

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POTASYUM FELDİSPATTAN POTASYUM KLORÜR ÜRETİMİNDE MEKANİK
AKTİVASYONUN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bahaa ALYOSİF

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU

TEMMUZ 2021

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

**POTASYUM FELDİSPATTAN POTASYUM KLORÜR ÜRETİMİNDE MEKANİK
AKTİVASYONUN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bahaa ALYOSIF
(36183616021)**

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU

TEMMUZ 2021

TEŞEKKÜR VE ÖNSÜZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe, birikimlerini ve desteklerini esirgemedi beni her konuda yönlendiren, tezin süresince beni yalnız bırakmayan ve bana rehberlik yapan ve çalışmalarına en büyük katıyı sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU'na,

FYL-2020-2099 no'lu Proje ile teze sağladıkları maddi destekten dolayı, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne,

Tez çalışmasında kullanılan Feldispat cevheri sağlayan Matel Madencilik (Bilecik), Sayın Okan Yıldırım'a ve Dr. Meryem Göktaş'a (Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik),

Çalışmamda elde edilen malzemelerin karakterizasyon çalışmalarında önemli katkısı olan Saygıdeğer Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU'na, Dr. Hatice Çağlar YILMAZ'a,

Tez yazım aşamasında desteklerini gördüğüm değerli Dr. Turan UYSAL'a, Maden Yüksek Mühendisi Ramazan AYDOĞMUŞ ve M. Kürşat AYDEMİR'e en derin şükranlarımı sunarım.

Bugüne kadar olduğu gibi tez çalışmaları sırasında da maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme özellikle babama, anneme ve eşime çok teşekkür eder, bu çalışmanın insanlığa faydalı olmasını dilerim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “POTASYUM FELDİSPATTAN POTASYUM Klorür ÜRETİMİNDE MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Bahaa ALYOSİF

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÜZ.....	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER VE KAVRAMLAR	3
2.1 Silvit.....	3
2.1.1 Potasyum tuzları.....	6
2.1.2 Silvit Oluşumu	8
2.1.3 Türkiye ve Dünyada silvit yatakları	8
2.1.4 Potasyum tuzlarının ana üreticileri.....	12
2.1.5 Potasyumun madencilik yöntemleri	13
2.1.6 Laboratuvarda yapay silvit üretimi.....	14
2.1.7 Silvit kullanım alanları	14
2.2 Feldispatlar.....	15
2.2.1 Alkali feldispatlar.....	17
2.2.2 Mikroklin.....	19
2.3 Türkiye’de Feldispat Yatakları	20
2.3.1 Türkiye'deki potasyum feldispat	21
2.3.2 Feldispatların tüketim alanları.....	22
2.4 Feldispatlardan Yapay Silvit Üretiminin Temelleri.....	23
2.5 Mekanik Aktivasyon.....	26
2.5.1 Mekanik aktivasyonun endüstriyel uygulamaları.....	26
2.6 Kavurma.....	27
2.6.1 Kalsinasyon kavurması	28
2.6.2 Oksitleyici kavurma	28

2.6.3 Redükleyici kavurma.....	29
2.6.4 Klorlayıcı, florlayıcı ve karbonil kavurma	29
2.6.5 Sinterleyici kavurma	30
2.7. Liç	31
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	33
4. MALZEME VE YÖNTEM	36
4.1 Malzemeler	36
4.2 Yöntemler	37
4.2.1 Mekanik aktivasyon için aşırı öğütme.....	39
4.2.2 Klorürleyici kavurma	40
4.2.3 Kavrukların su liçi.....	41
4.3 Analiz Yöntemleri.....	43
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
5.1 Cevher ve CaCl_2 Karakterizasyonu	44
5.2 Mekanik Aktivasyon için Aşırı Öğütme	46
5.2.1 Öğütme ortamının durumu ve öğütme enerjisi hesabı	47
5.2.2 Aşırı öğütülmüş cevherin XRD analizi	48
5.2.3 Öğütülmemiş ve aşırı öğütülmüş cevherin SEM analizi	51
5.2.4 Öğütülmemiş ve aşırı öğütülmüş cevherin BET özgül yüzey alanı analizi.....	54
5.3 Kavurma.....	56
5.3.1 Öğütülmemiş cevherin tek başına kavrulması.....	56
5.3.2 Öğütülmüş cevherin CaCl_2 olmaksızın tek başına kavrulması.....	57
5.3.2.1 15 dakika öğütülmüş cevher.....	57
5.3.2.2 30 dk öğütülmüş cevher	59
5.3.2.3 60 dk öğütülmüş cevher	61
5.3.2.4 90 dk öğütülmüş cevher	63
5.3.2.5 120 dk öğütülmüş cevher	65
5.3.3 Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevherin klorürleyici kavrulması	67
5.3.3.1 500 °C’de klorürleyici kavurma	70
5.3.3.2 550 °C’de klorürleyici kavurma	73
5.3.3.3 600 °C’de klorürleyici kavurma	73
5.3.3.4 650 °C’de klorürleyici kavurma	79
5.3.3.5 700 °C’de klorürleyici kavurma	82
5.3.3.5 750 °C’de klorürleyici kavurma	82
5.3.3.7 800 °C’de klorürleyici kavurma	88
5.3.3.8 850 °C’de klorürleyici kavurma	91
5.3.3.9 900 °C’de klorürleyici kavurma	94

5.3.3.10 950 °C’de klorürleyici kavurma	97
5.3.3.11 1000 °C’de klorürleyici kavurma	100
5.4 Kavurma Ürünlerinin Suyula Liçi	103
5.4.1 Yüklü liç çözeltilerinin kimyasal analizi	103
5.4.2 Liç artıklarının XRD analizi	108
5.4.2.1 500 °C kavruklarının artıkları	108
5.4.2.2 600 °C kavruklarının artıkları	109
5.4.2.3 700 °C kavruklarının artıkları	110
5.4.2.4 800 °C kavrukların artıkları	111
5.4.2.5 900 °C kavruklarının artıkları	112
5.4.2.6 1000 °C kavruklarının artıkları	113
5.4.3 Liç artıklarının kimyasal analizi	114
5.4.4 Liç çözeltisinden çöktürülen tuz	118
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	121
6.1. Sonuçlar	121
6.2. Öneriler	122
KAYNAKLAR	123
ÖZGEÇMİŞ	129

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1: Silvitin tanımlayıcı mineralojik özellikleri	5
Çizelge 2.2: Doğal olarak oluşan yaygın potas tuzları	7
Çizelge 2.3: Bol potasyum içeren silikat mineralleri	7
Çizelge 2.4: Bazı göl ve denizlerde iyonların karşılaştırılması	9
Çizelge 2.5: 2017 ve 2018 potas üretimi (K_2O) eşdeğeri olarak, milyon ton	13
Çizelge 2.6: Mikroklinin tanımlayıcı mineralojik özellikleri	19
Çizelge 2.7: Yaygın kullanılan liç çözücülerini	32
Çizelge 4.1: Kalsiyum klorürün üreticisi tarafından verilen tipik değerleri.	37
Çizelge 4.2: Kavrukların kesikli liçi işlemlerinde uygulanan liç koşulları.....	42
Çizelge 5.1: Tez çalışmalarında kullanılan potasyum feldispat cevherinin kimyasal içeriği.....	44
Çizelge 5.2: Farklı öğütme sürelerinde hesaplanmış spesifik öğütme enerjisi değerleri... ..	48
Çizelge 5.3: Öğütülmüş cevherdeki mikroklin, albit ve kuvarsın amorflaşma dereceleri. .	50
Çizelge 5.4: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin BET analizi bulguları.	54
Çizelge 5.5: 500 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki minerallerin varlığı.	71
Çizelge 5.6: 550 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.	74
Çizelge 5.7: 600 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.	77
Çizelge 5.8: 650 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.	80
Çizelge 5.9: 700 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.	83
Çizelge 5.10: 750 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.	86

Çizelge 5.11: 800 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.	89
Çizelge 5.12: 850 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.	92
Çizelge 5.13: 900 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.	95
Çizelge 5.14: 950 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.	98
Çizelge 5.15: 1000 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.	101
Çizelge 5.16: Bazı kavurma ürünlerinden su liçi sonunda arta kalan katıların kimyasal içeriği (liç koşulları: Sıcaklık: oda sıcaklığı, Karıştırma hızı: 400 devir/dakika). ..	115

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Silvit mineraline ait farklı görüntüler	3
Şekil 2.2: Silvit kristalografik şekilleri	4
Şekil 2.3 : Silvitin Tipik XRD Deseni.	6
Şekil 2.4: Kapalı bir havzada evaporitlerin çökme dizisine ait kavramsal bir model.....	8
Şekil 2.5 : Devonian çağında Saskatchewan'ın silvit yataklarının konumu.	10
Şekil 2.6 : Dünyadaki başlıca doğal potas rezervlerinin coğrafi konumu.....	11
Şekil 2.7 : Dünya potas işletmesi	12
Şekil 2.8 : Geleneksel yeraltı madenciliği.....	14
Şekil 2.9 : Yeraltı potas madenciliği	14
Şekil 2.10 : Feldispatların katı çözeltilerinin sınıflandırılması.....	17
Şekil 2.11: Potasyum feldspat minerallerine ait farklı resimler, (a) sanidin, (b) ortoklaz, ve (c) mikroklin.....	18
Şekil 2.12 : Mikroklinin kristal yapısı... ..	20
Şekil 2.13 : 2017 yılında dünya feldispat üretimi	20
Şekil 2.14 : Türkiye'deki en önemli K-fs oluşumlarını coğrafi konumları.....	21
Şekil 2.15 : (a) Feldispat kristal matriksinde K^{+} 'un konumu, (b) Feldispatın K^{+} iyonunun değiştirilmesi sırasında Ca^{++} iyonunun uygun yerleşimi....	24
Şekil 4.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan potasyum feldisat örneğinin görüntüsü	36
Şekil 4.2 : Deneysel çalışmalarda kullanılan kalsiyum klorür dihidratın görüntüsü	37
Şekil 4.3 : Deneysel çalışmaların aşamalarını gösteren genel akım şeması.	38
Şekil 4.4 : Tek hücreli gezegensel bilyeli değirmen	40
Şekil 4.5 : Klorürleyici kavurmada kullanılan kameralı fırın görüntüleri	41
Şekil 4.6 : Çoklu ısıtıcı manyetik karıştırıcı ve süzme düzeneği.....	42
Şekil 5.1 : Potasyum feldispatın cevherinin XRD deseni	45
Şekil 5.2 : Kalsiyum klorür dihidratın XRD deseni.....	46
Şekil 5.3 : 90 ve 120 dk öğütme sonucunda havan ve içeriğinin görünümü	47

Şekil 5.4 : Çeşitli sürelerde öğütülmüş potasyum feldispat cevheri örneklerinin XRD desenleri (Mc: Mikroklin, Qz: Kuvars. Ab: Albit)	49
Şekil 5.5: Mikroklin, albit ve kuvarsın özgül öğütme enerjisiyle amorflaşma derecesinin değişimi.	51
Şekil 5.6 : Öğütülmemiş potasyum feldispat cevherine ait SEM mikrofotografı...52	
Şekil 5.7 : Değişik sürelerde öğütülmüş K-fs cevherine ait SEM mikrofotografı.53	
Şekil 5.8 : Potasyum feldispat cevherinin özgül yüzey alanı (a), gözenek boyutu (b) ve ortalama BET tane boyu (c).	55
Şekil 5.9 : Öğütülmemiş cevherin farklı sıcaklıklarda tek başına kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri (Mc: Mikroklin. Qz: Kuvars. Ab: Albit)	57
Şekil 5.10 : 15 dk öğütülmüş potasyum feldispat cevherinin farklı sıcaklıklarda tek başına kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri	58
Şekil 5.11 : Öğütülmemiş (0), 15 dk öğütülmüş ve 15 dk öğütüldükten sonra değişik sıcaklıklarda kavrulmuş cevherdeki (15.600-1000) mikroklin, albit ve kuvarsın kristallik derecelerindeki değişimi	59
Şekil 5.12 : 30 dk öğütülmüş potasyum feldispat cevherinin farklı sıcaklıklarda tek başına kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri	60
Şekil 5.13 : Öğütülmemiş (0), 30 dk öğütülmüş ve 30 dk öğütüldükten sonra değişik sıcaklıklarda kavrulmuş cevherdeki (30.600-1000) mikroklin, albit ve kuvarsın kristallik derecelerindeki değişimi	60
Şekil 5.14 : 60 dk öğütülmüş potasyum feldispat cevherinin farklı sıcaklıklarda tek başına kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri	62
Şekil 5.15 : Öğütülmemiş (0), 60 dk öğütülmüş ve 60 dk öğütüldükten sonra değişik sıcaklıklarda kavrulmuş cevherdeki (60.600-1000) mikroklin, albit ve kuvarsın kristallik derecelerindeki değişimi	62
Şekil 5.16 : 90 dk öğütülmüş potasyum feldispat cevherinin farklı sıcaklıklarda tek başına kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri	64
Şekil 5.17 : Öğütülmemiş (0), 90 dk öğütülmüş ve 90 dk öğütüldükten sonra değişik sıcaklıklarda kavrulmuş cevherdeki (90.600-1000) mikroklin, albit ve kuvarsın kristallik derecelerindeki değişimi	64
Şekil 5.18 : 120 dk öğütülmüş potasyum feldispat cevherinin farklı sıcaklıklarda tek başına kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri	66

Şekil 5.19 : Öğütülmemiş (0), 120 dk öğütülmüş ve 120 dk öğütüldükten sonra değişik sıcaklıklarda kavrulmuş cevherdeki (120.600-1000) mikroklin, albit ve kuvarsın kristallik derecelerindeki değişimi.....	66
Şekil 5.20: Cevher/CaCl ₂ karışımlarının ve cevherin tek başına kütle kaybının kavurma sıcaklığıyla değişimi.....	68
Şekil 5.21 : CaCl ₂ kütle kaybının kavurma sıcaklığıyla değişimi.....	70
Şekil 5.22: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 500 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri	72
Şekil 5.23: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 550 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri.	75
Şekil 5.24: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 600 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri	78
Şekil 5.25: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 650 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri... ..	81
Şekil 5.26: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 700 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri.	84
Şekil 5.27: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 750 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri.	87
Şekil 5.28: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 800 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri	90
Şekil 5.29: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 850 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri.	93
Şekil 5.30: Saf KCl’ün TG ve DSC eğrileri.....	94
Şekil 5.31: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 900 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri.	96
Şekil 5.32: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 950 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri	99
Şekil 5.33: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 1000 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri.	102
Şekil 5.34: Kavrma sıcaklığı ve aşırı öğütme süresinin değişimiyle K kazanımı değişimini topluca gösteren grafik (liç koşulları: Sıcaklık: oda sıcaklığı, Karıştırma hızı: 400 devir/dakika).....	106

Şekil 5.35: Tüm kavrukların suyla liçiyle elde edilen yüklü çözeltilerdeki kalsiyum derişiminin değişimi (liç koşulları: Sıcaklık: oda sıcaklığı, Karıştırma hızı: 400 devir/dakika)	107
Şekil 5.36: 500 °C sıcaklıkta 0, 60 ve 120 dk öğütme sürelerinde kavrukların liç artıklarının XRD desenleri.	109
Şekil 5.37: 600 °C sıcaklıkta 0, 60 ve 120 dk öğütme sürelerinde kavrukların liç artıklarının XRD desenleri.	110
Şekil 5.38 : 700 °C sıcaklıkta 0, 60 ve 120 dk öğütme sürelerinde kavrukların liç artıklarının XRD desenleri.	111
Şekil 5.39 : 800 °C sıcaklıkta 0, 60 ve 120 dk öğütme sürelerinde kavrukların liç artıklarının XRD desenleri	112
Şekil 5.40 : 900 °C sıcaklıkta 0, 60 ve 120 dk öğütme sürelerinde kavrukların liç artıklarının XRD desenleri.....	113
Şekil 5.41: 1000 °C sıcaklıkta 0, 60 ve 120 dk öğütme sürelerinde kavrukların liç artıklarının XRD desenleri.	114
Şekil 5.42: Liç artıklarının (a) K ₂ O ve (b) SiO ₂ içeriklerinin kavurma sıcaklığıyla değişimi	116
Şekil 5.43 : Liç artıklarının (a) CaO ve (b) Na ₂ O içeriklerinin kavurma sıcaklığıyla değişimi	118
Şekil 5.44: Öğütülmemiş 15 ve 60 dk öğütülmüş cevherlerin 700 °C'deki kavruklarının suyla liçinden kazanılan tuzlarının XRD desenleri.....	119
Şekil 5.45: Öğütülmemiş ve 30 dk öğütülmüş cevherlerin 850 °C'deki kavruklarının suyla liçinden kazanılan tuzlarının XRD desenleri.....	120

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

Kfs	: Potasyum Feldspar
K	: Potasyum
Mc	: Mikroklin
Ab	: Albit
An	: Anortit
*An	: Sodyumlu anortit
*Ab	: Kalsiyumlu albit
Lct	: Leucit
Lrn	: Larnite
Hi	: Halit
Qz	: Kuvarz
Syl	: Silvit
Sin	: Sinjarit
Hy	: Hidrofilit
Wo	: Vollaistonit
Ns	: Nefelinli siyenit
Nat	: Natrolit
Mm	: Mikrometre
MMO	: Maden Mühendisleri Odası
TGA	: Termogravimetri Analizi
XRD	: X-Işını Difraktometrisi
B/C	: Ağırlıkça bilye (B), cevher (C) oranı
BET	: Özgül yüzey alanı ölçüm yöntemi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POTASYUM FELDİSPATTAN POTASYUM KlorÜR ÜRETİMİNDE MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Bahaa ALYOSİF

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

128+XVI sayfa

2021

Danışman: Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU

Bu tezde, potasyum klorür üretimi için potasyum feldispat cevherinin kalsiyum klorür ile kavrulması sürecinin aşırı öğütme yoluyla mekanik olarak aktifleştirilmesi araştırılmıştır. %10,89 K₂O tenörüne sahip cevher gezegensel hareketli bilyeli değirmenle 1 saat süresinde öğütülmüş ve kalsiyum klorür (CaCl₂) ile karıştırılıp 500°-1000°C aralığında çeşitli sürelerde kavrulmuşlardır. Kavruklar suyla liç edilerek kavurma sırasında oluşan potasyum klorür çözeltiye alınmıştır. Aşırı öğütülmüş cevher, kavruklar, su liçiyle elde edilen tuzlu çözelti ve liç artıkları çeşitli fiziksel (XRD, SEM, BET) ve kimyasal (FAAS, ICP-ES) analiz yöntemleri kullanılarak tanımlanmıştır. Elde edilen bulgulara göre, öğütme yapılmadan CaCl₂ ile kavrulmuş cevherin su ile liç edilmesi sonucunda potasyum kazanımı 500°C’de %4,48 ve 850°C’de %95,66 olmuş; bu sıcaklıktan sonra potasyum klorürün buharlaşması nedeniyle kazanım değeri düşmüştür. Öte yandan, farklı sürelerde aşırı öğütme sonucunda minerallerin amorflaşması sonucu aktifleşmiş cevherin CaCl₂ ile kavrulmasıyla elde edilen kavrukların liçiyle potasyum kazanımı öğütülmemiş cevherden her sıcaklıkta

elde edilenlere göre daha yüksek olmuştur: 120 dk öğütölmüş cevher dikkate alındığında potasyum kazanımı 500°C’de kavurmayla %34,90 iken 750°C’de %93,74’e yükselmiştir.

Anahtar Kelimeler: KCl, K-Feldispat, Klorürleme kavurması, Liçing, Mekanik aktivasyon.



ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATING THE EFFECTS OF MECHANICAL ACTIVATION ON POTASSIUM CHLORIDE PRODUCTION FROM POTASSIUM FELDSPAR

Bahaa ALYOSİF

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Mining Engineering

128+XVI sayfa

2021

Danışman: Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU

In this thesis, mechanical activation of the potassium chloride production process by roasting the potassium feldspar ore with calcium chloride was investigated. %10.89 K₂O contained ore was milled with planetary ball mill at various times, then mixed with calcium chloride (CaCl₂); the prepared mixture was roasted for one hour in the temperature range of 500 -1000 °C. The roasts were leached with distilled water and the potassium chloride formed during the roasting was transferred to the aqueous medium. Intensively milled ore, roasts, brine solution and leaching residues obtained by water leaching were identified by physical (XRD, SEM, BET) and chemical (FAAS, ICP-ES) analyzes. According to the results, the potassium chloride recovery obtained from raw ore roasted with CaCl₂ was 4.48% at 500 °C and 95.66% at 850 °C; After this temperature, the recovery decreased due to the vaporisation of potassium chloride. On the other hand, the potassium recovery from leaching the roasts obtained by roasting mechanically activated ore (through amorphization of minerals by excessive milling at different times) with CaCl₂ was higher than those

obtained from unmilled ore in each temperature: Considering the 120 min milled ore, the potassium recovery increased from 34.90% by roasting at 500°C to 93.74% at 750°C.

Keyword: KCl, K-Feldspar, Chlorination Roasting, Leaching, Mechanical Activation.



1. GİRİŞ

Potasyum klorür (KCl), dünya nüfusunu beslemek için gerekli tarımsal yüksek verimi sağlamak üzere potas gübre üretiminde kullanılmaktadır. Doğal potasyum klorür kaynakları sınırlı olduğu için yapay potasyum klorür elde edebilmek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Potasyum (K), en yaygın yedinci elementtir ve yer kabuğunda %2,59 oranında bulunmaktadır. Hem bitkilerin büyümesinde hem de insanoğlunun sağlığında ve gelişmesinde de oldukça önemli bir role sahiptir. Bütün canlılar için azot (N) ve fosfordan (P) sonra üçüncü sırada önemli bir yeri bulunmaktadır. Bu elementler bakımından fakir tarım arazilerinde yapay olarak üretilmiş gübre kullanılması zorunlu olmaktadır.

