA Yönteminde Kalibrasyon , IV. Kimya ve Kim. Müh. Sempozyumu, Elazığ, 286-287, Haziran (1987).
- [49] Alp A., Yıldız K., Aydın A.O., Termal Analiz Yöntemleri ve Uygulamaları, Metalurji Dergisi, 108, 11-17, (1997).
- [50] Sasikumar C., Rao D.S., Srikanth S., Ravikumar B., Mukhopadhyay N.K., Mehrotra S.P., Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa, India, Hydrometallurgy 75, 189 – 204, (2004).
- [51] Zhang Y., Zheng S., Du H., Xu H., Zhang Yi, Effect of mechanical activation on alkali leaching of chromite ore, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20,888-891, (2010).

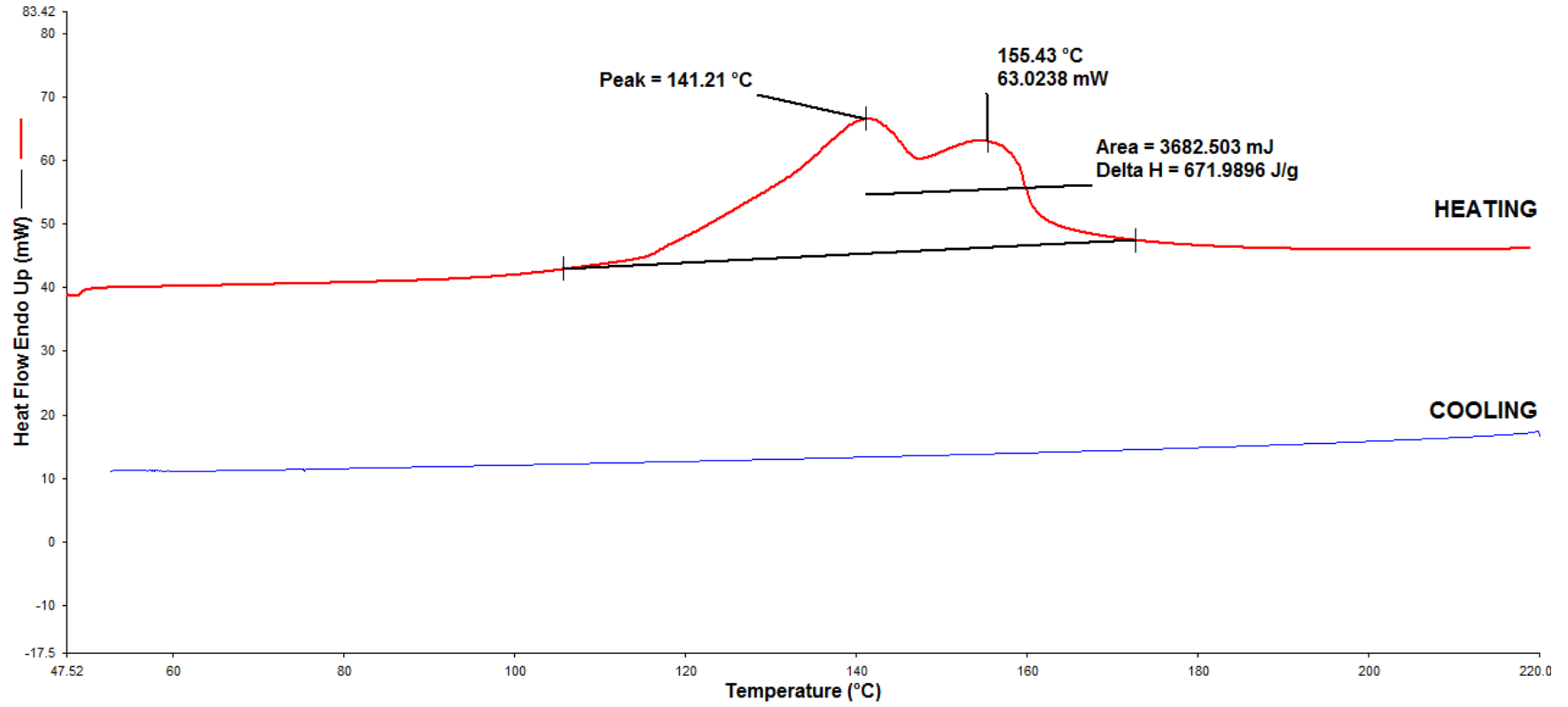
- [52] Alex T.C., Kumar R., Roy S.K., Mehrotra S.P., Anomalous reduction in surface area during mechanical activation of boehmite synthesized by thermal decomposition of gibbsite, *Powder Technology*, 208, 128-136, (2011).
- [53] Kleiv R.A., Thornhill M., Mechanical activation of olivine, *Minerals Engineering*, 19, 340-347, (2006).
- [54] Tõnsuaadu K., Kaljuvee T., Petkova V., Traksmäa R., Bender V., Kirsimäe K., Impact of mechanical activation on physical and chemical properties of phosphorite concentrates, *International Journal of Mineral Processing*, MINPRO-02328, 6, (2011),
- [55] Anbalagan G., Mukundakumari S., Sakthi Murugesan K., Gunasekaran S., Infrared, optical absorption, and EPR spectroscopic studies on natural gypsum, *Vibrational Spectroscopy* 50, 226-230, (2009).
- [56] Zhao Z., Zhang Y., Chen X., Chen A., Huo G., Effect of mechanical activation on the leaching kinetics of pyrrhotite, *Hydrometallurgy* 99, 105-108, (2009).
- [57] Tang A., Su L., Li C., Wie W., Effect of mechanical activation on acid-leaching of kaolin residue, *Applied Clay Science*, 48, 296-299, (2010).
- [58] Nusheh M., Yoozbashizadeh H., Askari M., Kuwata N., Kawamura J., Kano J., Saito F., Kobatake H., Fukuyama H., Effect of Mechanical Milling on Carbothermic Reduction of Magnesia, *ISIJ International*, Cilt. 50, 668-672, (2010).
- [59] Altay T., Sivrihisar-Eskişehir yöresinde bulunan jips kristallerinin şekilleri ile oluşum koşulları arasındaki ilişkinin incelenmesi, Selçuk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, (2004).
- [60] Turan, S., Yerli ve Yabancı Yarı Hidrat ve Alçı Kalıpların Karakterizasyonu, 3. Ulusal Alçı Kongresi, Alçı Üreticileri Derneği, 144-151, (2000).
- [61] Putnis, A., Winkler, B., Fernandezdiaz, L., Insitu spectroscopic and thermogravimetric study of the dehydration of gypsum, *Mineralogical Magazine*, 54(374), 123-128, (1990).