Dünya çapında doğal potasyum klorür kaynakları elverişsiz ve sınırlı bölgelere dağılmıştır. Dünyanın en büyük potas rezervleri Kanada'daki Saskatchewan bölgesinde bulunmaktadır. Doğal potasyum klorür şu yöntemlerle kazanılmaktadır:

- (1) potas içeren tabakaların geleneksel yeraltı madenciliği,
- (2) yüksek derişimli potaslı yeraltı suyu veya tuzlu göllerden toplanan tuzlu suyun yüzey havuzlarında güneşte evaporasyonu (buharlaştırılması),
- (3) derin yeraltı potas tabakalarının yerinde çözelti madenciliği ve ardından yüzey havuzlarında güneşte buharlaştırması.

Türkiye'nin tuz göllerinde potasyum derişiminin düşük olması ve iklim koşullarının uygun olmaması sebepleriyle potasyum minerallerinin kazanımı söz konusu olmamaktadır. Öte yandan, Türkiye, dünya feldispat üretiminde bir numaralı üretici ve ihracatçı ülke konumundadır. Feldispatın kullanım alanlarının başında seramik, cam, boya sanayi gibi sektörler gelmektedir.

Her ne kadar şu ana kadar ticari ölçekte bir tesis bilinmemekle birlikte, potasyum feldispatlardan (KAlSi_3O_8 , mikroklin, sanidin veya ortoklaz) yapay potasyum klorür üretimi hakkındaki çalışmalar genel olarak iki sınıfa ayrılabilir:

- (1) Potasyum feldispat cevherinin HCl , HNO_3 veya H_2SO_4 gibi asitlerle doğrudan liçi.

(2) Potasyum feldispat cevherinin CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl gibi bir klorür kaynağıyla birlikte kavrulduktan (klorürleyici kavurma) sonra suyla liçi.

Bu tezde ise, klorürleyici kavurma + su liçi yöntemi uygulanarak potasyum klorür üretimi amaçlanmış ve mekanik aktifleştirmenin klorürleyici kavurma sürecini, KCl oluşumu bakımından olumlu etkileyip etkilemediği incelenmiştir. Bu kapsamda sırasıyla aşağıdaki deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir:

- (1) Mekanik aktivasyon sağlamak üzere, potasyum feldispat cevherinin 15, 30, 60, 90 ve 120 dk sürelerde gezegensel hareketli bilyeli değirmende aşırı öğütülmesi,
- (2) Potasyum feldispat-potasyum klorür dönüşümünü sağlamak üzere, farklı sürelerde aşırı öğütülmüş potasyum feldispat cevherinin kalsiyum klorürle karıştırıp kamaralı fırında 500°C - 1000°C sıcaklık aralığında değişik sıcaklıklarda kavrulması,
- (3) Kavruklarda ortaya çıkmış bulunan potasyum klorürü kazanmak üzere, kavrukların saf suyla oda sıcaklığında liç edilmesi.

Literatürden elde edilen bilgilere göre, potasyum feldispat ve CaCl_2 arasında meydana gelen potasyum-kalsiyum yer değiştirme tepkimesinin 650°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda başladığı ve yaklaşık 900°C 'de tamamlandığı anlaşılmaktadır. Oysa bu tezde yapılan çalışmalar sırasında, aşırı öğütmeyle elde edilen mekanik aktivasyon etkisiyle 90 dk öğütülmüş cevher söz konusu edildiğinde 600°C 'de kavurmayla elde edilen ürünlerde dahi potasyum klorür oluştuğu gösterilmiştir. Deneysel çalışmaların daha ayrıntılı bulgularının sunulduğu bu tezde, aşırı öğütme işleminin, klorürleme kavurması sürecinde KCl oluşumunu daha düşük sıcaklıklarda sağlamak üzere cevheri mekanik olarak aktifleştirdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Tezde çalışma konusu olarak seçilen potasyum klorür üretimi, sadece Türkiye için değil, bütün dünya için oldukça büyük öneme sahiptir. Bu tezin, yerli kaynaklar kullanılarak gerçekleştirilecek potasyum klorür üretiminin koşullarını ve üretilen potasyum klorürün niteliğini ortaya çıkarmak yönünde yeni çalışmalara yol açması beklenmektedir.

2. TEMEL BİLGİLER VE KAVRAMLAR

2.1 Silvit

Silvit ya da silvin (KCl) adı, Leyden şehri, Hollanda'da bir fizikçi ve kimyager olan François Sylvius de le Boe'nin (1614-1672) adına atfedilmiş, Sylvius'un tuzu anlamına gelen Latince "sal Digestibus Sylvii" kelimesinden türemiştir (Anonim, 2021a). İlk olarak 1832'de İtalya'da Mt. Vesuvius dağındaki volkanik fümarollerin kabuklanmasında çok küçük kristaller şeklinde keşfedilmiştir. Şekil 2.1'de Silvit mineraline ait farklı görüntüler gösterilmiştir.



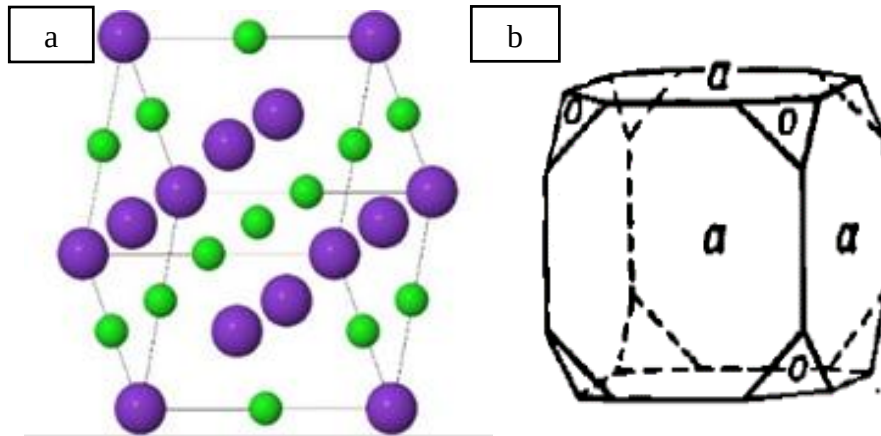
Şekil 2.1: Silvit mineraline ait farklı görüntüler, (a): Keskin oktahedrarlı kristaller, (b): Beyaz Silvitin üzerinde keskin mavi Halit küp, (c): Kırmızımsı Silvinit ve Halit, (d): Silvit ve turuncu Halit (Anonim, 2021b).

Silvit, mineralojik olarak, halit (NaCl), florit (CaF_2), kriyolit (Na_3AlF_6) atakamit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), sirargyrit (AgCl), karobbiit (KF), griceit (LiF), vilayümit (NaF) ve karnallit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) gibi flor, klor, brom ve/veya iyot içeren mineraller grubu olan halojenler grubundandır. Potasyumun ana kaynağı olup ticari olarak potas muriatı (MOP: muriate of potasyum klorür) ve potas sülfatı (SOP) olarak adlandırılmaktadır (Yager, 2016).

Silvit, halitten daha nadirdir ve daha acı tadıyla ayırdedilebilir. Beyaz veya grimsi renklerde, camsı kübik kristaller halinde evaporit yataklarında halit ve jipsle yığın şeklinde bulunabilmektedir. Evaporitleşme sırasında halitin çökmesinden sonra ana çözeltide kalır. Silvinit ile halit evaporit tortularının temel bileşenleridir.

Karnallit ortorombik yapıyla kristalleşir, dilinimi yoktur. Renksiz veya beyaz ile soluk kırmızımsı rengiyle, halit ve silvit ile birlikte oluşup evaporit tortuları ve tuz yataklarının temel bir diğer mineralidir. Silviti halitten yalnızca kristal morfolojisiyle ayırt etmek zordur. Silvitin önemli ölçüde daha düşük kırılma indeksi özelliğine bağlı olarak iki mineral arasında bir ayırım yapılabilmektedir (Schwab, 2003). Potasyum, menekşe alevi verir ancak sodyum oranına göre sarı alev ortaya çıkar. Sodyumun sarı alevi, mavi bir filtre aracılığıyla filtrelenebilir (Palache ve diğ, 1944).

İzometrik, hegzagonal kristal biçimine sahiptir. Şekil 2.2 (a)'da kübik şekli ve (b)'de ise oktahedral verilmiş, sıklıkla kombinasyon halindedir. Genellikle kübik dilinim gösteren granüler kristal kütleler, masif, kompakt, tanesal ve sütunsal yapılarda gözlenmektedir.

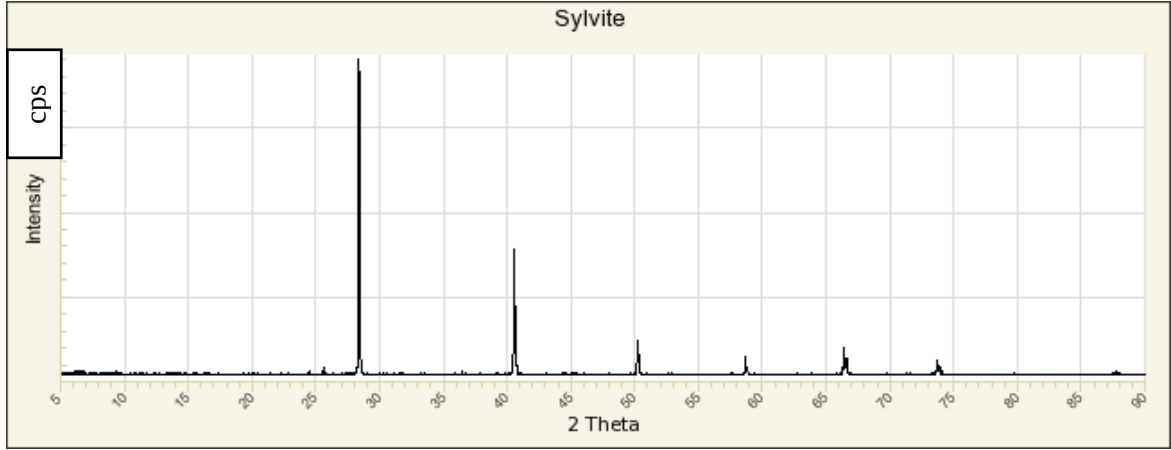


Şekil 2.2: Silvitin kristalografik şekilleri.

Çizelge 2.1: Silvitin tanımlayıcı mineralojik özellikleri (Anonim, 2021c; Anonim, 2021ç).

Silvit		
Grup		Evaporitler (halojenler)
Kimyasal Bileşimi		Tipik olarak neredeyse saf KCl; %52,4 K ve %47,6 Cl (Halit içebilir)
	Sertlik (Mohs)	2-2,5
Fiziksel Özellikleri	Dilininim	{001} mükemmel
	Renk	Renksiz veya beyaz, gri, mavimsi, hematit enklüzyonunun nedeniyle sıkça sarımsı ile kırmızımsı, nadiren mavi veya mor
	Yoğunluk	1,993 g/cm ³ (ölçülen) 1,987 g/cm ³ (hesaplanan)
	Parlaklık	Camsı parlaklıkta ve yağlı
	Şeffaflık	Saf olunca şeffaf, yarı şeffaf
	Tat	Tuzlu tat, halitten daha acı
	Dayanım	Kırılgan
	Kırılma	Konkoidal kırıklar
Ayrıcı Özellikleri		Halite çok benzer, tadı daha keskin ve acıdır
Bulunuşu		Halit mineraliyle aynı ortamda, evaporasyon ile oluşur. Sudaki çözünürlüğü halite göre daha fazla olduğu için daha az bulunmaktadır. Tuzlu göllerin kıyı şeritleri ve kuru göller gibi evaporit yatakları, tortul tuz yatakları, kömür ve volkanik fumaroller
Birlik mineralleri		Halit, jips, karnalit, kainit, kieserit, hematit, polihalit ve anhidrit
Suda çözünürlük		Suda kolaylıkla çözünür %21,74 (0 °C) %25,39 (20 °C) %36,05 (100 °C)

RRUFF XRD veri tabanında silvitin tipik XRD deseninde (Şekil 2.3) silvit piklerinin kırınım açıları ve kırınım şiddetleri ($2\theta^\circ$ (I/I₀)) sırasıyla, 28,38 (100); 40,55 (63,49); 50,22 (19,50); 58,67 (8,08); 66,42 (20,12); 73,74 (13,71); 87,69 (3,69) olarak verilmektedir (Anonim, 2021d).



Şekil 2.3: Silvitin tipik XRD deseni (Anonim, 2021d).

Evaporit yataklarının mineralojisi karmaşık olup yaklaşık 100 mineral türü bulunmaktadır. Bununla birlikte işletme ve rezerv açısından yalnızca 12 mineral türü bildirilmektedir. Bunlar;

- (1) Karbonat mineralleri: kalsit (CaCO_3), aragonit (CaCO_3), manyezit (MgCO_3) ve dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.
- (2) Sülfat mineralleri: anhidrit (CaSO_4), jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kizerit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Langbeinit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$), Kainit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ve polihalit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- (3) Klorür mineralleri: halit (NaCl), silvit (KCl) ve karnalit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Jips ve anhidrit hariç bu mineraller yumuşak ve çözünürlükleri çok yüksek olduğu için yüzeyde nadiren görülebilir. Evaporitlerin dokusu her zaman kristaldır ve tane boyutları iri ile ince kristaller arasında değişebilir (Schwab, 2003).

2.1.1 Potasyum tuzları

Potaş, jeolojik ve hidrolojik süreçlerle oluşabilen ve suda bolca çözünebilen potasyum tuzları içeren bir kayadır. Silvit ve karnalit yeterli miktar açısından en değerli ve en yaygın doğal potas minerallerindendir (Warren, 2006; Garrett, 1996; Barker ve Gundiler 2008). Çizelge 2.2’de doğal olarak bol bulunan potas tuzları listelenmektedir.

Çizelge 2.2: Doğal olarak oluşan yaygın potas tuzları (Garrett, 1996; Barker, 2008).

Bileşik/Mineral	Formül	Potasyum oksit eşdeğeri, %
Potasyum oksit	K_2O	100
Silvit	KCl	63,09
Silvinit	$KCl-NaCl$	63,17
Langbeinit	$K_2SO_4-2MgSO_4$	22,70
Karnalit	$KMgCl_3-6H_2O$	16,95
Kainit	$MgSO_4-KCl-3H_2O$	18,92
Leonit	$K_2SO_4-MgSO_4-4H_2O$	25,69
Hanksit	$Na_2K(SO_4)_9(CO_3)_2Cl$	3,00
Polihalit	$K_2SO_4-MgSO_4-2CaSO_4-2H_2O$	15,62

Doğal potasyum evaporitleri, deniz ve bazı kıta sularında buharlaşma yoluyla daha yüksek derişimlere ulaşarak yüzeyde veya sığ yüzeyde çökelmektedir. Ancak doğal potas evaporitleri sınırlı olduğu için potasyum içeren feldispatlardan ya da diğer potaslı minerallerden doğrudan asitlerle liç veya klorlayıcı bir maddeyle kavurma sonucu oluşan potasyum klorürün suyla liçi gibi metalürjik işlemlerle yapay potasyum klorür ya da potasyumlu gübre üretimi çalışmaları da bulunmaktadır. Yapay potasyum klorür üretiminde çok kullanılan yüksek potasyum tenörlü silikat mineralleri Çizelge 2.3’te verilmiştir.

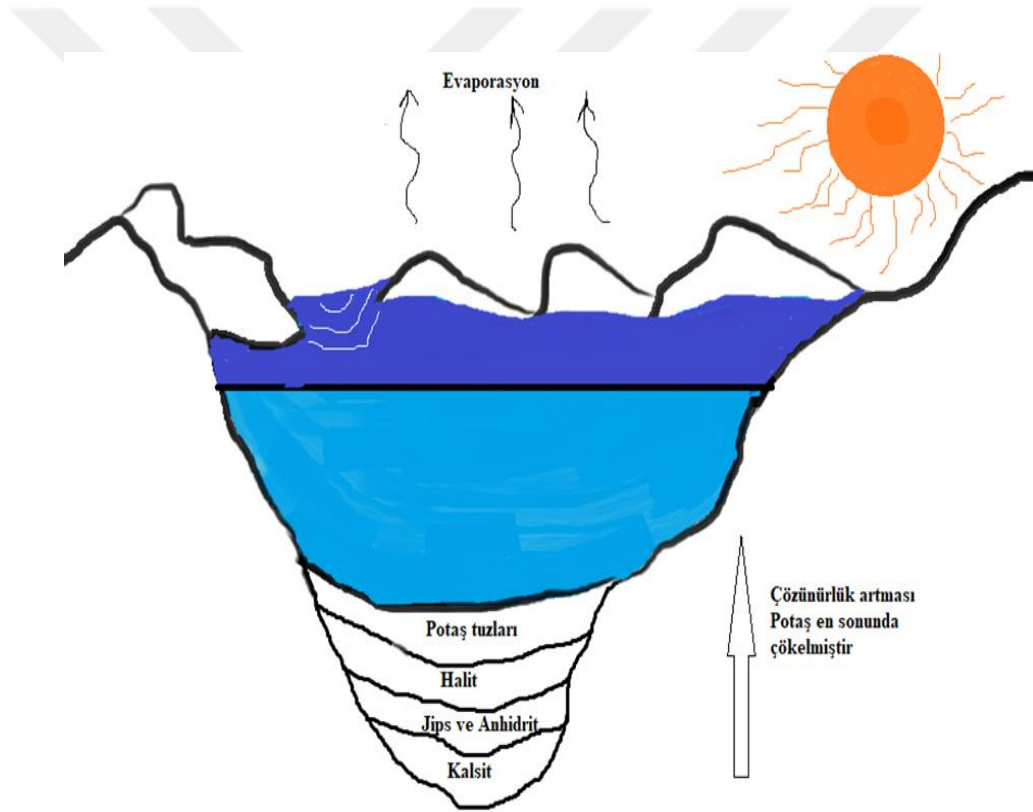
Çizelge 2.3: Bol potasyum içeren silikat mineralleri (Barker ve diğ, 2008).

Mineral	Aile	Formül	K, %	K_2O eşdeğeri, %
K-fs	Feldispat	$KAlSi_3O_8$	14,0	16,9
Lösit	Feldspatoid	$KAlSi_2O_6$	17,9	21,6
Nefelin	Feldspatoid	$Na_3KAl_4Si_4O_{16}$	13,0	15,7
Kalsilit	Feldspatoid	$KAlSiO_4$	24,7	29,8
Muskovit	Mika	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$	9,0	10,9
Biyotit	Mika	$K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	7,6	9,2
Flogopit	Mika	$KMg_3AlSi_3O_{10}(F,OH)_2$	9,4	11,3

2.1.2 Silvit Oluşumu

Potasın son derece yüksek çözünürlüğü, onu yalnızca son derece kısıtlı ve karasal ortamlarda biriktirebilmektedir. Dünya çapında silvitin çoğu, evaporit yataklarında bulunmaktadır. Silvit, tuz göllerinde diğer halit mineralleriyle (evaporitler) aynı havuzda birlikte bulunur ama diğer evaporitlerden en çok çözünen özelliğine sahip olduğu için çok kuru tuzlu su ortamlarında en son mineral olarak çökelmiştir.

Şekil 2.4'te görüldüğü gibi evaporit minerallerin çökeltme sırası okla gösterilmiştir. Kapalı veya sınırlı bir havza içerisinde kapalı kalmış bir denizden kaynaklanan tuzlu su ortamından oluşumunun kavramsal modeline göre ilk oluşan kalsit iken potasyum tuzları en son çökelmiştir. Silvit genellikle halit ile iç içe kristalleşerek büyümüştür (Garrett, 1996).



Şekil 2.4: Kapalı bir havzada evaporitlerin çökeltme dizisine ait kavramsal bir model.

2.1.3 Türkiye ve Dünyada silvit yatakları

Türkiye'de günümüze kadar belirlenmiş potas bir yatağı yoktur. Ancak Türkiye'deki kalın tuz yataklarında potas tuzları bulunabilmektedir. Bu bağlamda Tuz Gölü havzasında, Adana-İskenderun havzasında, Sivas-Celalli, Erzincan-Çayırılı, Siirt-Kozluk ve Çankırı yöresindeki

tuz yataklarının potansiyel potas içeriklerinin elektrik-jeofizik yöntemlerle veya başka yöntemlerle keşfiyle ilgili yeni araştırmalara gerek duyulmaktadır (Akbulut, 2009).

Silvit çökmesinin koşullarını anlamak için Ölü Deniz ve Saskatchewan'daki silvit yatakları aşağıda incelenmiştir;

1. Ölü Deniz suyundaki K konsantrasyonu, Tuz Gölü'nden yaklaşık 6,5 kat daha fazla, Mg yaklaşık 13 katı ve Ca 20 katı civarında daha fazladır. KCl çökelişi, Ölü Deniz'de yalnızca doğal buharlaşma sonucu kristalleşyle gerçekleşmektedir. Ölü Deniz'in her iki yakasında silvitin işletme süreci 1930'da başlamıştır.

Ölü Deniz'deki yüksek mineral konsantrasyonunun sayesinde suyunun yoğunluğunu artırır, suyun yoğunluğu ise konsantrasyon, sıcaklık ve suyun derinliğine bağlıdır.

Ölü Deniz'in suyun yoğunluğu 1,3-1,4 g/cm³ iken Atlantik Okyanusu suyunun yoğunluğu 1,023-1,030 g/cm³'dir ve bu fark Ölü Deniz'deki kaldırma kuvvetinin yüksekliğinin sebebidir. Ölü Deniz bölgesinde hava sıcaklığı yazın 29-39 °C'ye ulaşır ve bazı yıllarda 40 °C'yi geçer. Böylece, su yoğun bir buharlaşma sürecinin etkisinde kalır, atmosferik basınç 800-810 mm Hg'dir ve atmosferindeki oksijen konsantrasyonu Atlantik Okyanusu'ndan % 15 daha fazladır (Al-Harashsheh ve Al-Itawi, 2005).

Çizelge 2.4: Bazı göl ve denizlerde iyonların karşılaştırılması (Al-Harashsheh, 2005).

	Tuz Gölü	Ölü Deniz	Kara deniz	Deniz Suyu	Searles G.
K ⁺ g/l	1,2	7,96	0,40	0,35	26 ppm
Na ⁺ g/l	112,5	39,160	5,110	11	110 ppm
Ca ²⁺ (g/l)	0,84	17,130	0,250	0,4	16 ppm
Mg ²⁺ (g/l)	3,4	45,350	0,650	1,3	-
Cl ⁻	180	22,750	9,630	19	19 ppm

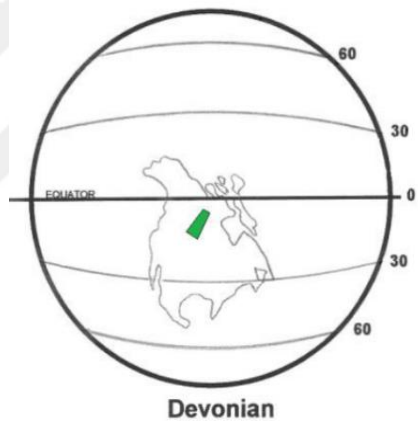
2. Saskatchewan silvit yataklarını incelendiğinde; 380 milyon yıl önce Saskatchewan'ın yeri yaklaşık tropikal bir iklim şartların altında mercan resiflerinin oluşmasının yanı sıra ekvatorun güneyinde yerleşip (Şekil 2.5), Arktik'ten Meksika Körfezi'ne kadar geniş bir tuzlu su denizle kapalıydı. Elk Point Denizi'nin batı ve kuzeyinde meydana gelen mercan resifleri ve doğuya doğru giderek yüksek bir arazi nedeniyle denize su akışı ve özellikle denizin derin kısımlarına çok az veya hiç akışla girmeden kısıtlanmıştır (Saskatchewan'ın güney kısmı). Saskatchewan'ın potas yatakları, deniz suyunun normal sirkülasyonuna

dönünceye kadar 2 milyon yıldan fazla bir sürede oluşmuştur. Bu bölgede potasın çeşitli potasyum tuzlarından en önemlisi silvit mineralidir. Saskatchewan'ın potası üretiminde, derin yer altı yataklarında (genellikle 1000 m) geleneksel ve çözelti madenciliği tekniklerini kullanılmaktadır.

Dünyadaki en büyük potaş çözelti madenciliği ocağı Saskatchewan'da olup bu teknikle potas yeraltının derinlerinde çözülür ve çözeltideki potas kazanılmak üzere yüzeye pomplanır.

Bununla birlikte yer üstünde silvinit cevherinden de potası üretmek mümkündür.

Potaş elde edildikten sonra bir değirmende öğütülerek tuzlu kil atıklarından ayrılmıştır (Schultz ve diğ, 2008). 2010 yılında Saskatchewan'da 10 tane potas maden ocağı vardı; bunlardan ikisi çözelti madenciliği ve kalan 8 tanesi madencilik makineleri kullanılan geleneksel yeraltı ocağıdır (Anonim, 2021e).



Şekil 2.5: Devonian çağında Saskatchewan'ın silvit yataklarının konumu (Storer, 1989).

Potasyum suda kolayca ve çabuk çözündüğünden dolayı, bir ortamda oluşan potasyum tuzları yeniden çözeltiye geçerek yatakları kaybolabilir veya kalan yatağın üstü kolayca tortullar ile hızlıca kaplanabilir. Potasyum yatakları suda çözünmeden ancak bu şekilde korunabilmektedir.

Silvitin dünyadaki ana yatakları şu şekilde dağılmaktadır (Anonim, 2021c; Anonim, 2021ç):

İtalya: Vesuvius ve Campani

Avusturya: Hallein ve Salzburg

İngiltere: Boulby maden ocağı, Aislaby, Whitby, Loftus ve Yorkshire bölgeleri,

İspanya: Muntanya de Sal (Tuz Dağı), Cardona, Katalonya,

Almanya: Magdeburg, Saxony-Anhalt, Bernburg ve Aşağı Saksonya,

Ukrayna: Kalusz

Rusya: Verkhnekamsk yatakları, Solikamsk-Berezniki bölgesi ve Ural Dağları

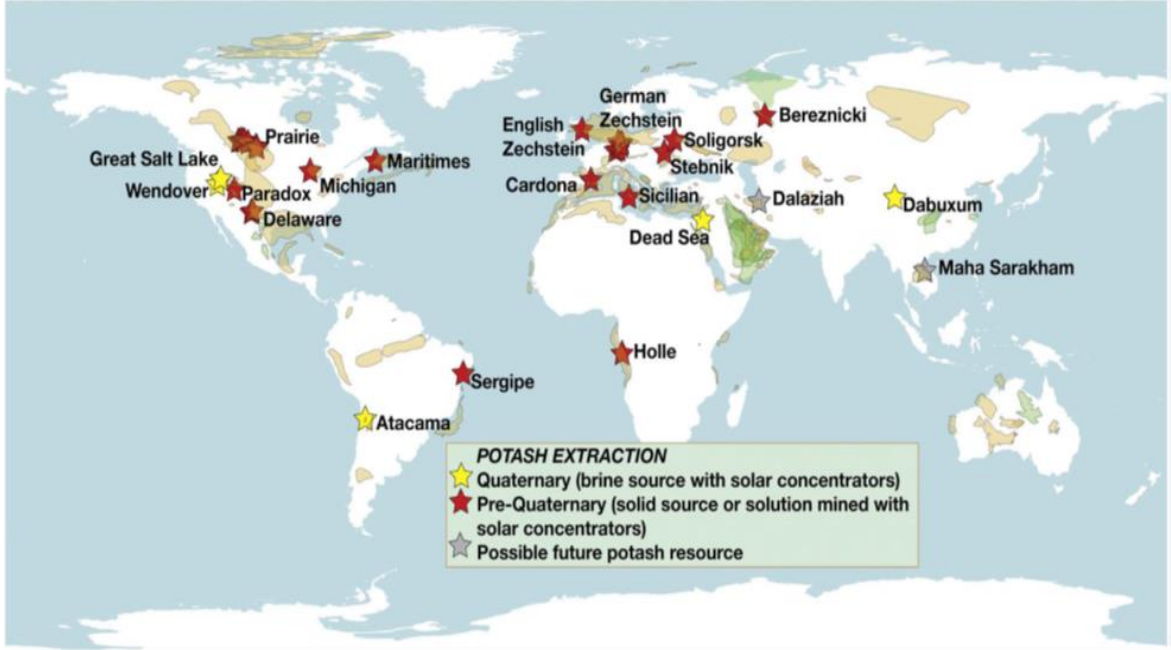
ABD: New Meksiko'un güneydoğunda Permian tuz havzasında masif tabakalı yataklar, Carlsbad'daki potas ilçesinde, Utah bölgesinde ve Teksas'ın batısında masif tabakalı tortular.

Ancak dünyanın en büyük silvitin kaynağı Kanada, Saskatchewan (özellikle Esterhazy ve Rocanville), Smoky Hills, Peace River bölgesi ve Alberta'da bulunmaktadır. Saskatchewan'daki muazzam yataklar olduğu için Saskatchewan'ın resmi mineralidir, bir Devoniyen deniz buharlaşması yoluyla oluşmuştur. Ayrıca dünya çapında birçok küçük rezervli evaporit yatakları da bulunur (Anonim, 2021a).

Şekil 2.6'da görülebileceği üzere Dünyada bilinen rezervler, büyüklüğüne göre sırasıyla Kanada, Çin ve Rusya'dadır (Jasinski, 2018). Potasyum işletmeleri ise Şekil 2.7'de gösterilmektedir (Warren, 2010).



Şekil 2.6: Dünyadaki başlıca doğal potasyum rezervlerinin coğrafi konumu (Jasinski, 2018).



Şekil 2.7: Dünya potasyum işletmesi: Kırmızı yıldızlar; Kuvaterner öncesi tabakalı veya halokinetik evaporit dizisinden potasyum çıkarılan işletmelerdir. Sarı yıldızlar; Kuvaterner'e ait potasyum kaynaklarını (göl tuzlu suları) kullanan işletmelerdir. Kahverengi ve yeşil gölgeli bölgeler sırasıyla eski deniz halit ve sülfat havzalarının konumlarını gösterir (Warren, 2010).

2.1.4 Potasyum tuzlarının ana üreticileri

Potasyum tuzlarının ana üreticileri Çizelge 2.5'te görüldüğü gibi Kanada, Rusya, Belarus, Çin ve Almanya'dır (Jasinski, 2018; Jena 2021). Türkiye'de ise potasyum tuzları içeren bir rezerv henüz belirtmemiştir. Potasyum tuzları ihtiyacı yurtdışından sağlanmaktadır.

Çizelge 2.5: 2017 ve 2018 potas üretimi (K_2O eşdeğeri olarak, milyon ton). (Jasinski, 2018; Jena 2021).

Ülke	Üretim		Rezerv
	2017	2018	
1. Kanada	12,2	12	1.000
2. Rusya	7,3	7,5	500
3. Belarus	7,1	7,1	750
4. Çin	5,51	5,5	360
5. Almanya	2,7	2,9	150
6. İsrail	2	2	270
7. Ürdün	1,39	1,4	270
8. Şili	1,1	1	150
9. İspanya	0,61	0,56	44
10. A.B.D.	0,48	0,50	210
11. Birleşik Krallık	0,25	0,19	40
12. Brezilya	0,29	0,3	24
13. Diğerleri	0,50	0,6	90
Toplam	41,4	42	3.858

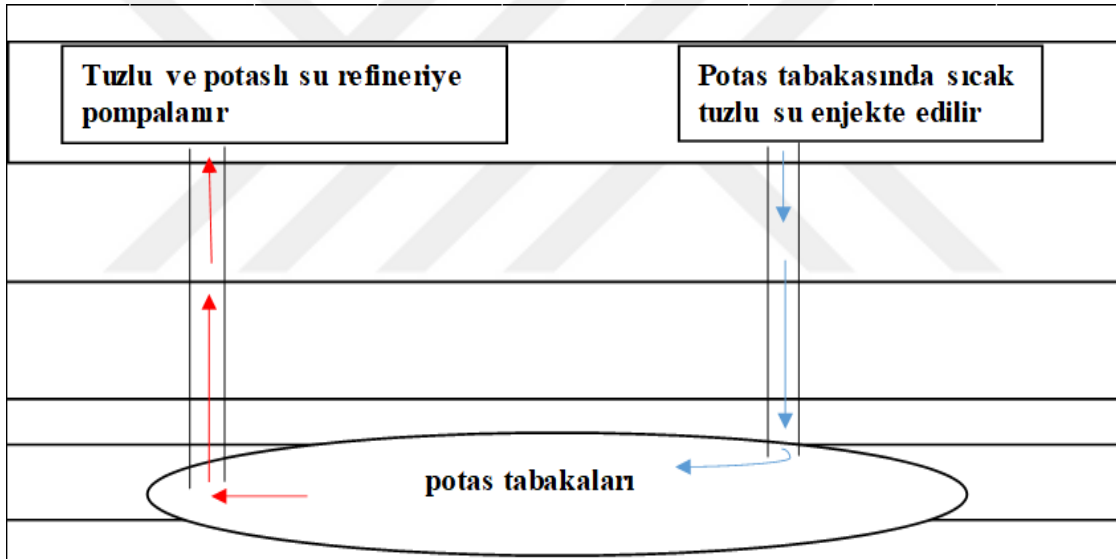
2.1.5 Potasyumun madencilik yöntemleri

Potasyum, çeşitli yer altı ve yüzey yöntemleri kullanılarak üretilebilmektedir. Bunlar;

- Potasyum içeren tabakaların geleneksel yer altı madenciliği yöntemi (Şekil 2.8),
- Yer altı suyu veya tuzlu göllerden kaynaklanan tuzlu su yüzey havuzlarına çekip güneş altında buharlaşması yöntemi,
- Yer altı potasyum tabakalarının yerinde çözelti madenciliği ve ardından yüzey havuzlarında güneş buharlaştırması yöntemi (Şekil 2.9).



Şekil 2.8: Geleneksel yeraltı madenciliği (Yager, 2016).



Şekil 2.9: Yer altı potasyum çözelti madenciliği.

2.1.6 Laboratuvarda yapay silvit üretimi

Potasyum klorür, günümüzde, doğal silvit yataklarından ucuz ve temiz yöntemlerle elde edebildiği için yapay olarak üretilmesi konusu çok önemli olmamıştır. KCl oluşturan tepkimeler aşağıda özetlenmektedir (Anonim, 2021f):

- Potasyum hidroksit, KOH, (veya diğer potasyum bazları) ile hidroklorik asit HCl tepkimeye sokularak üretilebilir (Eşitlik 1):



Bu kimyasal dönüşüm bir asit-baz nötralizasyon reaksiyonudur.

- Çok ekzotermik bir tepkimeyle potasyumun klor gazı varlığında yanmasıyla KCl üretilir (2):



2.1.7 Silvit kullanım alanları

1. Gübre üretimi (yaklaşık %90),
2. Alüminyum geri dönüşümünde,
3. Tekstil ağartması,
4. Cam imalatı,
5. Sabun üretimi,
6. Televizyon tüpleri,
7. Petrol sondaj sıvılarında,
8. Silvit, kuvars, florit ve halit ile birlikte spektroskopik prizmalar ve lens imalatı,
9. Metal kaplama,
10. Potasyum tamamlayıcılarından ana bileşeni, hipokalemi gibi düşük potasyum durumlarının tedavi etmesi veya önlemesini,
11. Potasyum (K^+ olarak) çok sayıda enzim ve koenzimlerin aktivasyonunda,
12. Fotosentez,
13. Protein oluşumu,
14. Nişasta oluşumu,
15. Bitkiler tarafından şeker transferinde,
16. İnsanda potasyum (K^+) sodyumla (Na^+) birlikte vücudun asit dengesinin kurulması,
17. Hücrelerin içindeki akıcılığın sağlanması,
18. Sinir sistemi ve düzenli kalp ritmi düzenlenmesi.

2.2 Feldispatlar

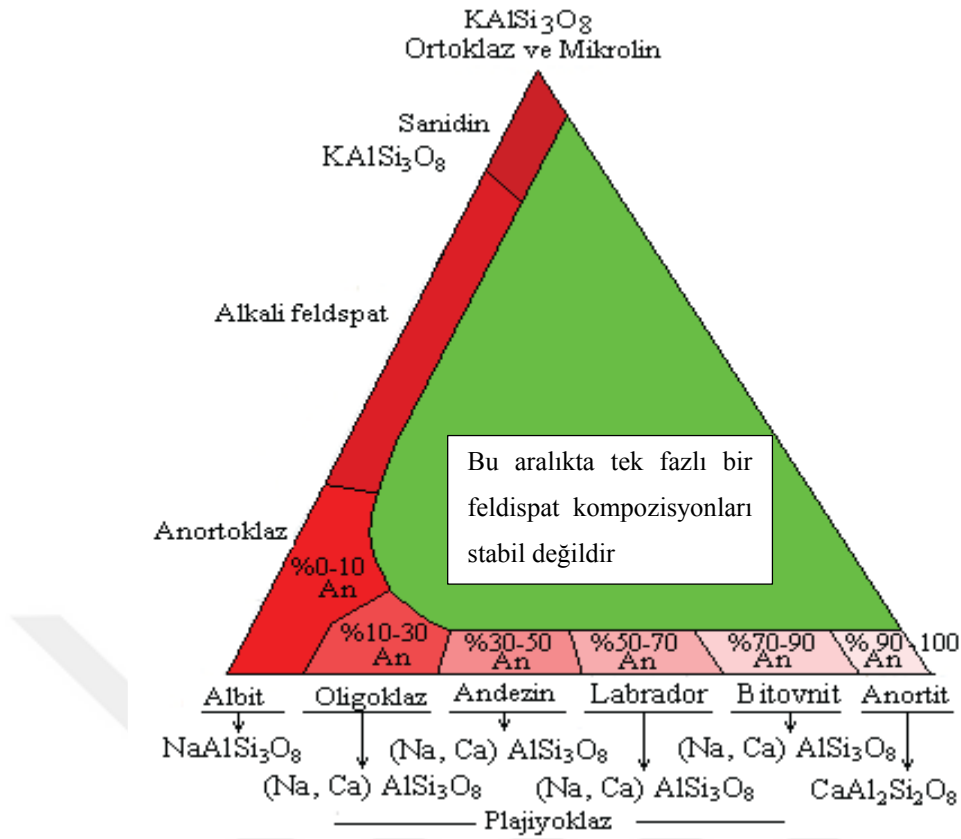
Feldispat mineralleri yer kabuğunun %60'nı oluşturmasıyla mineral grupların arasında en çok bulunan ve en önemlilerinden birini oluşturur (Bates ve Jackson, 1980). Feldispat grubundaki bütün minerallerin genelleştirilmiş kimyasal bileşimi $X(Al, Si)_4O_8$ biçimindedir.

Burada X, çok yaygın olarak potasyum, sodyum, kalsiyum veya nadiren baryum, rubidyum, stronsiyum ve demiri temsil etmektedir (Anonim, 2021g). Feldispat mineralleri monoklinik veya triklinik kristal sistemlerine ait olabilirler, ancak farklı sistemlerindeki kristallerin açıları ve kristalleşme eğilimleri bakımından birbirine çok benzemektedir. Bütün feldispat kristallerinin birbirleriyle 90° veya 90° 'ye yakın açı yapan iki yönde iyi bölünmeler gösterilmektedir. Sertlikleri yaklaşık 6 civarında ve özgül ağırlıkları 2,55 ile 2,75 arasında değişmektedir (Hurlbut, 1944). Feldispatlar; silikatlar grubuna dahildirler ve alümina-silikatlar olarak da tanımlanırlar. Başka bir deyişle feldispat; bir mineral grubunun genel bir adıdır (TMMOB, 2010).

Feldispat mineralleri arasında kristalografik yapı değişiklikleri vardır. Monoklinik yapılarda büyük çaplı katyon olan K^+ çok bulunurken triklinik yapılarda Na^+ daha çok bulunmaktadır. Feldispattaki K_2O değeri %10'dan büyük olunca K-feldispat veya potas feldispat, Na_2O oranı %7'den büyük olanlar ise Na-feldispat veya soda feldispat olarak tanımlanmaktadır.

Potasyum feldispatların ve sodyum feldispatların arasında katı çözelti oluşum alanları çok dar olup, K^+ yerini belirli ölçülerde ve bazı fiziksel şartlar altında Na^+ alabilir. Doğada mikroklin gibi K-feldispatlar çoğunlukla albit gibi Na-feldispatlarla birlikte anortit gibi Ca-feldispatlarla birlikte bulunmaktadır.

Aşağıdaki eşlik olan üçgen diyagramdaki (Şekil 2.10) feldispat grubunu oluşturan iki katı çözelti sistemini göstermektedir. Plajiyoklasların (Kalko-Sodik) feldispatları, saf albitin (sodyum feldispat $NaAlSi_3O_8$) ve saf anortit (kalsiyum feldispat $CaAl_2Si_2O_8$) uç üyeleri arasında katı çözelti serisi oluştururken alkali feldispatlar, saf albit ve potasyum sanidin ($KAlSi_3O_8$) arasında katı bir çözelti serisi de oluşturmaktadır.



Şekil 2.10: Feldispatların katı çözeltilerinin sınıflandırılması (TMMO, 2010).

2.2.1 Alkali feldispatlar

Alkali feldispatlar $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ve KAlSi_3O_8 arasında Na, K oranları ve kristallik yapısına göre albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), anortoklaz ($(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$), sanidin ($(\text{K}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$), ortoklaz (KAlSi_3O_8) ve mikroklin (KAlSi_3O_8) mineralleri içerirler (Şekil 2.11).

Albit ve sanidin, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ve KAlSi_3O_8 arasında katı bir çözelti serisi oluştururken anortoklaz $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ise aralarında ara pozisyonda yer alır. Genellikle Ortoklaz, mikroklin ve sanidin KAlSi_3O_8 'e çok yakın bileşimlere sahiptir. Bu üç KAlSi_3O_8 minerali polimorflar olduğu için yani aynı kimyasal bileşimlere ancak farklı kristal yapılarına sahiptirler. Sanidin monoklinik bir yapıya, ortoklaz monoklinik polimorf ama daha düşük sıcaklıklarda kararlıdır, mikroklin ise triklinik ve kararlı kalması için daha düşük sıcaklığa ihtiyacı duyulmuştur. Sanidin yüksek sıcaklık, ortoklaz orta sıcaklık ve mikroklin en düşük sıcaklıkta kararlıdır.



Şekil 2.11: Potasyum feldispat minerallerine ait farklı resimler, (a) sanidin Anonim (2021ğ), (b) ortoklaz Anonim (2021h), ve (c) mikroklin (Anonim, 2021i).