- [62] Hudson-Lamb, D.L., Strydom, C.A., Potgieter, J.H. The thermal dehydration of natural gypsum and pure calcium sulphate dihydrate (gypsum), *Thermochim. Acta*, 282-283, 483-492, (1996).
- [63] Fatu, D., Kinetics of gypsum dehydration. *J. Thermal Anal. Calori.*, 65, 213-220, (2001).
- [64] Kılıç, A.M., Kılıç, Ö., The phase transition in natural gypsum, *Asian J. Chem.*, 19, 3157- 3168, (2007).
- [65] Gowariker, V., Krishnamurthy, V. N., Gowariker, S., Dhanorkar, M., Paranjape, K., Borlaug, N., *The Fertilizer Encyclopedia*, John Wiley and Sons, New Jersey, 880s., (2009).
- [66] DPT, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Yapı Malzemeleri I (Alçı, Kireç, Kum, Çakıl, Mıcır, Boya Toprakları , Tuğla Kiremit) Çalışma Grubu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı , DPT:2615-Öİ K:626, Ankara, (2001).
- [67] UNICERA, 20. Uluslararası Seramik ve Banyo Fuarı , 9–13 Nisan 2008, İSTANBUL, <http://www.insaatmuhendisligi.net/index.php?topic=4702.0> , [Erişim tarihi; 27 Mayıs 27 2012]
- [68] Gürdal E., Acun S., Alçı Malzemenin Taşıyıcılık Özellikleri, *Türkiye Mühendislik Haberleri Dergisi*, 427, 63-70, (2003).
- [69] Türkiye Alçı Üreticileri Derneği, <http://www.alcider.org.tr> , [Erişim tarihi; 25 Nisan 2012]
- [70] Mahir H., Işık İ., Alçı /su Oranının Alçı Kalıp Döküme Olan Etkilerinin Araştırılması , III. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt-1 Geleneksel Seramikler, Türk Seramik Derneği Yayınları No:16, 107-115, (1996).
- [71] DPT, Taş ve Toprağa Dayalı Sanayiler Özel İhtisas Komisyonu Raporu,Cilt 1 (Çimento, Alçı , Kireç, Hazır Beton, Beton Prefabrikasyon,Tuğla ve Kiremit, Cam), Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), DPT:2773-Ö İ K:703, Ankara, (2008).
- [72] TS 7809, Alçı - Seramik Sanayiinde Kullanılan-Fiziki Özelliklerinin Tayini, (1990).