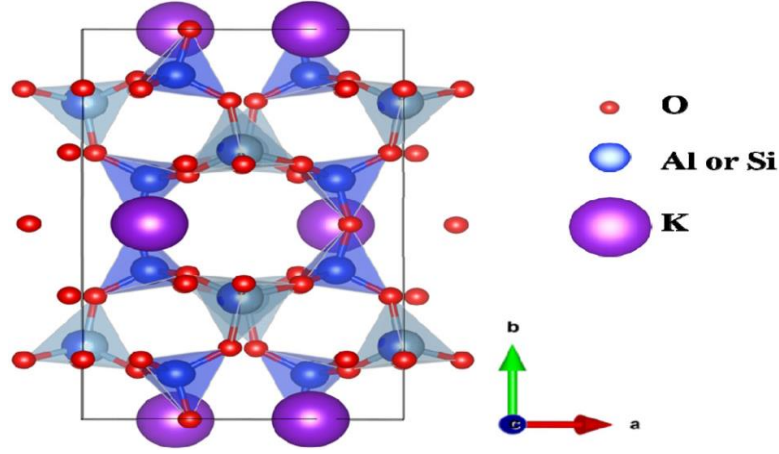
Bulunuşları: Magmatik kayalar, pegmatitler, granitler, siyenitler, riyolitler ve trakitlerin; birçok metamorfik kayaların, gnayslar ve şistlerin; bazı cevher oluşumlarının; arkozik sedimanter kayaların yaygın olarak bulunan minerallerindendir. Sanidin, yüksek sıcaklıkta oluşarak, trakit ve riyolit gibi volkanik kayalarda fenokristaller halinde bulunur. Ortoklaz, magmatik ve metamorfik kayaların yaygın olarak içerdiği potasyum feldispat mineralidir. Mikroklin, düşük sıcaklıkta oluşur ve granitlerde, pegmatitik granitlerde, hidrotermal damarlarda, şist ve gnayslarda bulunur. Sedimanter kayalar içinde detritik taneler halinde de rastlanabilir (Anonim, 2021ı).

2.2.2 Mikroklin

Triklitik, pinakoid, aksenel uzunluklar ve açılar ortoklazlarından sadece hafifçe farklıdır. Mikroklin kristalleri ikizlenebilir. Karlsbad ikizleri yaygındır, ama Baveno ve Manebach ikizleri nadirdir. Mikroklin mineralojik özellikleri Çizelge 2.6’da, kristal yapısı ise Şekil 2.12’de verilmiştir (Anonim,2021j; Anonim, 2021k).

Çizelge 2.6: Mikroklinin tanımlayıcı mineralojik özellikleri (Anonim, 2021i).

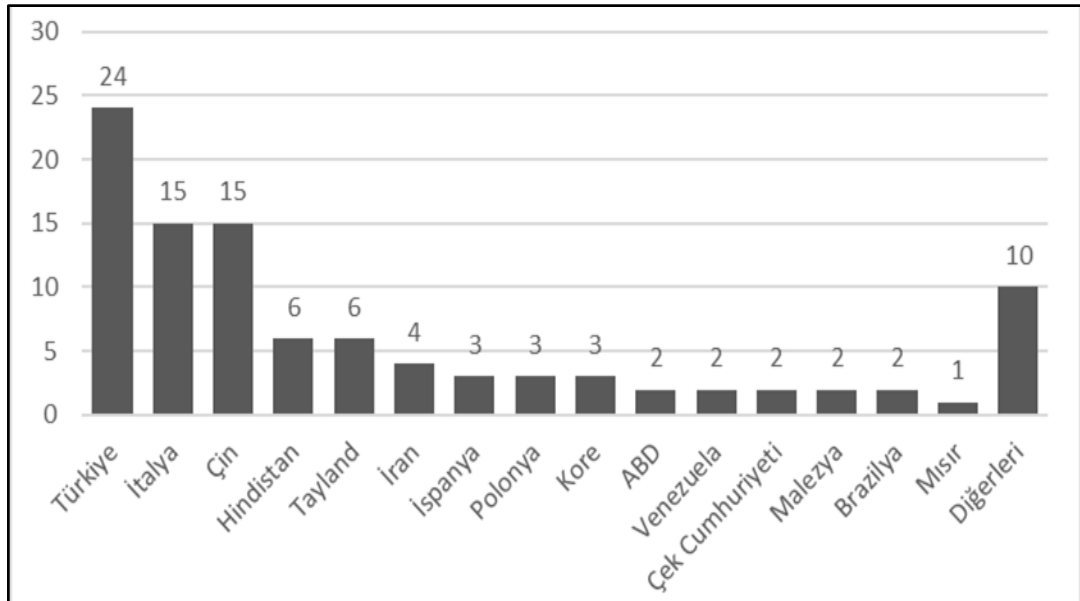
Renkleri	Beyaz, gri, grimsi sarı, sarımsı, mavimsi yeşil ve yeşil
Çizgi rengi	Beyaz
Klivaj (dilini)	[001]’da mükemmel ve [010]’da iyi
Şeffaflık	Şeffaf veya yarı şeffaf
Bölünme	{100} {110} {110} {201}’de
Yoğunluk	2,54 – 2,57 g/cm ³ (ölçülen) ve 2,56 g/cm ³ (hesaplanan)
Özgöl Ağırlık	2,54- 2,57
Kristal Sistemi:	Triklitik
Parlaklık	Camsı
Kırılma	Düzensiz
Kırılma	Kırılma
Mohs sertlik	6-6,5



Şekil 2.12: Mikroklinin kristal yapısı: Kırmızı küreler oksijen atomlarını temsil eder, mavi küreler $[\text{SiO}_4]^{4-}$ veya $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetrahedraldeki silikon ve alüminyum atomlarını temsil eder. Tetrahedral boşluktaki mor küreler ise yükü dengeleyen potasyum katyonlarıdır (Anonim, 2021).

2.3 Türkiye’de Feldispat Yatakları

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü’nün verilerine göre Türkiye 2017 yılı 6.439.995 ton (dünya üretiminden %24) ve 178.900.860 dolar değerinde feldispat cevheri ihracatı gerçekleştirmiştir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13: 2017 yılında dünya feldispat üretimi (Y/T), (Tanner, 2018).

Türkiye’de feldispat grubu en önemli madenlerden biridir. En yaygın olarak bilinen feldispat minerali sodyum feldispat olan albittir. Dünya feldispat üretiminin yaklaşık %20’sine sahip olan ülkemizde özellikle Güney Ege ve Batı Akdeniz Bölgesinde albit rezervleri oldukça yaygındır Potasyum feldispatların alkali oranı sodyum feldispatlardan daha yüksek olduğu için tercih edilir ancak rezervleri sodyum feldispatlar kadar yaygın olmadığı için fiyatları daha yüksektir. Bu sebeple sodyum feldispatlar kadar yaygın kullanılmazlar (Serdengeçti, 2018).

2.3.1 Türkiye’deki potasyum feldispat

Türkiye’deki en önemli potasyum feldispat oluşumlarının jeolojisi ve dağıtımı Şekil 2.14’te verilmektedir. Potasyum feldispat yatakları ve zuhurları kısaca; Güneyde Gökbel Dağı (Çine-Aydın) kenarlarından başlayıp, kuzeyde Dağardı (Simav- Kütahya)’ya kadar uzanan bir sahanın değişik dayklarında ve kesimlerinde; Menderes Masifi içerisinde bulunan gnays ve az da olsa mikaşistler içinde gözlenmektedir. Çoğunlukla ocaklar apilit veya pegmatit dayklarında açılmıştır. Ayrıca granit gibi magmatik ve gnays gibi metamorfik kayaları kesen potasyum feldispat dayklarında açılan ocaklarda bulunmaktadır (Hızal, 1997). Ancak bütün ocaklarda saf ortoklaz bulunmamakta, genel olarak mikroklin, sanidin, muskovit, biotit, kuvars, turmalin mineralleri ile birlikte bulunmakta ve sodyum feldispat da içermektedir (Tezcan, 1994).



Şekil 2.14: Türkiye’deki en önemli K-fs oluşumlarının coğrafi konumları (Anonim, 2021m).

2.3.2 Feldispatların tüketim alanları

Feldispat mineralleri, kendine özgü niteliklere sahip olması ve dünya çapında çok yaygın olarak bulunmasının sayesinde pek çok sanayi sektöründe kullanılmaktadır (TMMOB, 2010). Bunlar;

1. Seramik endüstrisi:
Seramik üretiminde kullanılan alkali eriticiler (flakslar), seramik karışımını pişirildiğinde sıvı oluşumunu sağlama ve sıcaklığın azalması için ilave edilmektedir. Bu şekilde killer, feldispat ve kuvarstan teşekkül edilen tipik seramik reçetesinde feldispat yumuşayarak camsı faza dönüşmektedir.
2. Cam endüstrisi:
Cam endüstrisi, seramik sanayisinden ikinci derecede en önemli feldispat ve nefelinli siyenit tüketicisidir. Cam reçetesindeki feldispat minerallerinin esas kullanımı alümina kaynağı olarak bulunur. Bununla beraber feldispat alkalilerin sayesinde erime sıcaklığını düşerek flaks fonksiyonu olarak davranıp alümina ise duyarlılık temin eder, bükülme ve termal şoklara karşı direnç kazandırmaktadır.
3. Kaynak elektrotu üretimi:
Eritici özelliklerine sahip olması, elektrot kaplama malzemesi yapımında çok uygun bir madde olma özelliği sağlamaktadır.
4. Boya sanayi:
Feldispat mineralleri, barit ve kalsiyum karbonat gibi boya dolguları ve ekstenderleri karşısında daha geniş bir şekilde alternatif olarak kullanılmaktadır. Özellikle dış taraflarda, anti-korozif boyaları, sıva, plaster ve aside dayanıklı maddelerde kalsiyum karbonat yerine kullanılmaktadır. Dış etkenlere karşı renk stabilitesinin korumasında rol oynamaktadır.
5. Plastik imalatı:
Feldispat mineralleri, elektriksel özellikleri geliştirmesi, sert silikat hem aşınma direncini hem de bozulma karşısına duyarlılığını arttırmasının amacıyla ilave edilmektedir.
6. Potas gübresi üretimi:
Potasyum gübreleri ticari olarak potasyum klorür, potas muriatı (MOP) ve potas sülfatı (SOP) olarak adlandırılmaktadır (Yager, 2016).

2.4 Feldispatlardan Yapay Silvit Üretiminin Temelleri

Alkali feldispatlar, sodyumlu ve potasyumlu feldispatın katı çözeltileridir. Feldispat, birbirine bağlı O, Al ve Si atomlarının üç boyutlu bir dörtyüzlü ağından oluşur, burada her bir Al atomu, dört dörtyüzlü olarak düzenlenmiş oksijen atomuna bağlıdır (Şekil 2.15).

Minerallerin elektriksel nötrlüğü sağlamak için kristal ağı içinde K^+ , Na^+ , Ca^{2+} vb katyonlar gibi bir pozitif yüklü iyonlar bulunur (Vitz, 2019; Skorina ve Allanore, 2015). Mikroklin, ortoklaz ve diğer potasyum feldispattaki elektron eksikliği K^+ katyonu ile doldurulurken aynı sistemde albit ve anortit kristallerinin elektriksel nötrlüğü sırasıyla Na^+ ve Ca^{2+} ile sağlanmaktadır. Muhtemelen bu nedenle, inorganik asitlerin reaksiyonu yardımıyla potasyumun feldispattan çözünürlüğü düşüktür (Rao, 1998; Kumanan, 2016). Buna göre, kristal ağından K atomunu serbest bırakmak için feldispatın kristal yapısının kırılması gerekir. Ortamda Ca^{2+} veya Na^+ iyonlarının bulunması, izomorfik yer değiştirme yoluyla üç boyutlu feldispat ağından potasyumun serbest bırakılmasını kolaylaştırabileceği, ancak bu yer değiştirme reaksiyonunun yalnızca 750 °C üstündeki yüksek sıcaklıkta kolaylaştığı belirtilmiştir (Jena ve diğ, 2016). Bu amaçla, alkali ve toprak alkali metal iyonlarıyla kavurma yöntemleri tercih edilir. Yer değiştirme sonucunda oluşan potasyum klorürün çözünmesini sağlamak üzere NaCl, CaCl₂ ve MgCl₂ gibi klorürlü tuzlar yüksek sıcaklıkta potasyum feldispat ile reaksiyona girebilir (Nayak ve diğ, 1997). Öte yandan, IA ve IIA gruplarındaki LiCl, SrCl₂, BaCl₂ ve RaCl₂ tuzları çok pahalı, radyoaktif ve çevre açısından tehlikeli durumdadır.

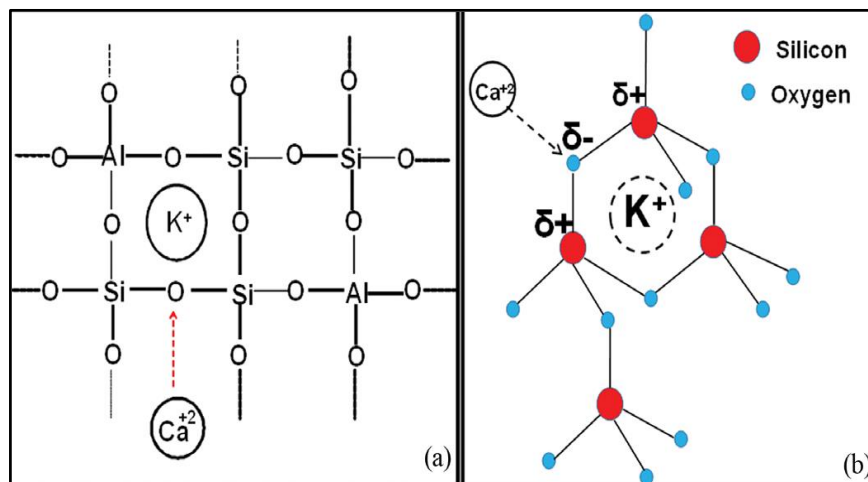
Yukarıda yer değiştirme olarak söz edilen tepkime klorürleme kavurması olarak da dile getirilir. Bu yer değiştirmesi tepkimesiyle silvit oluşumu söz konudur ve kavurma sürecinde CaCl₂ kullandığında maksimum potas kazanımı olduğu rapor edilmiştir (Jena ve diğ, 2016). Kavurma işlemi sırasında feldispat mineralleri ile CaCl₂ arasında meydana gelen kimyasal tepkime sonucunda silvit, anortit, halit ve kuvars oluşmaktadır (Eşitlik 3) (Heping ve diğ, 2003; Jena ve diğ, 2019):



K^+ ve Ca^{2+} iyonlarının birbirleriyle izoelektronik olmasından dolayı kristal matris içinde K^+ ve Ca^{2+} arasında karşılıklı iyon değişimi mümkün olabilir, ama Na^+ iyonu için uygun olmayabilir. Nispeten daha büyük iyonik olan Ca^{2+} (yarıçapı 0,99Å) ile Na^+ (yarıçapı 0,95Å) karşılaştırıldığında kristal kafes içinde K^+ (yarıçapı 1,33Å) için daha iyi bir ikame olabilecekleri düşünülmektedir (Malik ve diğ, 2010). K-feldispatın kristal kafesinde bir yük

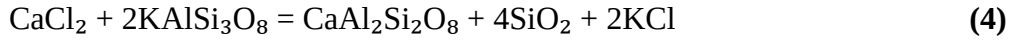
dengeleme iyonu ihtiyacı için ekstraksiyon işlemi sırasında her bir Ca^{2+} iyonun karşısında iki potasyum iyonu açığa çıkar. Aksi halde NaCl varlığında, feldispatın indirgeme nedeniyle suda çözünebilir sodyum silikat oluşarak çözeltinin viskozitesini artırabilir ve bunun için CaCl_2 kıyasla kristal yapısının ayrılmasına engelleyebilir. Bu nedenle, Ca^{2+} 'un daha yüksek değeri ve daha büyük iyonik yarıçapı, Na^+ iyonuna kıyasla daha üstün olmaktadır. Böylece NaCl'e göre CaCl_2 daha yüksek katyon değiştirebilir durumunda olmaktadır. Kavurma işlemi sırasında oluşabilecek klorürler KCl, NaCl, AlCl_3 ve SiCl_4 olabilmektedir. Cl ve X'in (burada X; K, Na, Al veya Si) arasındaki elektronegatiflik farklılığı KCl durumunda en yüksek iken KCl oluşum enerjisi diğerlerine göre en düşüktür. Bu nedenle KCl oluşumunun olasılığı daha mümkündür.

Şekil 2.15 (a)'da görüleceği gibi, bir feldispat yapısının iki boyutlu diyagramında silikanın (SiO_4) her dördüncü dört yüzlü biriminin merkezinde bir alüminyum iyonu bulunmaktadır. Köprü oluşturan oksijen atomu hafifçe negatif yüklü (elektronegatiflik değeri 3,5) ve bağlanmış silikon atomları ise hafif biçimde pozitif yüklüdür (elektronegatiflik değeri 1,7). Böylece, Ca^{2+} iyonları pozitif iki değerlikli doğası nedeniyle, Na^+ ile karşılaştırıldığında feldispatın kristal yüzeyine daha hızlı adsorbe edilebilir. Feldispatın oksijen atomu ile kalsiyum iyonunun kısmi bağlanmasının üzerinde bir köprü kurarak Si-O bağında bir gerginlik meydana getirir. Şekil 2.15 (b)'de, sonuç olarak, kristal yapısından K^+ iyonunu yer değiştirmesi için Ca^{2+} iyonlarının kafes merkezine yaklaşımı daha kolay hale gelir. Serbestleşen potasyum iyonu silvitin oluşumunu daha kararlı hale getirir.



Şekil 2.15: (a) Feldispat kristal matriksinde K^+ 'un konumu, (b) Feldispatın K^+ iyonunun değiştirilmesi sırasında Ca^{2+} iyonunun uygun yerleşimi (Jena ve diğ., 2019; Jena, 2021).

Kalsiyum kaynağı olarak CaCl_2 ile potasyumun kaynağı mikroklin arasındaki beklenen yer değiştirme reaksiyonunun termodinamik yaklaşımla irdelenmesi, sürecin verimliliği ve oluşabilirliği yönünden büyük önem taşınmaktadır. Literatürde termodinamik üzerine yapılmış çalışmalar oldukça az olup, sadece Yuan ve diğ (2015) tarafından muhtemel dönüşüm denklemi olarak aşağıda gösterilen Eşitlik 4’de özetlenen denge reaksiyonu önerilmektedir.



Robie ve diğ. (1978) tarafından yapılan çalışmada, tepkimedeki bileşiklerin/minerallerin 800 °C’deki Gibbs serbest enerji değerleri tepkimedeki sırayla aşağıdaki gibi verilmiştir:

Kalsiyum klorür: -686,437 kJ/mol,

Mikroklin: -3.358,39 kJ/mol,

Anortit: -3.624,39 kJ/mol,

Kuvars: -783,176 kJ/mol,

Silvit: -359,828 kJ/mol.

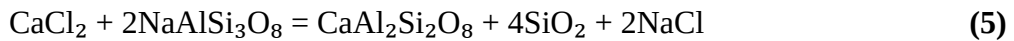
Bu değerler kullanılarak, tepkimenin gerçekleşebilirliğini göstermek için sürecin toplam serbest enerji değeri;

$\Delta G_0 = \Sigma \Delta G_0 \text{ ürünler} - \Sigma \Delta G_0 \text{ reaktantlar}$ formülü üzerinden,

$\Delta G_0 = -74,076 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.

Anlaşıldığı üzere, ΔG_0 değerine bağlı olarak, bu değerin 0’dan düşük olması reaksiyonun olasılığını belirtmektedir.

Robie ve diğ. (1978) tarafından aynı şekilde albit ve halitin 800 °C’deki Gibbs serbest enerjileri sırasıyla -3.332,33 kJ/mol ve -337,136 kJ/mol olarak alınmıştır. Toplam Gibbs serbest enerji değeri $\Delta G^\circ = -80,814 \text{ kJ/mol}$ bulunarak halit ve anortit oluşmasının da mümkün olduğu gösterilmektedir (Eşitlik 5).



2.5 Mekanik Aktivasyon

Mekanik aktivasyon, kimyasal yapı ve formül değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme kabiliyetinde artış sağlayan bir proses olarak tanımlanmıştır (Smékal, 1942). Buna göre, mekanik aktivasyon, metalurjik süreçlerde bir ön-işlem olarak uygulanmış gelmiştir. Mekanik aktivasyon işleminde bir malzemenin yapısında değişim veya kompozisyon ortaya çıkarsa, mekanokimyasal tepki olarak tanımlanmaktadır. Cevher hazırlama proseslerinde mekanik aktivasyon işlemleri amaçlarına göre tasarlanan öğütme değirmenlerinde gerçekleştirilir.

Cevher üzerinde uygulanan aşırı öğütmenin sayesinde üç farklı mekanizmasından bahsetmek mümkün olup bunlar;

- (1) Serbestleşme etkisi,
 - (2) Taneler üzerinde oluşacak olan pasifleştirici film tabakasının uzaklaştırılması, ve
 - (3) Mekanik aktivasyon
- olarak sıralanabilir (Göktaş, 2013; Celep ve diğ, 2008; Welham, 2002).

2.5.1 Mekanik aktivasyonun endüstriyel uygulamaları

Birçok avantajı olan mekanik aktivasyonun endüstriyel uygulamalarının bazıları aşağıda verilmektedir (Göktaş, 2018).

- Lurgi-Mitterberg Prosesi. Metprotech Prosesi.
- Activox Prosesi. Irigetment Prosesi.
- Sunshine Prosesi. Melt Prosesi.

Genellikle, mekanik aktivasyonun bazı avantajları ve etkileri şu şekilde söylenmektedir (Uysal, 2018);

- Parçalanma ve kırılma, taze yüzeylerin oluşumu, yüzey alanının artması vd (Boldyrev, 2004).
- Kristal yapısının düzensizleşmesi ve plastik deformasyon, noktasal, çizgisel, elektron kusurları ve amorflaşma gibi çeşitli kafes kusurlarının ortaya koyması.
- Malzeme aşınması ve cevher taneleri arasında geçişleri,
- Polimorfik minerallerde, α yapıdan β yapıya dönüşüm gibi faz geçişleri,
- 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.
- Foton, elektron ve kafes bileşenlerinin emisyonu,
- Bir katı hal dönüşüm reaksiyon sıcaklığını düşürmek,
- Çözünürlük miktarında ve hızında artış sağlamak,
- Suda çözünürlüğü daha fazla bileşiklerin hazırlanmasına elverişli olmak,
- Basit ve daha ucuz reaktör üretimi,
- Daha kısa tepkime süresi gerçekleştirilmesi ve sulu ortamlarda tepkime sıcaklığını düşürmek.