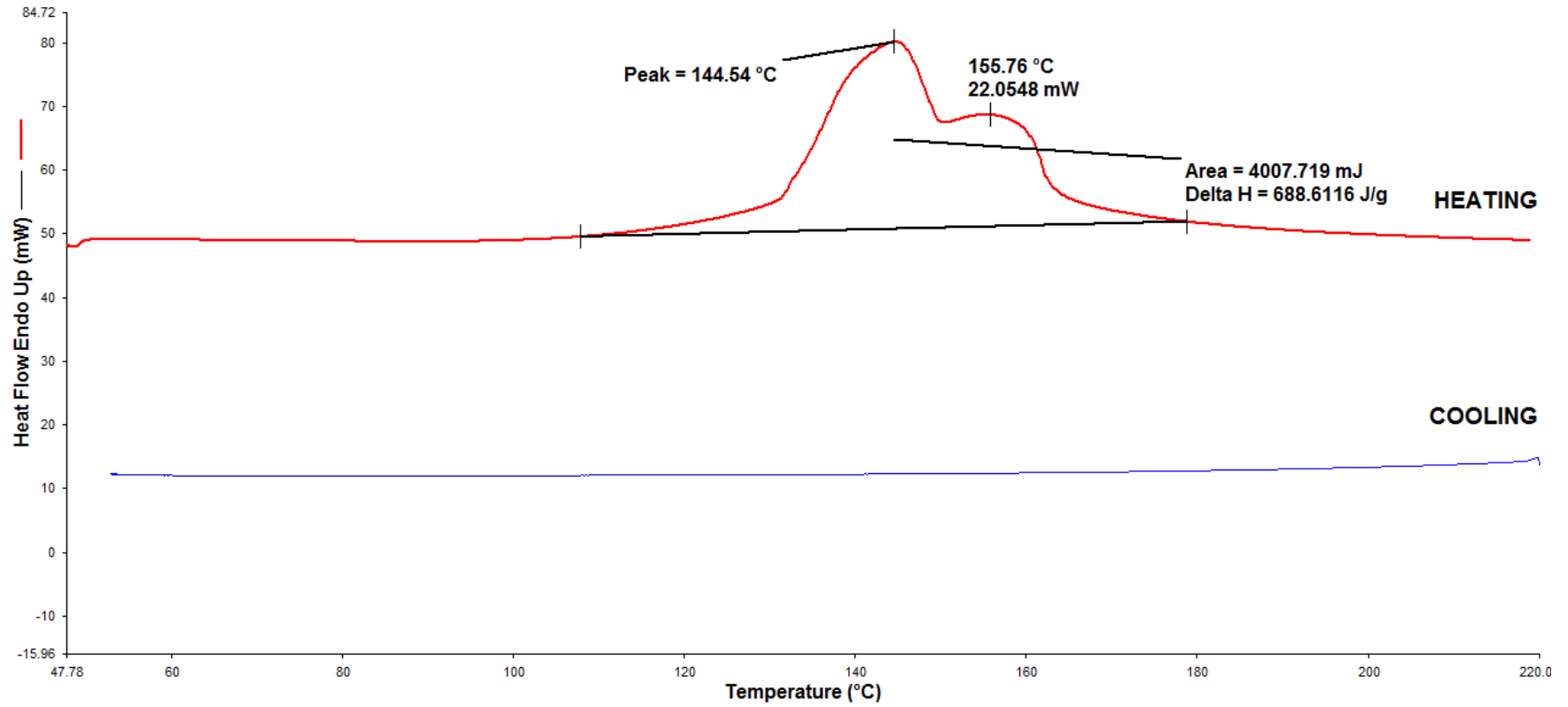
- [73] ASTM C 59/C 59M, Standart Specification for Gypsum Casting Plaster and Gypsum Molding Plaster, (2006).
- [74] Kosenko N. F., Belyakov A. S., Smirnova M. A., Effect of Mechanical Activation Procedure on the Phase Composition of Gypsum, ISSN 0020-1685, Inorganic Materials, Cilt 46, 545-550 (2010).
- [75] Erdemoğlu M., Carbothermic reduction of mechanically activated celestite, Int. J. Miner. Process, 92,144-152, (2009).
- [76] Mandal K. P., Mandal T. K., Anion water in gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), Cement and Concrete Research 32, 313-316, (2002).
- [77] Lou W., Guan B., Wu Z., Dehydration behavior of FGD gypsum by simultaneous TG and DSC analysis, J Therm Anal Calorim 104, 661-669, (2011).
- [78] Strydom C. A., Potgieter J. H., Dehydration behaviour of a natural gypsum and a phosphogypsum during milling, Thermochemica Acta 332, 89-96, (1999).

EKLER

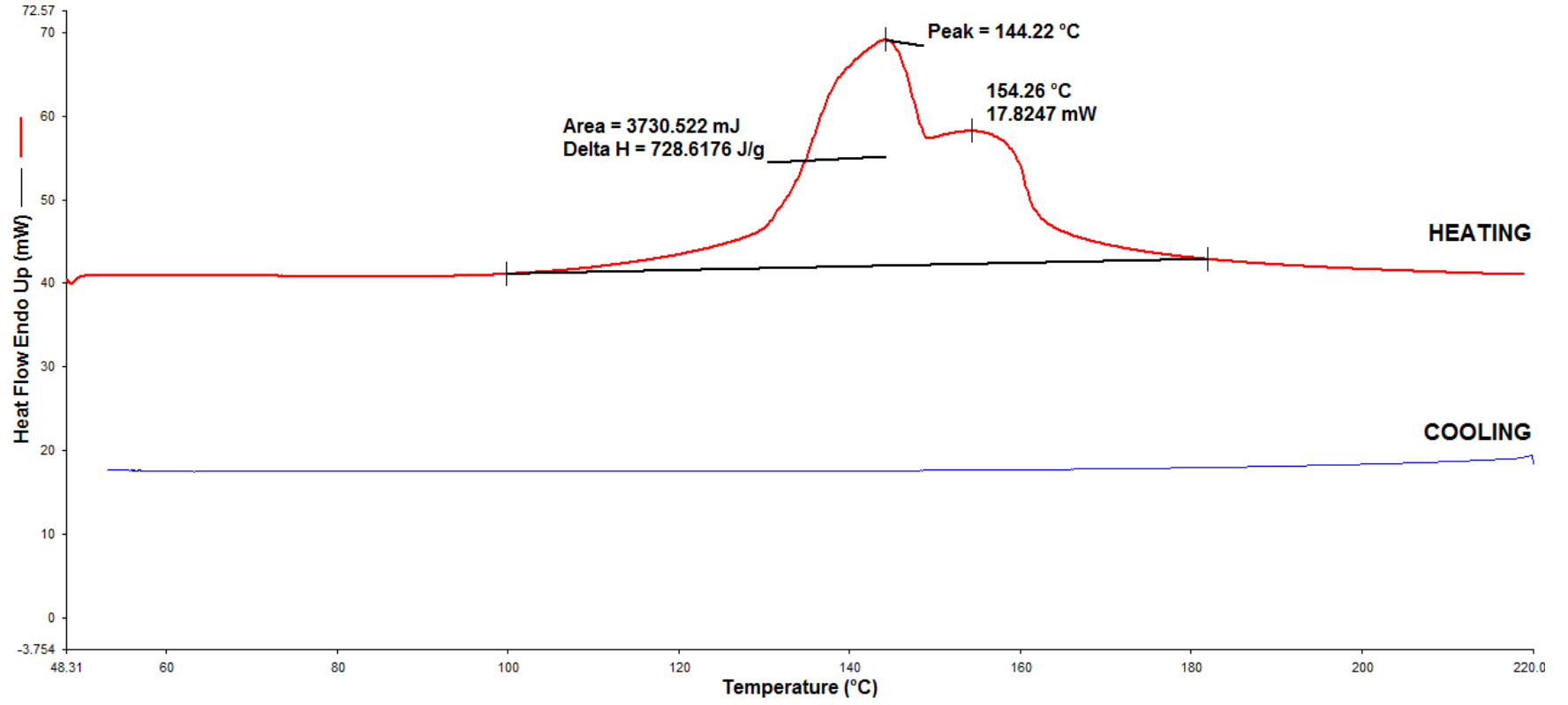
EK-1 Referans numuneye ait DSC analiz sonuçları