Bunun için mekanik aktivasyon, metalürjik veya pirometalürjik (özellikle önemli endüstriyel mineraller için) süreçlerde çekici bir yer almıştır. Mekanik aktivasyon işlemi ile tungsten karbür üretmek için CaWO_4 ve kokun karbotermik kavurma işlemi öncesinde birlikte öğütülmesinin karbotermik tepkime hızında belirgin artışlara yol açtığı bildirilmektedir (Welham, 2000, 2002). Bir diğer çalışmada ise mekanik aktivasyon işlemi sülfürlü minerallerin termal süreçlerinde, oksidasyon, bozulma ve süblimleşme sıcaklıklarını düşürdüğü görülmüştür (Baláz ve Ebert, 1991).

Çeşitli ve önemli endüstriyel minerallerin hidrometalürjik süreçlerinde mekanik aktivasyonun etkisini inceleyen çok sayıda çalışma bulunmaktadır; (Baláz, 2003; Welham, 2000; Welham, 2002; Pourghahramani ve Forssberg, 2007; Erdemoğlu, 2009a; Erdemoğlu ve diğ., 2009b; Erdemoğlu ve diğ., 2010; Taşkın ve diğ., 2005a; Taşkın ve diğ., 2005b, Taşkın, 2005; Arancie, 2014; Göktaş, 2017; Göktaş, 2018; Uysal ve diğ., 2019; Şener ve Erdemoğlu, 2014; Göktaş ve Erdemoğlu, 2014; Uysal ve Erdemoğlu 2018; Aydoğmuş ve Erdemoğlu, 2019).

2.6 Kavurma

Katı-Gaz tepkimelerinin olduğu bir süreçtir. Sıcaklık, yalnızca kısmi bir ergime veya yeniden kristallenme oluşturabilecek kadar yüksektir. Kavurma süreci aşağıdaki amaçlarla uygulanmaktadır (Erdemoğlu, 2021):

- a) Cevher veya konsantredeki metal bileşimini daha sonra uygulanacak piro, hidro ya da elektro yöntemine uygun bir kimyasal bileşiğe dönüştürmek,

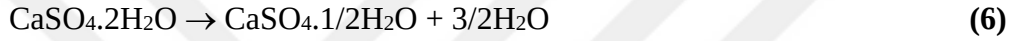
- b) İşlenecek metalik cevher – ya da metalik malzeme – içerisindeki bazı safsızlıkları uçurarak uzaklaştırmak,
- c) Cevher ya da konsantredeki metali, doğrudan gazlaştırma yolu ile redükleme ya da gaz bileşenlerine dönüştürme yoluyla gang kısmından seçimli olarak ayırmak,

Katı-Gaz fazlarının yoğun olduğu kavurma sürecinin en çok uygulanan bazı yöntemleri şunlardır:

2.6.1 Kalsinasyon kavurması

Cevher içerisindeki bazı minerallerin kimyasal olarak alterasyonu gerçekleşir, Kimyasal parçalanma temel tepkimedir (Erdemoğlu, 2021).

Bu tür kavurma, 200-250 °C sıcaklıklarda sülfatlı mineral alçı taşı jipse (Eşitlik 6),



800-1200 °C sıcaklıklarda karbonatlı minerallere (Eşitlik 7, 8, 9),



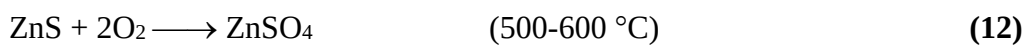
1200 °C seviyesindeki sıcaklıklarda oksit türe hidratlara (Eşitlik 10)



biçiminde uygulanmaktadır,

2.6.2 Oksitleyici kavurma

Daha çok sülfürlü cevher veya konsantredeki metal sülfürlerin oksitli bileşiklere dönüştürülmesi (oksitleme) ya da sülfat bileşiklerine dönüştürülmesi (sülfatlama) amacıyla uygulanmaktadır (Erdemoğlu, 2021) (Eşitlik 11, 12, 13).



Biçiminde sfaleritin iki değişik türde kavrulması ve



Piritin daha düşük sıcaklıklarda manyetik demir oksit üretmek üzere kavrulması örnek verilebilir.

2.6.3 Redükleyici kavurma

Manyetik özellik kazandırmak ve redüklemek amacıyla uygulanır (Erdemoğlu, 2021). Hematitin ya da yapay demir (III) oksitin kavrulması (Eşitlik 14),



tepkimesiyle gerçekleşir. Redükleyici kavurma örneğin, U_3O_8 (Pitçblend $\text{UO}_3.\text{U}_2\text{O}_5$) gibi uranyum minerallerinin UO_2 'ye dönüştürülmesi süreçleri sırasında uygulanmaktadır.



2.6.4 Klorlayıcı, florlayıcı ve karbonil kavurma

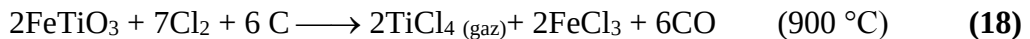
Metal oksit ve metal sülfürlerin klorürlere dönüştürülmesi amacıyla uygulanır (Erdemoğlu, 2021). Örneğin zirkonyum oksit, zirkonya (Eşitlik 16),



Titanyum oksit, rutil (Eşitlik 17),



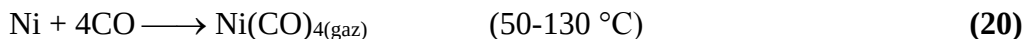
Ya da İlmenit (Eşitlik 18),



şeklinde klorür buharları halinde cevherlerinden uçuculaştırılmakta ve buhar, bir yoğunlaştırıcıda soğutulmak yoluyla elde geçirilmektedir. Metal oksitlerin florür bileşiklerine dönüştürülmesine örnek olarak (Eşitlik 19),



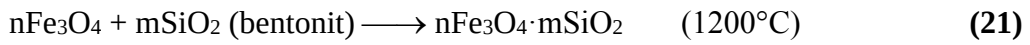
tepkimesi; metallerin karbon içeren bileşiklere dönüştürülmesine örnek olarak da nikel saflaştırmasında uygulanan ve çok zehirli nikel karbonilin üretildiği (Eşitlik 20);



tepkimesi örnek olarak verilebilir.

2.6.5 Sinterleyici kavurma

Sinterlemede de kavurma şartları kısmen de olsa sağlanır. Ancak, sinterleme sonunda ince tanelerin kısmi ergimeler ya da yeniden kristallenmeler yardımıyla iri taneler haline dönüşmesi gibi önemli ve belirgin bir fark oluşur (Erdemoğlu, 2021). Toz haldeki tüvenan demir cevherleri ya da konsantre demir cevherleri yüksek fırına beslenmeden önce sinterlenerek daha iri tane boyunda cevher haline getirilmektedir. Sinterleme kavurma işleminden önce toz halindeki cevher, genelde bentonit gibi bir bağlayıcı varlığında (%2-7) peletlenir ve peletler ergime sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda kavrulur. Örneğin, konsantredeki manyetit tanecikleri (Eşitlik 21),

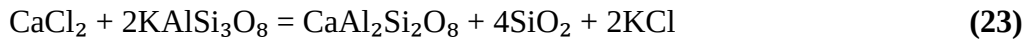


Tepkimesindeki gibi her birbirine bağlanmaktadır, Bundan başka, galen konsantrelerine düşey tip fırında izabe öncesi uygulanan sinterleyici kavurma sürecinde (Eşitlik 22),



Tepkimesine göre düşük ergime sıcaklığı noktasına sahip bir $\text{PbO} + \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ürünü oluşturulmakta, karbonla redüklenen bir oksit yapıya dönüşmekte ve ayrıca düşey fırında izabe koşulu olan belirli tane iriliğine sahip parçalara dönüşmektedir. Dolayısıyla fiziksel ve kimyasal değişimin her ikisi de bu kavurma türünde gerçekleşiyor olmaktadır.

Potasyum feldispatlardan endüstriyel ölçekte potas üretimi için yukarıda mekanizması açıklanan kavurma türü klorlayıcı kavurma olmaktadır. Kavurma sırasında eklenen toprak alkali metal klorür tuzundaki (CaCl_2 ve MgCl_2 gibi) toprak alkali iyonunun potasyum feldispatdaki alkali metalin yerine geçmesiyle, alkali metalin klorür halinde suda çözünür bir türe dönüşümü sağlanmaktadır (Eşitlik 23).



Kavurma ürününe ortaya çıkan alkali metal klorür (NaCl veya KCl) içeren tuz suda çözüldükten sonra alkali iyonlar bakımından doymuş bir sulu çözelti ve suda çözünmeyen silikatlı ürünler atık olarak geride kalmaktadır. Çözünmeyen katıların filtrasyonla alınmasından sonra potasyumlu sulu çözelti direkt olarak sıvı veya çöktürülerek katı bir şekilde potas gübresi üretiminde hammadde olarak kullanılabilir.

2.7. Liç

Liç, genel bir tanımlama olarak, bir katıdaki (cevher, konsantre, atık veya hurda) çözülebilir bileşenin bir çözücü madde aracılığıyla sulu çözeltiye alınması işlemidir. Bu kapsamda, aşağıdaki amaçlardan biri gerçekleştirilmek istenir:

- Bir cevher, konsantre veya hurdadaki istenilen değerli metallerinin çözündürülmesi,
- Bir cevher veya konsantrenin saflaştırılması.

Değerli metalin çözeltiye alınmasında aracılık yapacak olan liç çözücüsünün seçiminde dikkate alınması gereken bazı önemli etkenler vardır. Bunlar;

- Çözünürlük: Malzemenin liç çözücüyle yüksek oranda ve hızlı biçimde çözünmesi,
- Maliyet: Çözücü olarak pahalı bir kimyasal madde arzu edilmez. Liç sırasında çok az da olsa bir sızıntı ortaya çıkması durumunda büyük bir mali ve çevresel kayıp oluşur.
- Konstrüksiyon malzemeleri: aşındırıcı liç çözücüleri kullandığında paslanmaz çelik veya titanyumdan imal edilmiş tanklar kullanılması gerektiğinden ek maliyetler oluşur.
- Seçimlilik: İdeal bir çözücü, yalnızca hedef mineral için seçimli olmalı ve onun çözünmesini sağlamalıdır.
- Tekrar üretim ve tekrar kullanım: Çözücünün, liç sonunda geri kazanılma veya geri üretilme oranı maliyetler bakımından oldukça önemli bir ölçüttür.

Su, ucuz ve aşındırıcı olmadığı için ideal bir liç çözücüsüdür, ancak daha çok tuz yataklarındaki mineraller olmak üzere suda çözünür mineraller oldukça sınırlıdır (Habashi, 1999). Bunlardan bazıları şunlardır: Halit: NaCl , Silvit: KCl , Şili tuzu: NaNO_3 , Trona: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Tenardit: Na_2SO_4 , Carnallit: $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Melanterit: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Mirabilit: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Kalkantit: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Morenosit: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Epsomit: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Kieserit: $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Kernit: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Boraks $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Yaygın kullanılan liç çözücüleri Çizelge 2.6.'de sunulmuştur (Habashi, 1999).

Çizelge 2.7: Yaygın kullanılan liç çözücülerini.

Çözücü Grubu	Tipik Örnekler
Su	H ₂ O
Asitler	H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ , HF, H ₂ SO ₃ , kral suyu, H ₂ SiF ₆
Bazlar	NaOH, NH ₄ OH
Tuzlu su çözeltileri	Na ₂ CO ₃ , NaCN, Na ₂ S, NaCl, (NH ₄) ₂ SO ₃ , Na ₂ S ₂ O ₃
Klorürlü su ve hipoklorit	Cl _(sulu) , HClO, NaClO

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Mengel (1915), işlenmiş 500 g kireçtaşı ve 1000 g feldispat karışımını hidrotermal yöntemle, yüksek buhar basıncı altında 1-10 saat arasında değişen sürelerde işleyerek 2 saatte %19,15 gibi yüksek oranda potasyum kazanımı elde etmiştir.

Nayak ve diğ. (2008), <63 µm tane boyunda, %13 K₂O içeren K-feldispattan 1/0,7/3 MgSO₄/CaCO₃/cevher oranında 850-900 °C kavurma sıcaklığında elde edilen üründen su liçi yoluyla %65 potasyum kazanımı sağlamıştır.

Han ve diğ. (2006), %14,81 K₂O içeren <70 µm tane boyundaki cevherden feldispat: CaCl₂/NaCl 1,8/1,1/0,6 oranında 1 saat kavurma süresinde 800 °C kavurma sıcaklığında elde edilen üründen %95,5 potasyum kazanımı bildirmektedir. Aynı yazarlar, kavurma sıcaklığının 960 °C'ye kadar yükselmesiyle potasyum kazanımının da düşmeye başladığını belirlemişlerdir.

Xie ve diğ. (2013), %9,3 K₂O içeren <45 µm tane boyundaki bir feldispat cevherinden çeşitli feldispat cevheri/kalsiyum klorür oranlarında 800 °C kavurma sıcaklığında 1 saat kavurma işlemiyle %84,7 potasyum kazanımı gerçekleşmiştir.

Jena ve diğ. (2014), %5,4 K₂O içeren nefelin siyenit cevherinden %45 aşırı CaCl₂ varlığında 900 °C kavurma sıcaklığında elde edilmiş kavurma ürününün 15 dakika mekanik aktivasyonu ile %99,6 potasyum kazanımı göstermektedir.

Yuan ve diğ. (2015), potasyum feldispatın dönüşüm tepkimesinin 600 °C'de başladığını ve artan sıcaklıkla da hızlandığını; 1/1,15 CaCl₂ oranında, -75+50 µm tane boyu aralığındaki feldispatı kuru nitrojen atmosferinde 900 °C sıcaklıkta 40 dakika kavurmayla elde edilen ürünün su liçiyle potasyum kazanımının %91'e ulaştığını bildirmektedir. Aynı yazarlar, daha yüksek sıcaklıklarda potasyum klorürün buharlaşarak kaybedildiğini, 1100 °C'de kaybın %41'e ulaştığını saptamışlardır.

Jena ve diğ. (2016), muskovit, potasyum feldispat ve pirofillit içeren ve %9,8 K₂O tenörüne sahip bir atığın %75 oranında kalsiyum klorür ile birlikte 900 °C sıcaklıkta 45 dakika süreyle

kavrulmasıyla elde edilen üründen su liçiyle potasyum kazanımının yaklaşık %85 olduğunu bildirmektedir.

Serdengeçti ve diğ. (2019), mika ve K-feldspat içeren %7,98 K₂O içeriğine sahip nefelinli bir cevherden <106 µm tane boyu iriliğinde, 1:1,5 cevher: kalsiyum klorür oranında 850 °C sıcaklıkta 1 saat kavurma sonucunda elde edilen ürün kullanılarak %99 potasyum kazanımını bildirmektedir.

Zhang ve diğ. (2012), %14,81 K₂O içeren <70 µm tane boyundaki bir feldispattan, 1,8/1,1/0,6 cevher: kalsiyum klorür: sodyum klorür oranında, 800 °C sıcaklıkta 1 saat kavurmayla %95,9 Potasyum klorür elde edilmektedir.

Orosco ve Ruiz (2015), %10,43 K₂O içeriğine sahip bir feldispattan; 1:1 cevher/magnezyum klorür oranında, 900 °C kavurma sıcaklığında %90 potasyum kazanımı göstermiştir.

Samantary ve diğ. (2019), %5,4 K₂O, %19,9 Al₂O₃ ve %55,5 SiO₂ içeriğine sahip bir nefelinli siyenit cevherinden 1/0,45 nefelinli siyenit/CaCl₂ oranında 900 °C sıcaklıkta 1 saat kavurmayla elde edilen ürünün su liçiyle %99,5 potasyum kazanımı elde etmişlerdir.

Samantary ve diğ. (2019), %11,64 K₂O içeren bir potasyum feldispattan 1/1 kalsiyum klorür/cevher oranında 900 °C sıcaklıkta 2 saat kavrulmuş bir karışımından %80 potasyumun kazanımını elde edilmiştir.

Kumanan ve diğ. (2016), %8 K₂O tenörüne sahip bir feldispattan potasyum kazanmak için oda sıcaklığı ve 90 °C'de farklı konsantrasyonlarda HCl, H₂SO₄ ve HNO₃ gibi mineral asitlerle liç denemeleri gerçekleştirmiştir. H₂SO₄ ortamında potas geri kazanımı %35 olarak bulunmuştur. En yüksek potasyumun kazanım değeri olan %71, hidrotermal işlemle 120 °C sıcaklıkta, H₂SO₄ ortamında ve tekrarlanan liç döngüleri ile elde edilmiştir. Bunun yanında, kavurmada klorlayıcı olarak MgCl₂ ve CaCl₂ de kullanılarak, 850 °C sıcaklıkta 8 saat süreyle kavurma işlemi de gerçekleştirilmiştir.

Orosco ve diğ. (2019), %10,28 K₂O tenörüne sahip bir mikroklin cevherinin klorürleyici kavrulması amacıyla reaktif olarak 65/35 (%w/w) oranında kalsit ve klor gazı kullanılarak, 900 °C sıcaklıkta 120 dk kavurmayla %97 potasyum kazanımı bildirmektedir.

Tanvar ve diğ. (2019), %9,67 K₂O içeren ve 1 saat öğütülmüş, 1/1 CaCl₂:K-fs oranında karışımının 900 °C sıcaklıkta 1 saat kavrulmasıyla elde edilen üründe %84,4 potasyum kazanımını bildirmektedir.

Jena ve diğ. (2019), %11,64 K_2O içeren, 45 μ m tane boyundaki potasyum feldispat cevherinden 1/1 cevher/ $NaCl$ ve cevher/ $CaCl_2$ oranında hazırlanılan karışımları 900 °C sıcaklıkta 60 dk kavurmuş, 15 dk suyla liç ettikten sonra $NaCl$ kullandığında sadece %44 potasyum verimi, $CaCl_2$ durumunda ise %86 potasyum verimi elde edildiğini bildirmiştir.

Grigoryana ve diğ. (2018), 0,7–1/1 CaO/SiO_2 oranında hazırlanmış tüf ve kalsiyum hidroksit karışımının sıvı/katı oranının 10 olduğu koşullarda 220 °C’de 2 saat devam eden hidrotermal bir süreçle potasyumu potasyum natrolit içeren bir gübre olarak elde edilmiştir.

Yukarıda kısaca özetlenen çalışmalar göz önüne alındığında, klorürleyici madde olarak genelde $CaCl_2$ kullanıldığı; kavurma ürününün su liçiyle elde edilen çözeltide potasyum kazanımı üzerine kavurma sıcaklığının ve kavurma süresinin etkisinin daha fazla araştırıldığı görülmektedir. Kavurma süresi olarak farklı değerler önerilse de kavurma sıcaklığı olarak çoklukla 850 ° veya 900 °C’nin yeterli olduğu; bu sıcaklıktan düşük ve özellikle yüksek sıcaklıklarda sulu çözeltide potasyum kazanımının düştüğü görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda düşük potasyum kazanımının sebebi olarak kavurma sırasında yeterli yer değiştirmenin meydana gelmemiş olması; 900 °C’den daha yüksek sıcaklıklarda düşük potasyum kazanımının sebebi olarak ise potasyum klorürün bu sıcaklıklarda buharlaşmaya başlayarak kavurma ortamını terk etmesi sebebiyle kavurma ürünüde potasyum klorür miktarının azalması durumu gösterilmektedir.

Literatürde, klorürleme kavurması tepkimesinin daha düşük sıcaklıklarda tamamlanmasını sağlamak üzere aşırı öğütmenin veya süreç üzerine mekanik aktivasyonun etkisini araştıran başka bir çalışmaya rastlanmamıştır.

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1 Malzemeler

Potasyum feldispat cevherinden potasyum klorür üretiminin amaçlandığı bu tez kapsamında kullanılan potasyum feldispat cevheri (cevher) MATEL A.Ş. (Eskişehir) şirketinden temin edilmiştir (Şekil 4.1). Ticari ürün adı “F-159/A” olan ürün, öğütülmüş olarak temin edilmiş olup, ürün kartına göre yaklaşık %90’ı 45 µm’den ince tane boylarından oluşmaktadır. Yine ürün kartına göre, cevher %65-70 potasyum feldispat (ortoklaz) ve %23-29 sodyum feldispat (albit) içermektedir. Cevher, etüvde 105 °C sıcaklıkta en az 24 saat kurutulduktan sonra deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.



Şekil 4.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan potasyum feldispat örneğinin görüntüsü.

Klörürleme kavurması işleminde klörürleyici madde olarak kullanılan kalsiyum klorür ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), TARPİL (Malatya) şirketinden temin edilmiştir. Kalsiyum klorürün analiz sertifikasında kalsiyum klorür oranı %77,5 olarak verilmektedir. Çizelge 4.1’de kalsiyum klorürün tipik analiz sonuçları, Şekil 4.2’de ise görüntüsü verilmiştir. Kalsiyum klorür

etüvde 105 °C sıcaklıkta en az 24 saat kurutulduktan sonra deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Çizelge 4.1: Kalsiyum klorürün üreticisi tarafından verilen tipik değerleri.