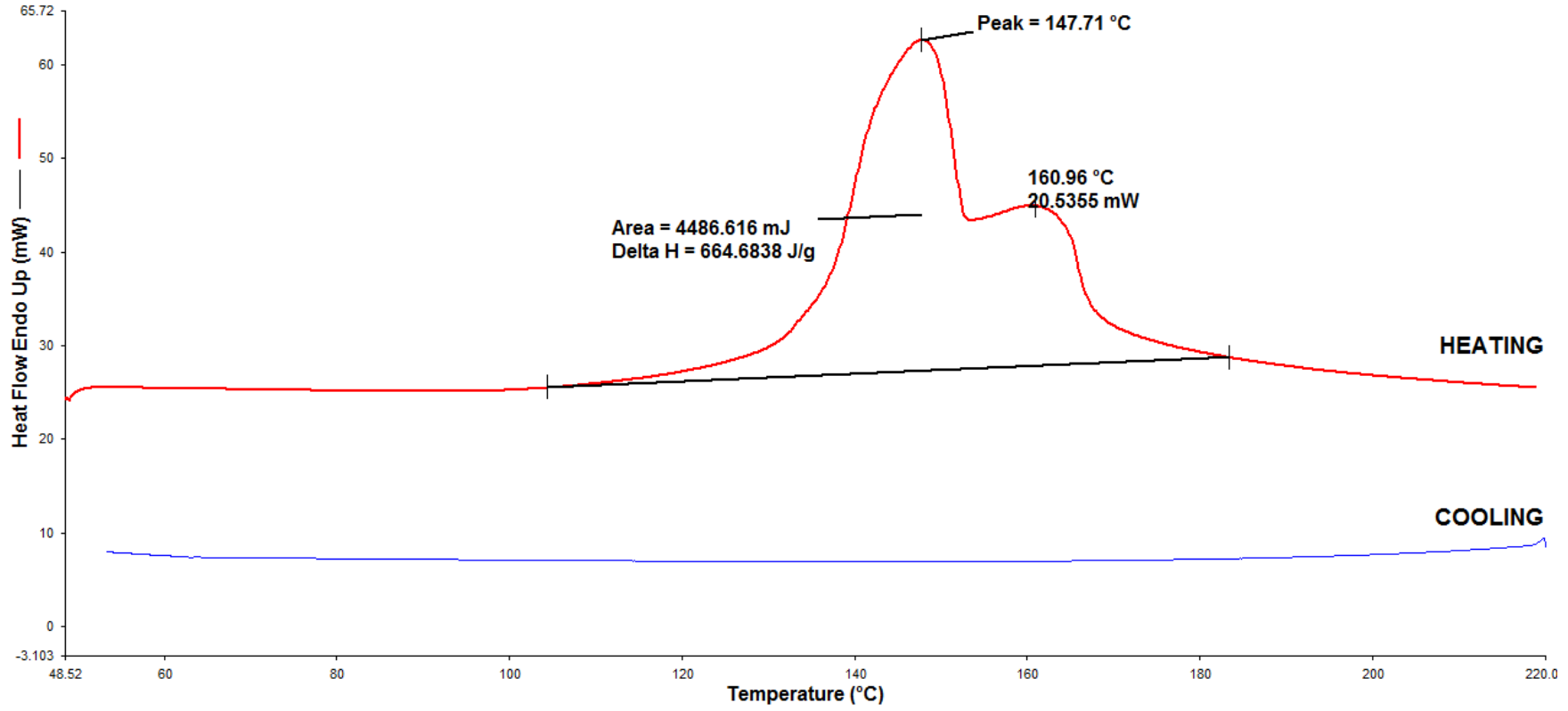
EK-2 5 dakika öğütölmüş jips örneğine ait DSC analiz sonuçları