Madde	Teknik indeksi, %	Analiz Sonucu, %
Saflık (CaCl_2 olarak)	77,0 en az	77,5
Alkali klorür (NaCl olarak)	5 en çok	1,8
Magnezyum (MgCl_2 olarak)	0,5 en çok	0,3
Alkalilik (Ca(OH)_2 olarak)	0,35 en çok	0,15
Suda çözünmez kısım	0,2 en çok	0,05



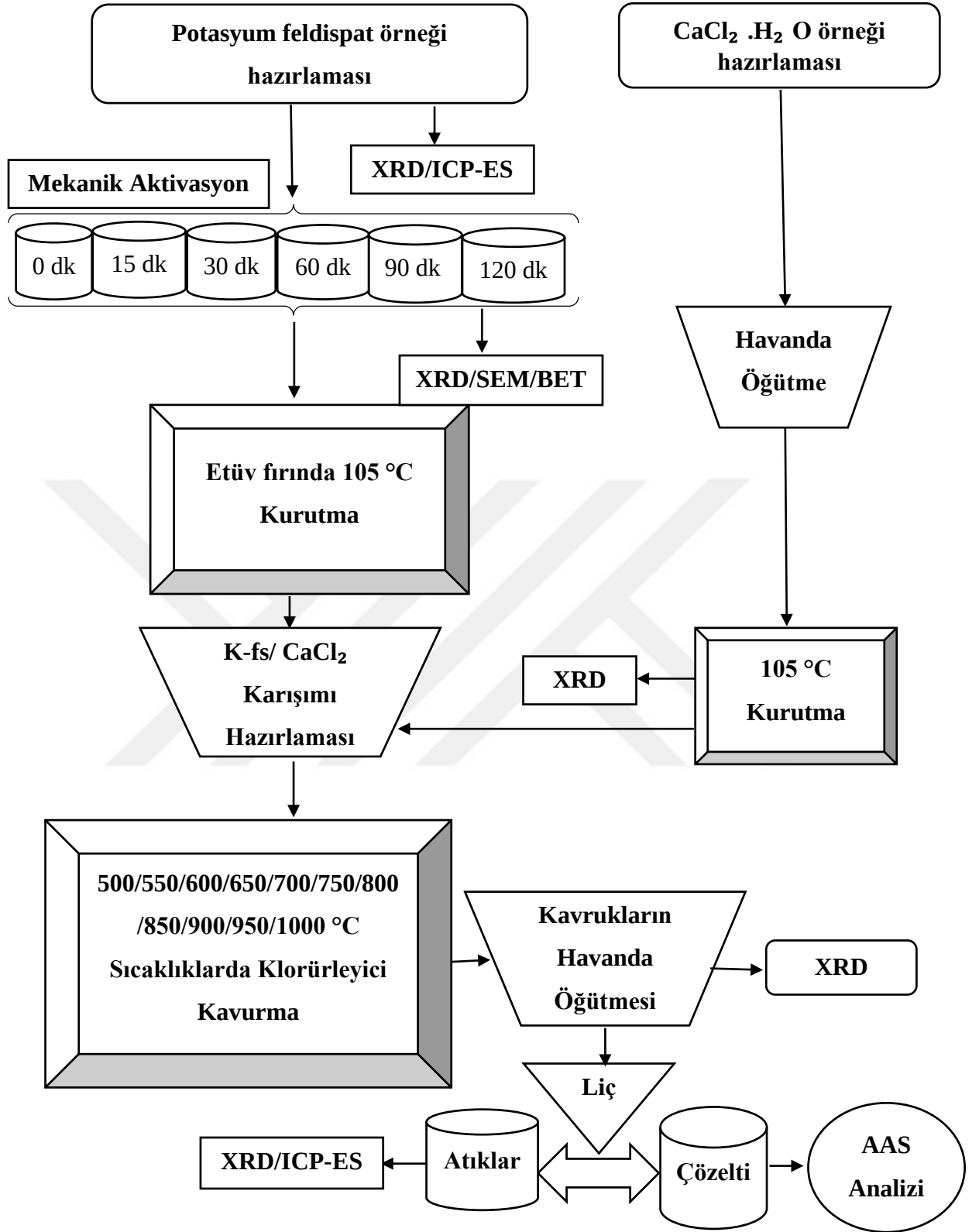
Şekil 4.2: Deneysel çalışmalarda kullanılan kalsiyum klorür dihidratın görüntüsü.

4.2 Yöntemler

Tezde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar başlıca üç başlık altında sunulabilir:

- (1) Mekanik aktivasyon için aşırı öğütme,
- (2) CaCl_2 kullanılarak klorürleme kavurması,
- (3) Suyu liç.

Bu çalışmalar Şekil 4.3'te bir akım şeması üzerinde gösterilmektedir.



Şekil 4.3: Deneysel çalışmaların aşamalarını gösteren genel akım şeması.

4.2.1 Mekanik aktivasyon için aşırı öğütme

Aşırı öğütme işlemi, enerji verimi yüksek hava soğutmalı olarak tasarlanmış Fritsh Pulverisette 6 Mono Mill model gezegensel hareketli bilyeli değirmende (Şekil 4.4), iç hacmi 250 cm³ olan tungsten karbür (WC) havan ve havanla aynı malzemeden üretilmiş 10 mm çaplı bilyeler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Aşırı öğütmenin cevher minerallerinin kristallik özellikleri üzerine etkisini incelemek üzere sabit değirmen hızı (400 devir/dk) ve bilye/cevher oranı (20/1) koşullarında beş farklı öğütme süresinde (15, 30, 60, 90, 120 dk) öğütülmüştür. Belirtilen bu sürelerde öğütme işleminden cevhere aktarılan özgül öğütme enerjisi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 24).

$$\text{Özgöl öğütme enerjisi, SE, J/kg} = (mb/ms) \cdot a \cdot n \cdot t_m \cdot D \quad (24)$$

Burada,

mb: Öğütücü ortamının (bilyeler) kütlesi (kg);

ms: Öğütülen cevher kütlesi (kg);

a: Bilyelerin teorik ivmelenmesi, m/s²;

n: Değirmen dönüş hızı (1/s);

t_m: Öğütme süresi (s),

D: Değirmen çapıdır (m).

Aşırı öğütmeyle elde edilecek olan mekanik aktivasyon derecesini daha iyi değerlendirilmek üzere öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher ya da kavurma ürünlerinin XRD analizi verilerinden yararlanarak cevherdeki minerallerin amorflaşma derecesi aşağıdaki (Eşitlik 25) kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\text{Amorfluk Derecesi} = 100 - \text{Kristallik Derecesi} \quad (25)$$



Şekil 4.4: Tek hücreli gezegensel hareketli bilyeli değirmen.

4.2.2 Klorürleyici kavurma

Klorürleyici kavurma işleminde kullanılmak üzere cevher ve kalsiyum klorür karışımı hazırlanmıştır. Karışımlar, havanda elle öğütülüp sadece ince tane boyuna getirilmiş kalsiyum klorür ve aşırı öğütülmüş cevher kullanılarak oluşturulmuştur. Ön deneme çalışmalarında elde edilen bulgulara dayalı olarak, karışımlardaki cevher/kalsiyum klorür oranı 10/11 (g/g) olacak biçimde ayarlanmıştır.

Hazırlanan karışımlar, kayıkçık şekilli ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı alüminadan üretilmiş kruzeler içerisine yerleştirilerek kamaralı fırında (Protherm marka PLF120/5 model; Şekil 4.5) 500 °C sıcaklıktan başlayarak 1000 °C'ye kadar, sıcaklığın her defasında 50 °C artırıldığı, 500 ile 1000 °C arasında 11 farklı sıcaklıkta 1 saat süreyle izotermal olmayan koşullarda kavrulmuştur.

Kavurma için belirlenen sürenin tamamlanmasından sonra, fırının içindekilerle birlikte oda sıcaklığına kadar kendiliğinden soğuması beklenilmiş ve oda sıcaklığındaki kavurma ürünleri kütle kayıplarının belirlenmesi amacıyla hassas terazi kullanılarak tartılmıştır.



Şekil 4.5: Klorürleyici kavurmada kullanılan kamaralı fırın görüntüsü.

Kavurma sonucu cevher/kalsiyum klorür karışımın kütle kaybı miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 26);

$$KK = ((w_i - w_s)/w_i) \times 100 \quad (26)$$

Burada;

KK: Kütle kaybı, %

w_i : Kavurma öncesi karışım kütlesi, g.

w_s : Kavurma sonrası karışım kütlesi, g.

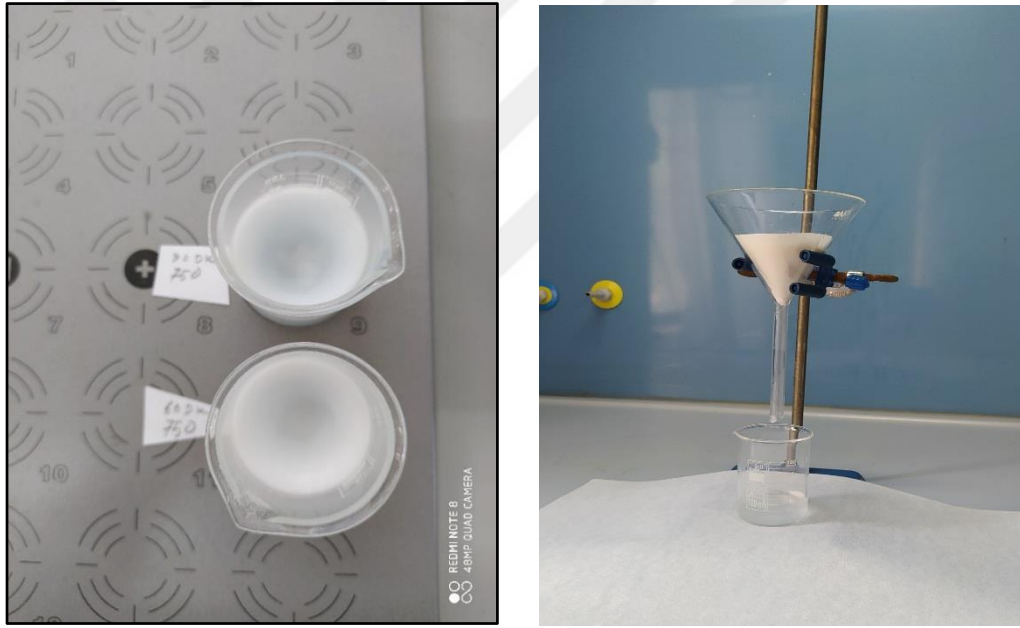
4.2.3 Kavrukların su liçi

Klorürleme kavurması işlemiyle elde edilen ürün (kavruk), suda çözünürlüğü yüksek olan KCl içerdiğinden, sadece saf su kullanılarak belirlenen sabit koşullarda liç edilmiştir. Uygulanan liç koşulları Çizelge 4.2’de listelenmektedir. Karıştırma işlemi çoklu manyetik karıştırma cihazı (İKA marka NARIOMAG pol model) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.2: Kavrukların kesikli liç işlemlerinde uygulanan liç koşulları.

Kavruk miktarı, g	10
Saf su miktarı, ml	50
Sıcaklık, °C	Oda sıcaklığı
Süre, dakika	30
Karıştırma hızı, devir/dakika	400

Liç süresi sonunda karıştırma durdurulmuş; kavruk içeren sulu karışım 42 numaralı filtre kağıdı kullanılarak hemen süzölmüştür (Şekil 4.6). Süzme sonucu elde edilen çözeltiler son hacimleri kaydedildikten sonra vidalı kapaklı plastik kaplarda ve kaplar da soğutulan bir dolap içerisinde saklanmışlardır.



Şekil 4.6: Çoklu manyetik karıştırıcı ve süzme düzeneği.

Yüklü liç çözeltilisinde FAAS yöntemiyle K tayini yapılmış ve K kazanımı, yüklü çözeltilinin K derişimi ile orijinal cevher eşdeğerindeki kavruktaki K miktarı değerleri kullanılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\text{K kazanımı, \%} = (\text{Liç çözeltilisinde K miktarı, g} / \text{Cevher Eşdeğeri Kavrukta K miktarı, g}) \times 100 \quad (27)$$

4.3 Analiz Yöntemleri

Tez çalışmaları kapsamında aşağıdaki aletsel analiz yöntemleri kullanılmıştır.

Potasyum feldispat cevher örneği ve liç artıklarının kimyasal içeriği, lityum borat/lityum tetraborat eritisi ve ardından asitte çözündürme yöntemi uygulanarak elde edilen çözeltilerin ICP-ES ile tayin edildiği standart bir analiz yöntemi kullanılarak (Katalog adı: LF300, Bureau Veritas Commodities Canada Ltd.) ortaya çıkarılmıştır.

Potasyum feldispat cevheri örneğinin, öğütme ürünlerinin ve kavurma ürünlerinin mineral içeriğini belirlemek için X-ışınları difraktometresi (XRD) yönteminden faydalanılmıştır. Bu amaçla Rigaku marka RadB model XRD cihazı (İnönü Üniversitesi İBTAM) ile $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) ışımada, $2^\circ/\text{dakika}$ tarama hızında ve $2-80^\circ 2\theta$ aralığında değişen difraksiyon açılarında XRD desenleri temin edilmiştir. Minerallerin tanımlanması için cihazla birlikte bulunan “The International Centre for Diffraction Data” Powder Diffraction File (ICDD PDF) veri tabanından yararlanılarak ve MDI Jade 6 (XRD Pattern Processing, Identification & Quantification) programı kullanılmıştır. XRD analiziyle elde edilen veriler yardımıyla, aşırı öğütme sebebiyle cevherdeki minerallerde meydana gelebilecek amorflaşma ve kristalleşme dereceleri hesaplanmıştır.

Mikromorfolojik özelliklerin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Bunun için LEO marka Evo 40 model (İnönü Üniversitesi İBTAM) SEM cihazından yararlanılmıştır.

BET yüzey alanı ölçümleri, N_2 gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak sıvı azot ortamında, Micromeritics marka Gemini VII Version 3.03 model, Serial # 679 Unit 1, Sample Density: $1,000 \text{ g/cm}^3$, Gemini Model: 2390 t, yüzey alanı ölçüm sistemi (İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü) kullanılarak yapılmıştır.

Liç çözeltilerinin potasyum ve kalsiyum içeriklerinin tespiti için Thermo Scientific marka iCE 3000 model FAAS (Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi) cihazı (İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü) kullanılmıştır.

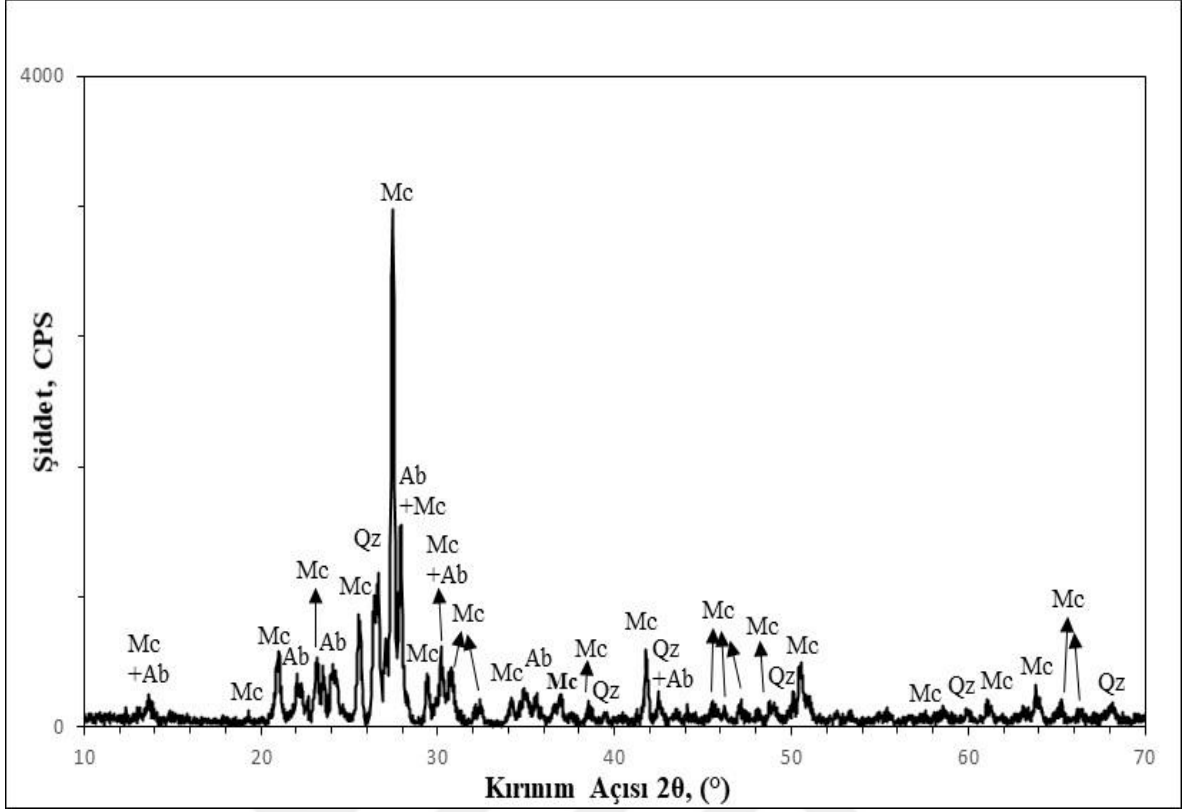
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Cevher ve CaCl₂ Karakterizasyonu

Potasyum feldispat cevheri örneğinin XRD analizi sonucu Şekil 5.1’de gösterilmektedir. XRD deseninde, 27,5°, 30,69°, 20,93°, 23,24°, 13,55°, 34,99°, 41,66° ve 50,25° 2θ kırınım açılarında beliren piklerin mikrokline (KAlSi₃O₈); 28,07°, 23,56° ve 13,75° 2θ kırınım açılarında beliren piklerin albite (NaAlSi₃O₈); 26,64°, 36,59°, 50,14° ve 59,95° 2θ kırınım açılarında beliren piklerin ise kuvarsa (SiO₂) ait olduğu saptanmıştır. Bunun yanında bazı mikrolin pikleriyle çakışık halde sanidin (KAlSi₃O₈) pikleriyle de karşılaşmıştır. Çizelge 5.1’de verilen kimyasal analiz sonucuna göre, cevherin başlıca %68,67 SiO₂, %16,51 Al₂O₃, %2,56 Na₂O ve %10,89 K₂O içerdiği belirlenmiştir.

Çizelge 5.1: Tez çalışmalarında kullanılan potasyum feldispat cevherinin kimyasal içeriği.

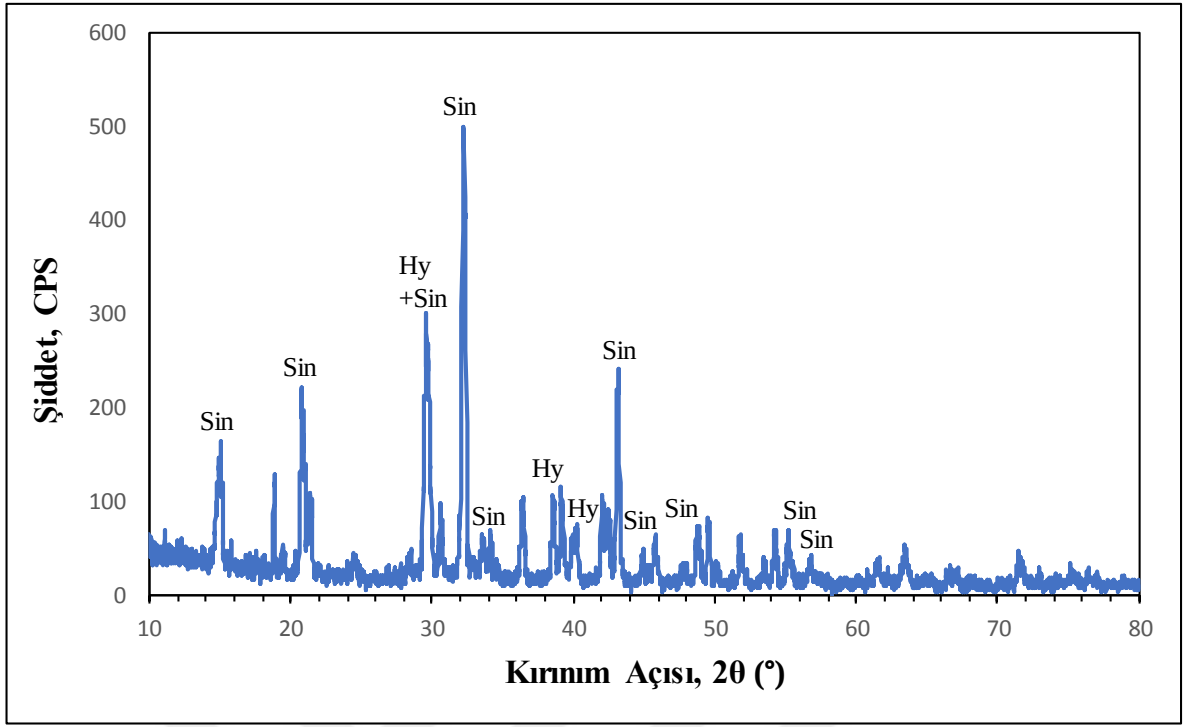
Ana Oksit	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	A.K.*
%	68,67	16,51	0,13	0,03	0,26	2,56	10,89	0,03	0,02	0,9
*A.K. Ateşte kayıp (1000°C)										



Şekil 5.1: Potasyum feldispatın cevherinin XRD deseni (Mc= mikroclin, Qz= kuvars, Ab= albit).

Çizelge 5.1’de verilen kimyasal analiz bulguları ile Şekil 5.1’de gösterilen XRD analizi bulgularından yararlanılarak, cevherdeki mineralojik içerik hesaplanmıştır. Hesaplama yapılırken, kimyasal içerikteki potasyumun tamamının mikroklinde; sodyumun tamamının ise albitten kaynaklandığı; ateşte kayıp miktarı ile birlikte diğer bileşenlerin toplamının da %1 düzeyinde olduğu kabul edilmiştir. Buna göre, cevherin, %59,09 mikroklin, %21,64 albit, %18,29 kuvars içerdiği hesaplanmıştır.

Klorürleme kavurmasında klorürleyici madde olarak kullanılan kalsiyum klorüre ait XRD deseni Şekil 5.2’de gösterilmektedir. Desendeki tüm pikler $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ’ya aittir.



Şekil 5.2: Kalsiyum klorür dihidratın XRD deseni (Sin= Sinjarit, Hy= Hidrofilite).

5.2 Mekanik Aktivasyon için Aşırı Öğütme

Mekanik aktivasyonun mineral üzerindeki birincil etkisi ufalanma, yani tane boyu küçülmesidir. Mekanik aktivasyon sırasında, öğütmeyle mineralin tane boyu küçülürken, mekanik enerji yoğunluğuna bağlı olarak kristal yapısında kusurlar oluşur. Böylece, daha önce henüz hiçbir etkiye maruz kalmamış taze yüzeyler ve sonuçta yarı-kararlı türler oluşur (Boldyrev, 2004; Sekulić, 1999). Mekanik aktivasyonun sağladığı üstünlükler kısaca şöyle yazılabilir (Baláz, 2000; Wang ve Forssberg, 2007):

1. Katı hal dönüşüm sıcaklığını düşürmek.
2. Sulu ortamlarda tepkime sıcaklığını düşürmek.
3. Çözünürlük miktarında artış sağlamak.
4. Çözünürlük hızında artış sağlamak.
5. Suda çözünürlüğü daha fazla bileşiklerin hazırlanmasına elverişli olmak.

Bir cevherin, örneğin kavurma gibi metalurjik bir işlem öncesinde aşırı koşullarda öğütülmesiyle tane boyundaki küçülmeye bağlı olarak özgül yüzey alanında ve gözenek hacminde artışlar meydana geldiği uzun zamandır bilinen bir gerçektir. Bunun yanında aşırı

koşullarda öğütme cevher minerallerinin kristallik özellikleri değiştirerek, kristallerin amorflaşmasına yani daha kararsız hale gelmelerine de sebep olmaktadır. Özellikle bu kararsızlık, cevher minerallerinin kavurma süreci sırasında reaksiyona girme yeteneklerini artıran bir durum olarak değerlendirilmektedir.

Bu tezde, cevherindeki potasyum feldispat minerallerinin mekanik olarak aktifleşeceği, klorürleme kavurması işlemi sırasında meydana gelecek olan yer değiştirme reaksiyonunun KCl'ün gazlaşma sıcaklığının çok altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Bunun için, cevher aşırı koşullarda öğütülmüş ve cevher minerallerinde mekanik olarak aktifleşmenin varlığı amorflaşma derecesi hesaplanarak değerlendirilmiştir.

5.2.1 Öğütme ortamının durumu ve öğütme enerjisi hesabı

Öğütme enerjisinin bilyelerden ve havan yüzeyinden doğrudan mineral tanelerine aktarılabilmesi için, cevherin öğütme süresi boyunca havan içerisinde serbest halde ve sıkışmadan hareket etmesi gerekir. Sıkışma ve yüzeylerde pekişmenin oluşma olasılığı öğütme süresi ve değirmen hızı artırıldıkça artar. Bu tezde cevher, bilye/cevher oranının 20 ve değirmen hızının 400 devir/dakika olduğu koşullarda 15, 30, 60, 90 ve 120 dk sürelerde öğütülmüştür. 90 ve 120 dk öğütme süreleri için cevher ve bilyelerin havan içerisindeki görüntüsü Şekil 5.3'te verilmektedir. Öğütme havanı içerisinde, havan çeperlerinde ve bilyeler üzerinde yapışmanın, sıkışmanın veya pekişmenin olmadığı, bilyelerin temiz ve parlak olduğu, öğütme ortamından cevheri almanın zor olmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.3: 90 ve 120 dk öğütme sonucunda havan ve içeriğinin görünümü.

Her bir öğütme süresince cevhere değirmen tarafından aktarılan özgül öğütme enerjisi (SE) hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 5.2’de gösterilmiştir.

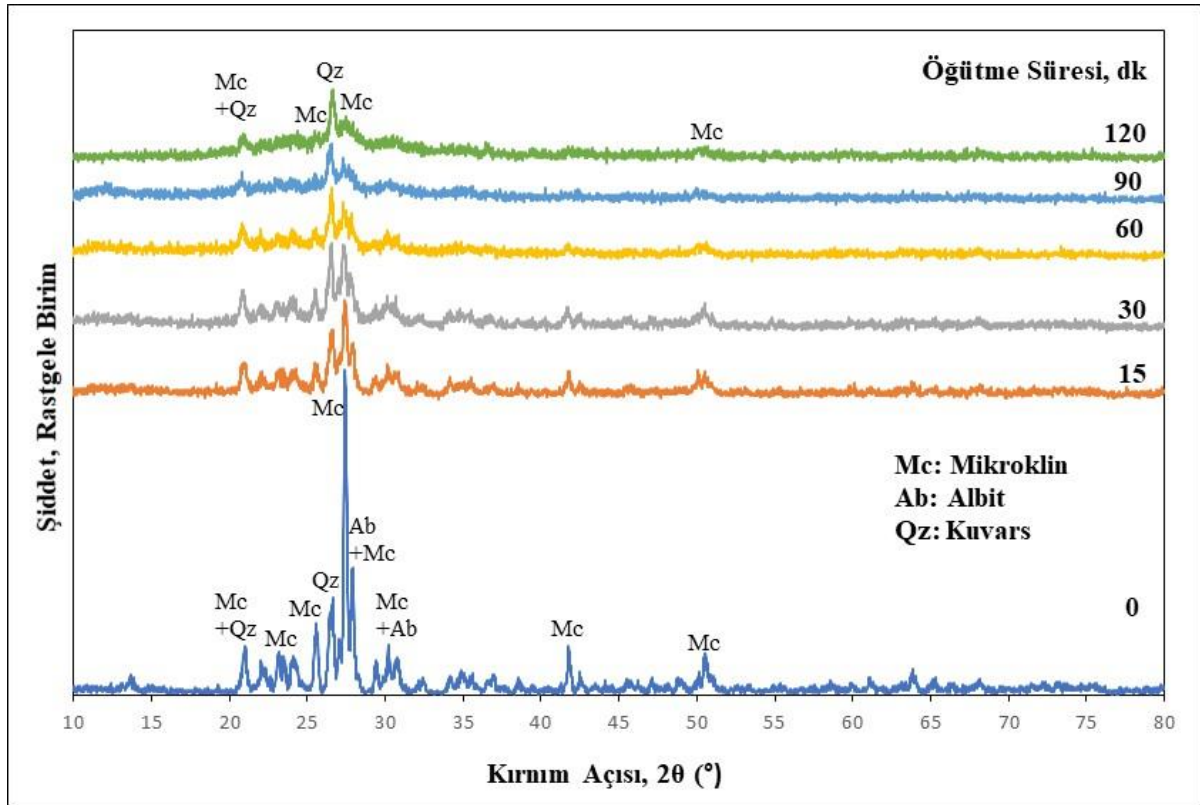
Çizelge 5.2: Farklı öğütme sürelerinde hesaplanmış spesifik öğütme enerjisi değerleri.

Öğütme Süresi, dk	0	15	30	60	90	120
Özgül Öğütme Enerjisi, J/kg	0	577,59	1.155,59	2.310,35	3.465,52	4.620,94

5.2.2 Aşırı öğütülmüş cevherin XRD analizi

400 devir/dakika değirmen hızında; Bilye/Cevher= 20 oranında ve farklı beş öğütme süresinde (15, 30, 60, 90 ve 120 dk) öğütülen cevher örnekleri XRD ile analiz edilmiş olup cevher minerallerinin XRD desenleri öğütülmemiş cevherinki ile birlikte Şekil 5.4’te verilmiştir.

XRD desenlerine bakıldığında mikroklin ve albit pik şiddetlerinin öğütülmemiş örnektekilerine kıyasla öğütme süresi ve böylece özgül öğütme enerjisi artışıyla birlikte azaldığı gözlenmektedir. 120 dk öğütmeyle mikroklinin tipik kırınım açılarındaki (2θ ; $25,66^\circ$ - $27,5^\circ$ - $41,72^\circ$ ve $50,6^\circ$) pikleri neredeyse kaybolmuştur. Albite ait tipik pikler (2θ ; $27,98^\circ$ ve $30,22^\circ$) ise 90 dk öğütmeyle yok denecek kadar azalmıştır. Kuvarsın ise, sertliğinin feldispat minerallerine göre daha yüksek olması durumuna bağlı olarak aşırı öğütmenin etkilerine daha uzun süre direnç gösterdiği ve ancak 60 dk öğütmeden sonra XRD pik şiddetlerinde düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.4: Çeşitli sürelerde öğütülmüş potasyum feldispat cevheri örneklerinin XRD desenleri. Mc: Mikroklin, Qz: Kuvars, Ab: Albit).

Çizelge 5.3'te, çeşitli sürelerde öğütülmüş cevherlerdeki mikroklin, albit ve kuvars minerallerinin amorflaşma dereceleri listelenmektedir. 120 dk öğütmeye mikroklin %97,24, albit %96,34, kuvars ise %91,95 oranında amorflaşmıştır. Potasyum feldispat cevherindeki farklı minerallerin farklı amorflaşma derecesine sahip olmasının başlıca sebebinin mikroklin, albit ve kuvarsın Mohs sertliği değerlerinin (mikroklin=6-6,5, albit=6-6,5, kuvars=7) az da olsa birbirinden farklı olmasıdır.

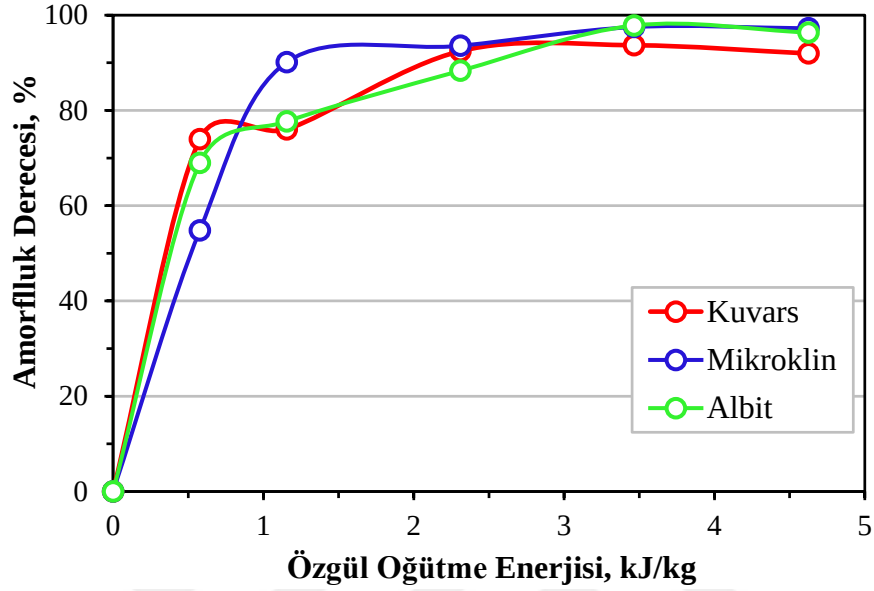
Çizelge 5.3: Öğütülmüş cevherdeki mikroklin, albit ve kuvarsın amorflaşma dereceleri.

Mineral	Öğütme Süresi, dk	Kristallik Derecesi, %	Amorfluk Derecesi, %
Kuvars (2θ: 26,6°*)	0	1	0
	15	0,26	73,94
	30	0,24	76,01
	60	0,08	92,44
	90	0,06	93,67
	120	0,08	91,95
Mikroklin (2θ: 27,4°*)	0	1	0
	15	0,45	54,81
	30	0,10	90,11
	60	0,06	93,57
	90	0,02	97,51
	120	0,03	97,24
Albit (2θ: 27,9°*)	0	1	0
	15	0,31	68,97
	30	0,22	77,66
	60	0,12	88,32
	90	0,02	97,81
	120	0,04	96,34

* Hesaplama kullanılan kırınım açısı ortalama değeri

Şekil 5.5'te öğütme süresiyle amorflaşma derecesindeki değişim grafik olarak gösterilmektedir. Öğütme süresi artışıyla dikkate alınan tüm minerallerin amorflaşma derecesinde de artış olmuştur. 15 dk öğütme sonunda %54,81 olan mikroklinin amorflaşma derecesi 30 dk öğütmeyle hızlıca yükselerek ve %90,11'ye ulaşmış olup, 60, 90 ve 120 dk öğütme sonunda amorflaşma derecesinde şiddetli bir değişim ortaya çıkmamıştır. Mikroklinin amorfluk derecesi 90 dk öğütmeyle %97,51 olarak hesaplanmış, 120 dk öğütmeyle amorflaşma derecesinde anlamlı bir değişimin olmadığı görülmüştür.

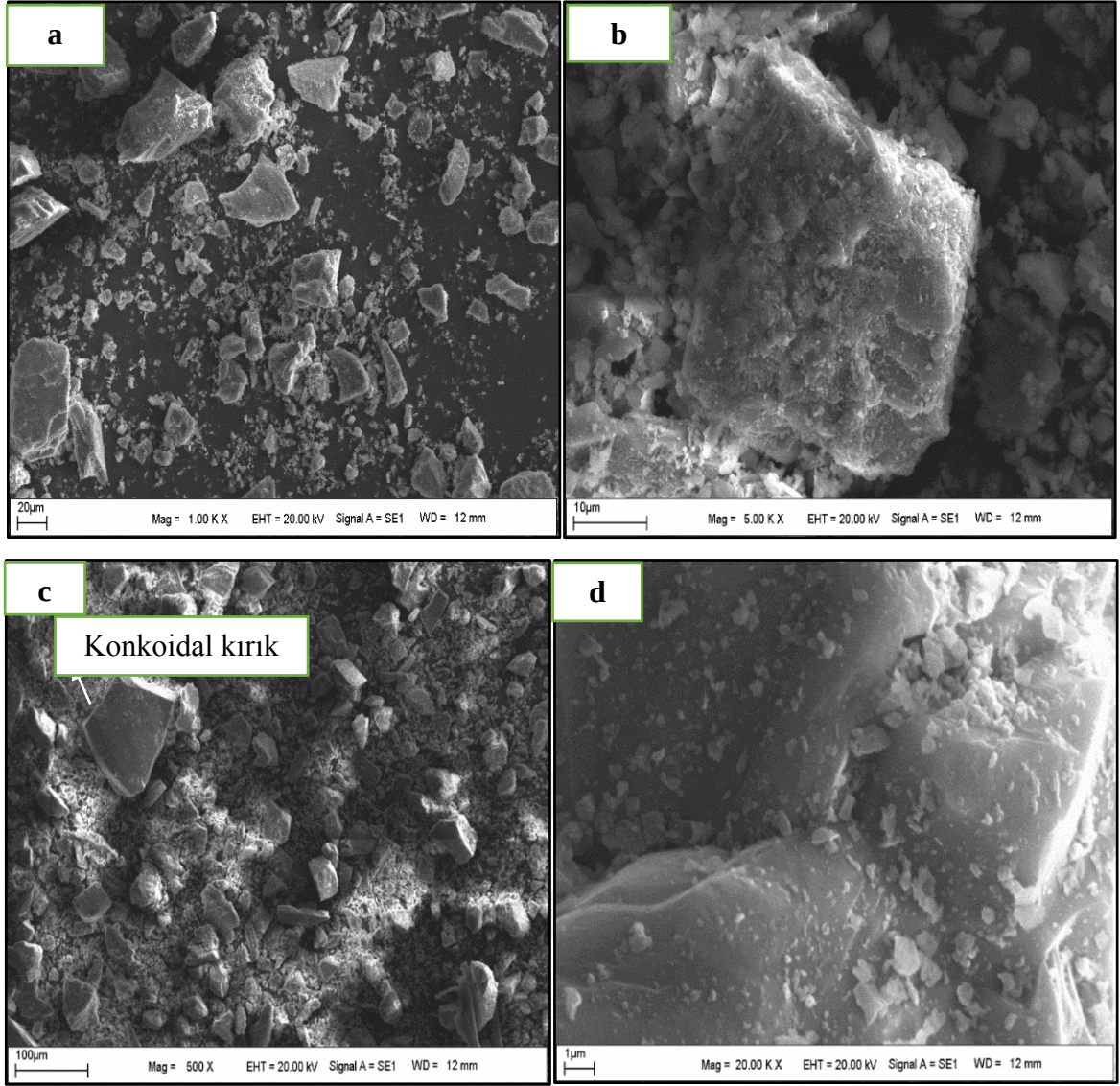
Kuars ve albit birbirine benzeyen biçimde amorfleşma davranışı göstermiş olmakla birlikte 90 dk öğütmeyle kuvars sadece %93,67 oranında amorfleşabilirken, albitin amorfleşma derecesi bu süre sonunda %97,81 olmuştur.



Şekil 5.5: Mikroklin, albit ve kuvarsın özgül öğütme enerjisiyle amorflik derecesinin değişimi.

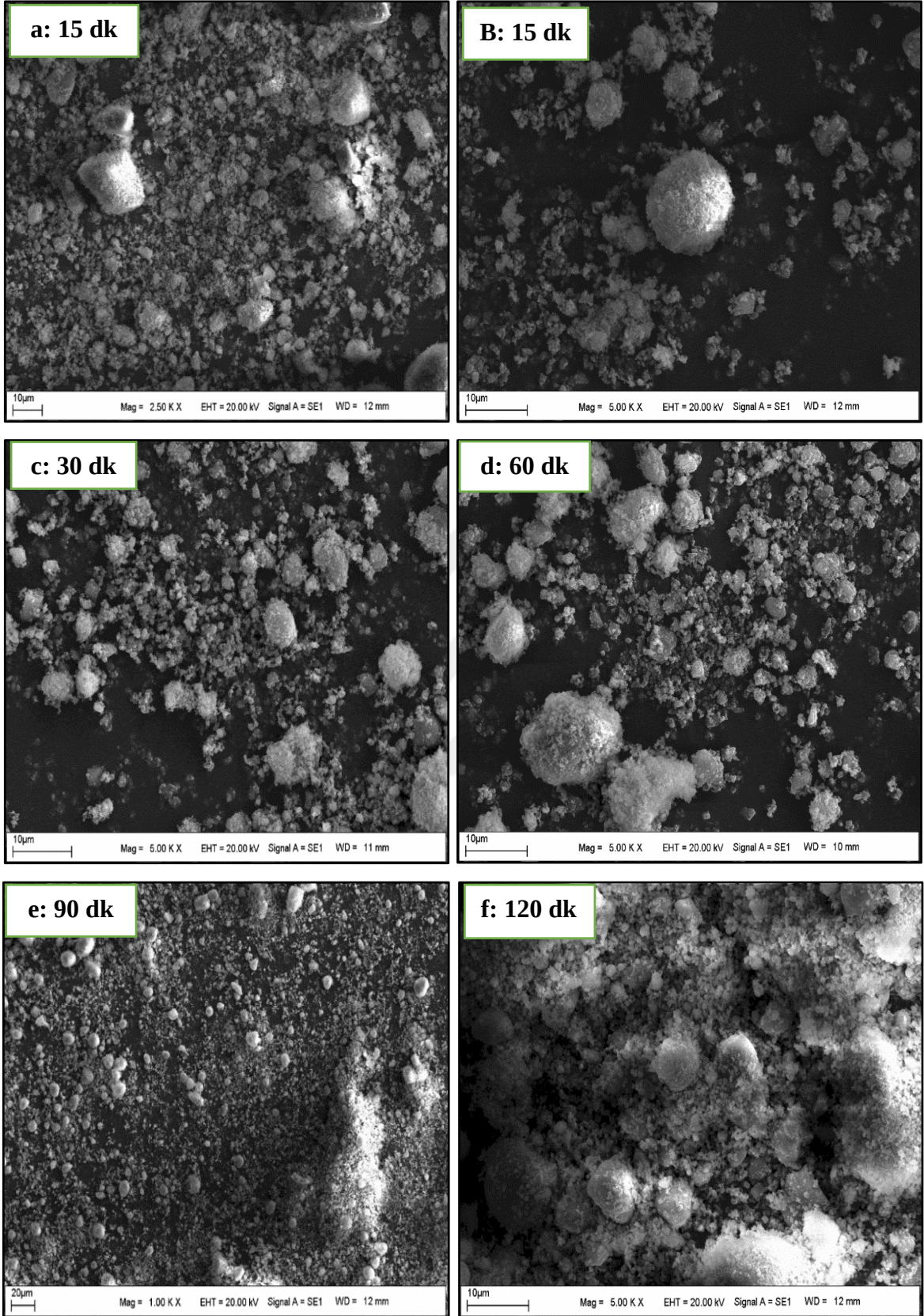
5.2.3 Öğütülmemiş ve aşırı öğütülmüş cevherin SEM analizi

Potasyum feldispat cevherinin öğütülmemiş ve çeşitli süreler öğütülmüş örneklerinin yüzey morfolojileri SEM analizi yapılarak gözlemlenmiştir. Şekil 5.6 (a), (b) ve (c)'de verilen öğütülmemiş cevher görüntüleri incelendiğinde tanelerin çok büyük ve çok ince boyutta olacak biçimde geniş bir boyut aralığında dağıldığı; (c)'de izlendiği gibi nadiren de olsa 100 μm tanelerinde bulunduğu görülmüştür. (d)'de görüldüğü üzere çok iri boyutlu tanelerin yüzeylerinde çok daha ince boylardaki taneler tutunmuştur.



Şekil 5.6: Öğütülmemiş potasyum feldispat cevherine ait SEM mikrofotografaları.

Şekil 5.7’de görüleceği üzere, 15 dk öğütlemeyle bile tanelerin çok ince tane boylarına ufalandığı; tane boyu dağılımının öğütülmemiş cevhere göre çok daha daraldığı; birbirine yakın boyutlardaki tanelerin bir araya gelerek küresel şekilli aglomeralar oluşturmaya başladığı ve öğütme süresi artışıyla birlikte aglomeralaşmanın da arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.7: Değişik sürelerde öğütülmüş potasyum feldispat cevherine ait SEM mikrofotografıları.