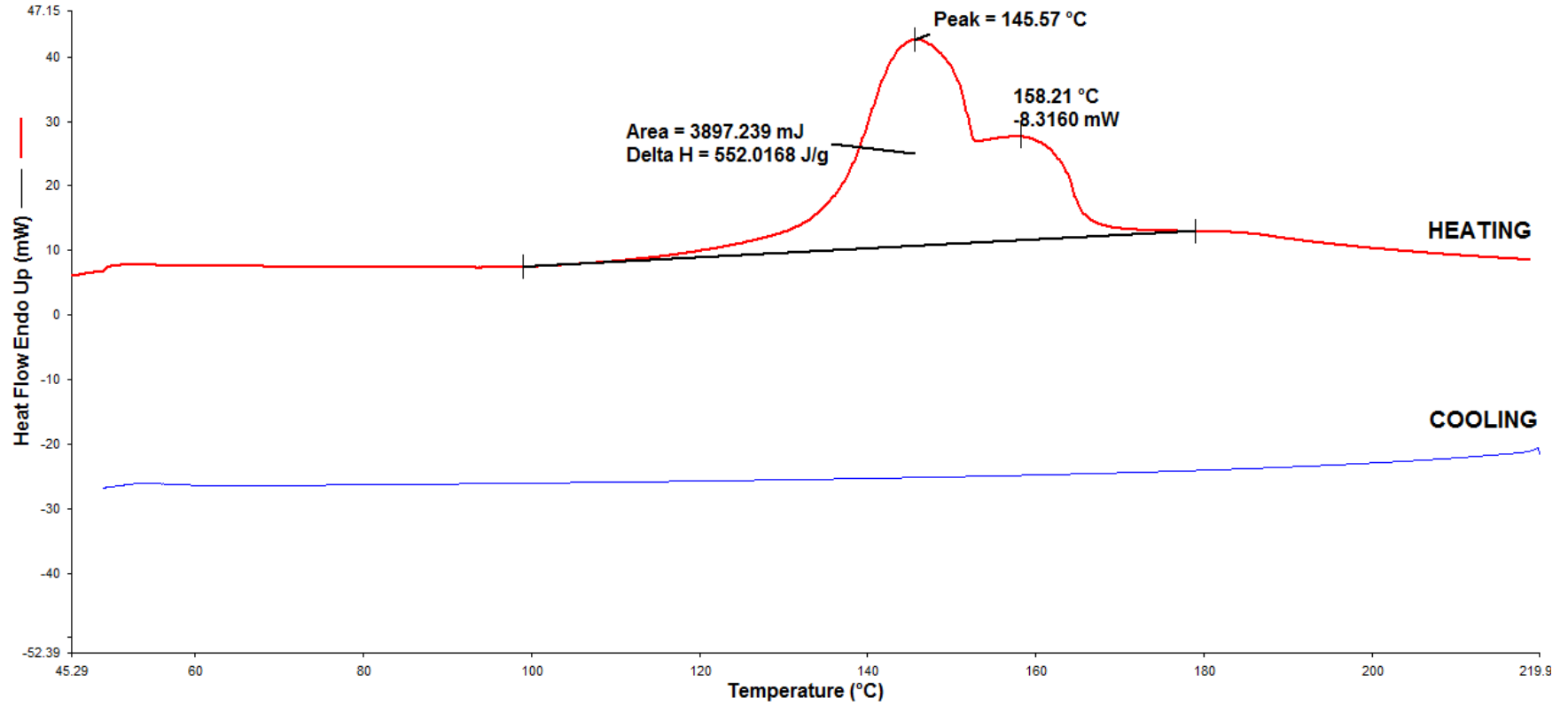
EK-3 10 dakika öğütülmüş jips örneğine ait DSC analiz sonuçları



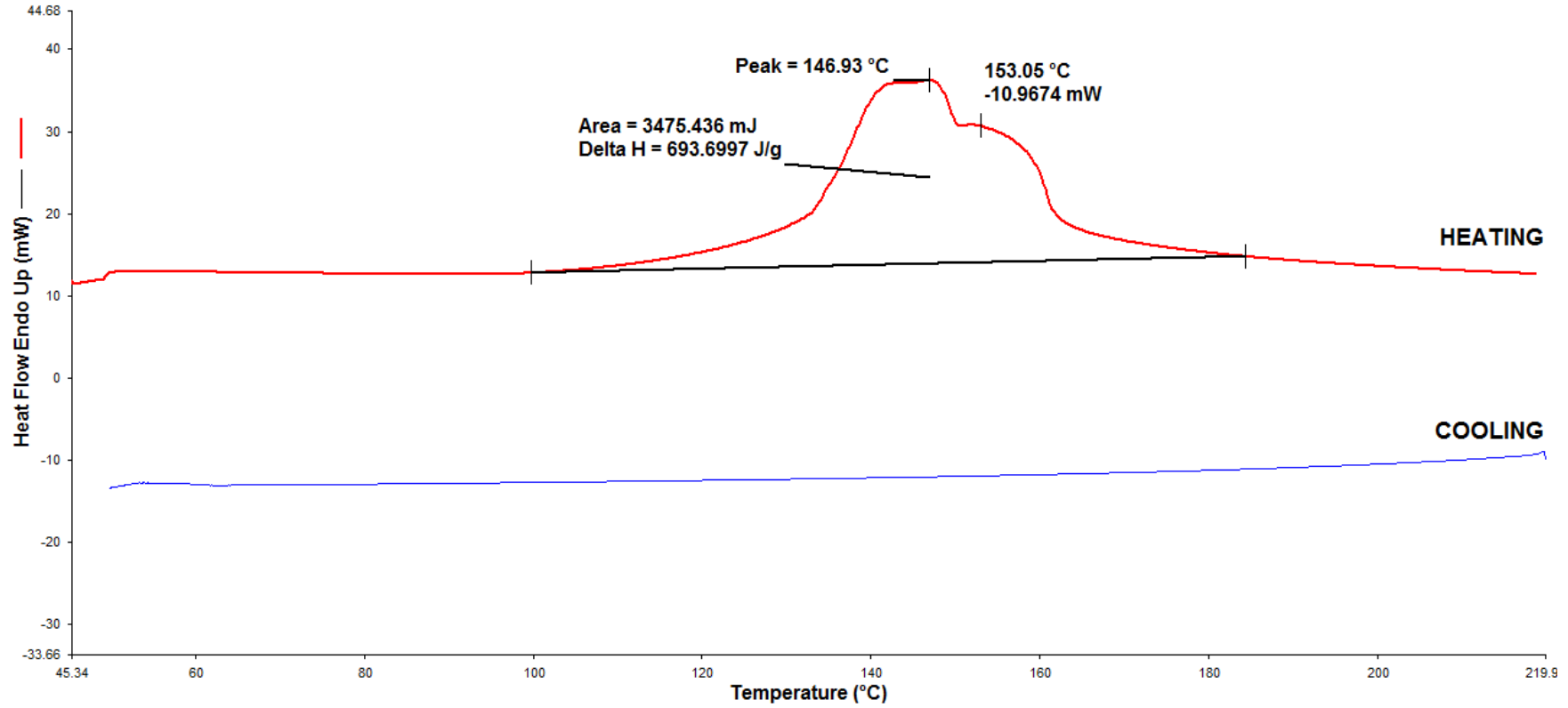
EK-4 15 dakika öğütülmüş jips örneğine ait DSC analiz sonuçları



EK-5 18 dakika öğütülmüş jips örneğine ait DSC analiz sonuçları



EK-6 20 dakika öğütülmüş jips örneğine ait DSC analiz sonuçları



ÖZGEÇMİŞ

Muhammed ŞENER, 07.12.1982 tarihinde Bursa'da doğdu. 2007 yılında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği bölümünü bitirdi. 2008 yılında vatani görevini tamamladı. 2009-2010 yılları arasında Türkiye İstatistik Kurumu Malatya Bölge Müdürlüğü'nde sözleşmeli olarak çalıştı. 2010 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

İletişim için e-posta adresi: musener@gmail.com