5.2.4 Öğütülmemiş ve aşırı öğütülmüş cevherin BET özgül yüzey alanı analizi

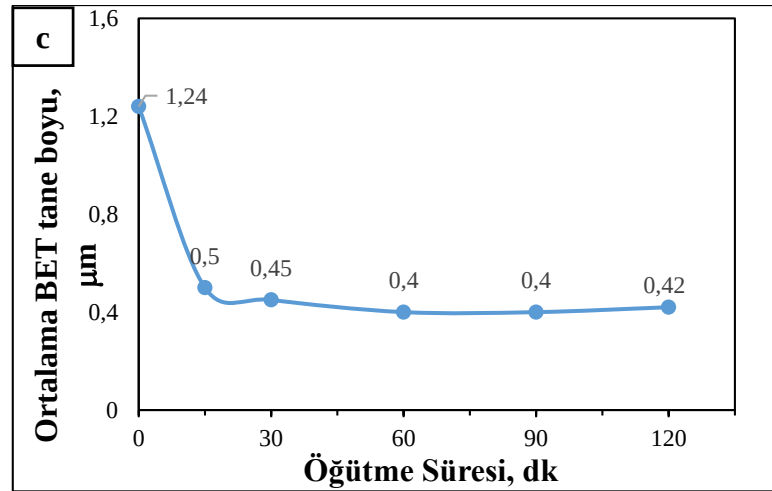
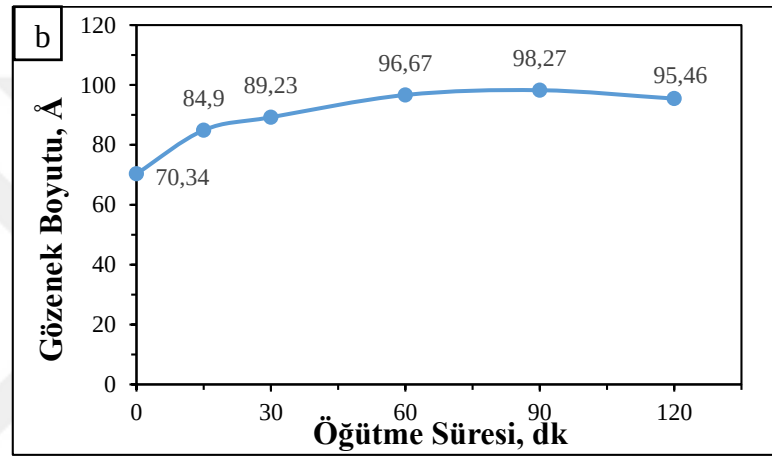
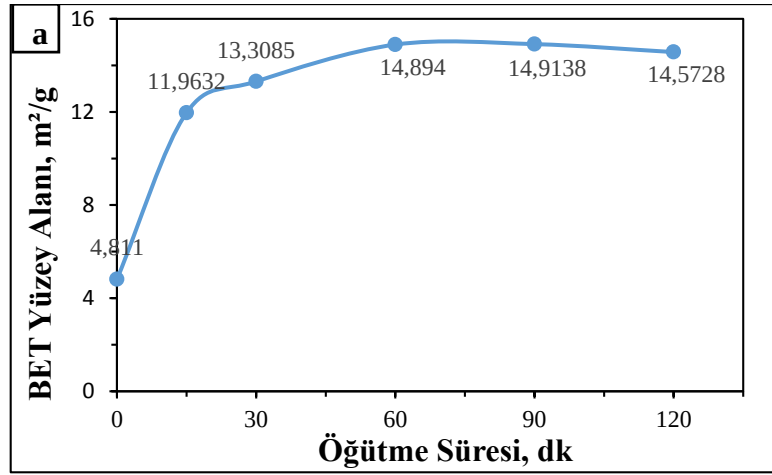
Öğütme süresinin potasyum feldispat cevherinin özgül yüzey alanı üzerindeki etkisini gözlemlemek üzere öğütülmemiş ve çeşitli sürelerde öğütülmüş örnekler için BET özgül yüzey analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz bulguları Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.4: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin BET analizi bulguları.

Öğütme Süresi, dk	BET Yüzey Alanı, m ² /g	Gözenek Hacmi, cm ³ /g	Gözenek Boyutu, Å	Ortalama BET Tane Boyu, µm
0	4,811	0,008460	70,342	1,25
15	11,963	0,025394	84,906	0,50
30	13,309	0,029691	89,238	0,45
60	14,894	0,035996	96,673	0,40
90	14,914	0,036641	98,274	0,40
120	14,573	0,034779	95,462	0,41

15 dakika öğütmeye kadar potasyum feldispat cevherinin yüzey alanının hızlı bir şekilde arttığı ve bu süreden sonra 60 dk öğütmeye kadar yüzey alanının belirgin bir şekilde arttığı, bu süreden sonra 90 dk öğütmeye kadar yavaşça arttığı ve 120 dk öğütme süresinde çok az düştüğü görülmektedir (Şekil 5.8 (a)). Bunun nedeni, öğütmenin ilk sürelerinde tanelerin şiddetli biçimde ufalanmaları ve yeni yüzeylerin oluşması sonucu yüzey alanının artması olduğu değerlendirilmiştir. Artan öğütme süresiyle birlikte çok ince tanelerin birleşerek aglomera oluşturma sürecinin başlaması ve devam etmesiyle birlikte yüzey alanında düşüş olduğu görülmektedir. Öğütme süresiyle gözenek boyutu değişimini gösteren Şekil 5.8 (b)'den görüleceği üzere, 15 dk öğütme süresine kadar belirli bir artış sonrasında kademeli olarak daha yavaş artışı ve 120 dk öğütme süresinde ise gözenek boyutunda bir düşüşün olduğu gözlenmiştir. Bunun sonucunda, aşırı sürelerde öğütmenin, daha sıkı veya pekişmiş aglomeratlar oluşturduğu yorumu yapılmıştır.

BET özgül yüzey alanı analizinde hesapla bulunan ortalama BET tane boyu değerlerinin öğütme süresiyle değişimi Şekil 5.8 (c)'de gösterilmektedir. 15 dakika öğütmeye kadar potasyum feldispat cevherindeki tanelerin boyut ortalamasının belirgin bir şekilde dramatik olarak düştüğü ancak bu süreden sonra, 90 dk öğütmeye kadar kademeli olarak düşerken 120 dk öğütmeyle, aglomerat oluşumuna bağlı olarak, çok da az miktarda arttığı bulunmuştur.



Şekil 5.8: Potasyum feldispat cevherinin özgül yüzey alanı (a), gözenek boyutu (b) ve ortalama BET tane boyu (c) değerlerinin öğütme süresiyle değişimi.

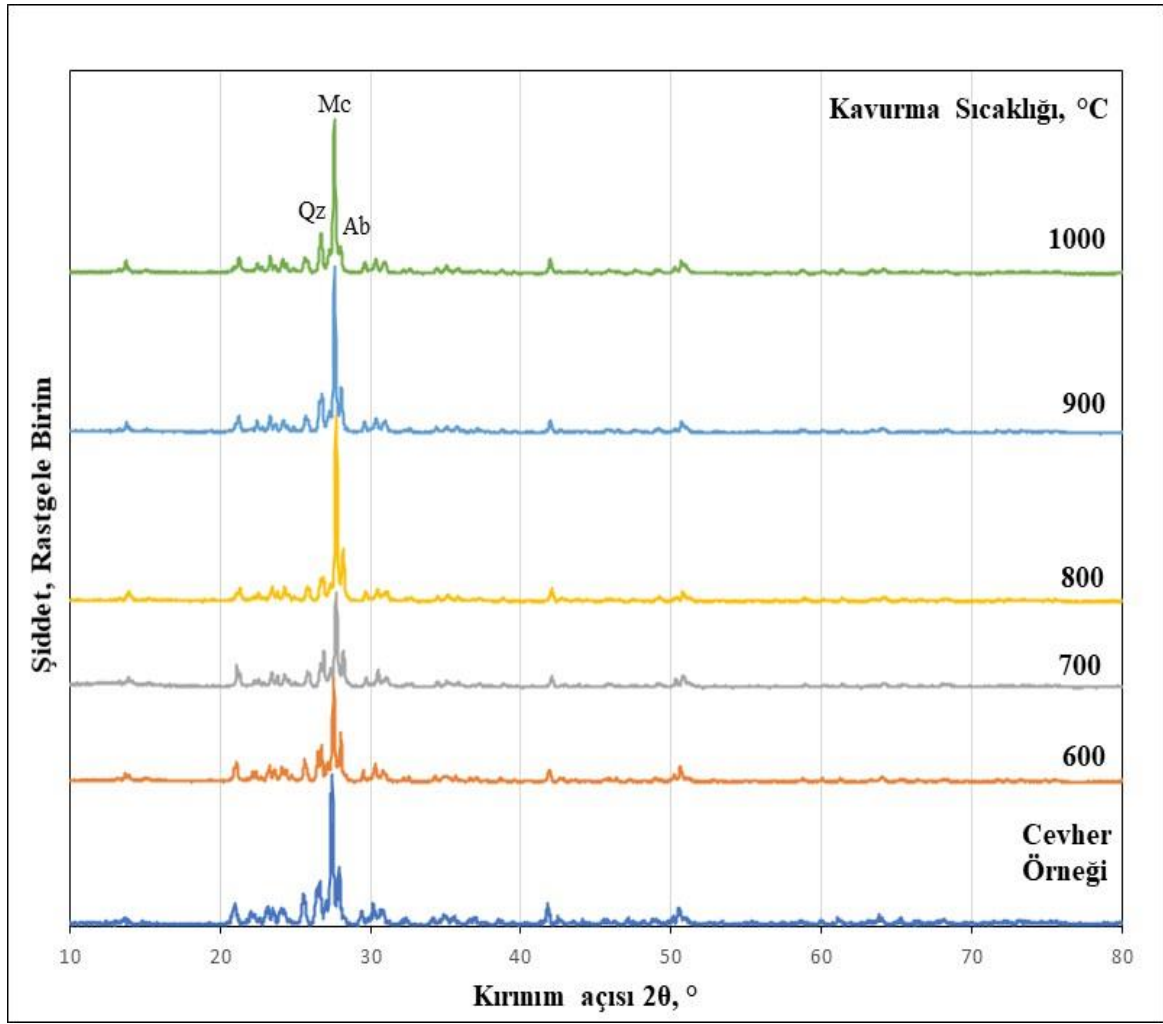
5.3 Kavurma

Deneysel çalışmaların bu bölümünde, potasyum feldispat cevherinden klorürleyici kavurma işlemiyle potasyum klorür üretilmesinde öğütme süresi ve kavurma sıcaklığının etkilerinin birlikte ortaya çıkarılacağı deneyler gerçekleştirilmiştir.

Potasyum feldispat cevherinin farklı sıcaklıklarda kalsiyum klorürle birlikte kavrulduğu deneysel çalışmalardan önce, çeşitli sürelerde öğütülmüş cevherin farklı sıcaklıklarda tek başına kavrulması sırasındaki davranışı ve öğütmeyle oluşan amorflaşmanın/kristalliğin değişimi XRD analizi kullanılarak incelenmiştir.

5.3.1 Öğütülmemiş cevherin tek başına kavrulması

Öğütülmemiş cevher örneğinin farklı sıcaklıklarda tek başına (yani CaCl_2 eklenmeden) kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD analizi bulguları Şekil 5.9'da gösterilmiştir. Görüleceği üzere, 1000 °C sıcaklığa kadar gerçekleştirilen kavurma işlemiyle elde edilen ürünlerdeki mikroklin, albit ve kuvarsın XRD piklerinin şiddetinde 600 ve 700 °C sıcaklıklardaki kavurmayla kayda değer bir değişim meydana gelmemiştir. 800, 900 ve 1000 °C sıcaklıklardaki kavurma, mikrokline ait $27,4^\circ$ 2θ kırınım açısında beliren pik şiddetinde göreceli bir artışa neden olmuştur. 1000 °C kavurma albite ait $27,9^\circ$ 2θ kırınım açısında beliren pik şiddetinde ise belirgin bir düşüşe yol açmıştır. XRD pik şiddetlerindeki artışın sebebi olarak ısıtma işlemlerin minerallerin kristallik derecesini artırması olarak değerlendirilirken, pik şiddetlerinin azalmasının sebebi olarak ise özgün kristallik özelliğinin değişmesi veya yeni bir minerale dönüşümün söz konusu olabileceği değerlendirilmiştir.



Şekil 5.9: Öğütülmemiş cevherin farklı sıcaklıklarda CaCl_2 olmaksızın tek başına kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri (Mc= mikroklin, Ab= albit, Qz= kuvars).

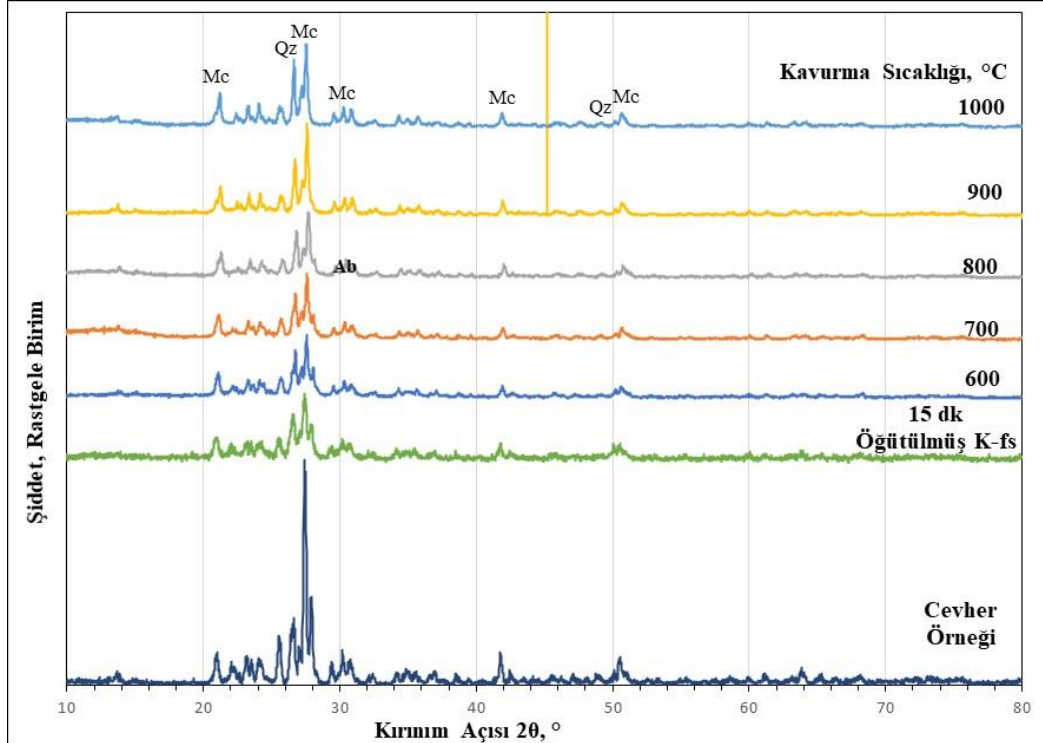
5.3.2 Öğütülmüş cevherin CaCl_2 olmaksızın tek başına kavrulması

5.3.2.1 15 dakika öğütülmüş cevher

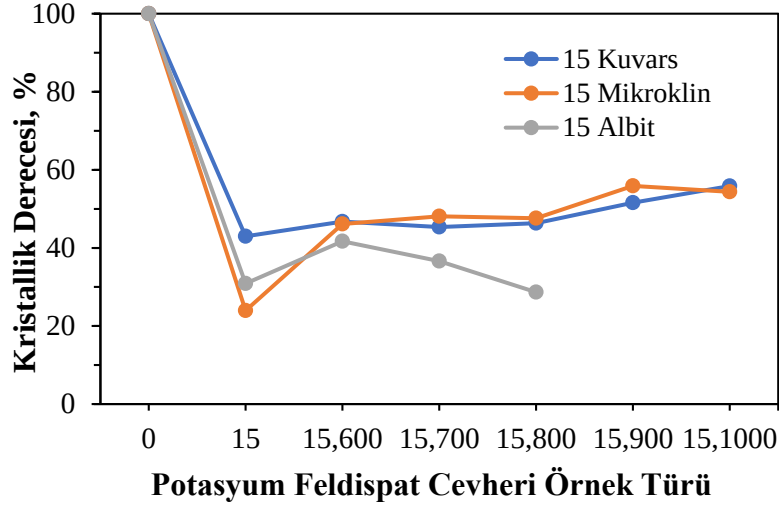
15 dakika öğütülmüş cevherin değişik sıcaklıklarda tek başına kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri, öğütülmemiş cevherin ve 15 dakika öğütülmüş cevherin XRD desenleriyle karşılaştırmalı olarak Şekil 5.10'da verilmiştir. Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevherlerdeki ve kavrurma ürünlerindeki mikroklin, albit ve kuvarsın kristallik derecesinin değişimi Şekil 5.10'da verilen XRD bulgularından yararlanılarak değerlendirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.11'de gösterilmiştir.

15 dk öğütmeyle cevherdeki mikrolin, albit ve kuvars kristal özelliklerini dramatik şekilde kaybederek yüksek oranda amorflaşmışlardır. 15 dakika öğütülmüş cevherin 600 °C’de kavrulmaya başlanmasıyla minerallerin kristallik derecelerinde artış yönünde belirgin bir değişim meydana gelmiştir. Kavrurma sıcaklığının artışıyla mikroklin ve kuvarsın kristallik derecesindeki artış yavaş biçimde devam ederken, albitin kristallik derecesinde düşüş meydana gelmiştir. 900 ve daha yüksek sıcaklıklarda albite ait pikler XRD deseninde artık görülemez olmuştur.

Mikroklin kristalleşme derecesinin 600 °C sıcaklıkta açıkça arttığı, kalsinasyon sıcaklığının 800 °C sıcaklığa kadar artmasıyla biraz yükselip, 900 °C sıcaklıkta belirgin olarak arttığı ve 1000 °C sıcaklıkta biraz düştüğü görülmüştür. 900 ve 1000 °C sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin XRD desenlerinde mikroklin ve albitin dışında yeni ve başka bir mineral fazına rastlanmamış olduğundan, mikroklinin ve albitin kristallik derecelerinin kavrurma sıcaklığıyla değişimin sebebi olarak bu sıcaklıkta XRD kristalografik özelliklerinin değiştiği yorumu yapılmıştır. Mineraller artan kavrurma sıcaklığına rağmen, 15 öğütmeyle kaybettikleri kristallik derecelerini bir daha kazanamamışlardır.



Şekil 5.10: 15 dk öğütülmüş potasyum feldispat cevherinin farklı sıcaklıklarda kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri (Mc= mikroklin, Ab= albit, Qz= kuvars)



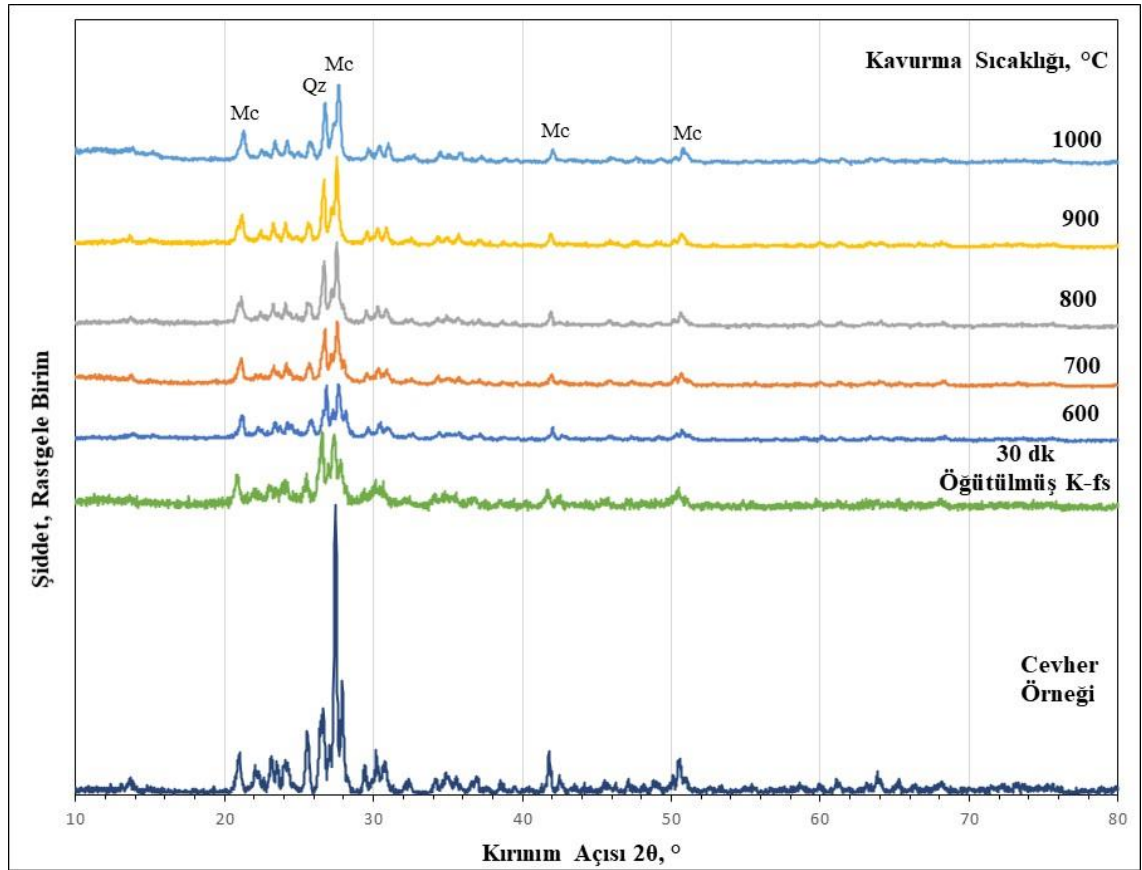
Şekil 5.11: Öğütülmemiş (0), 15 dk öğütülmüş (15) ve 15 dk öğütüldükten sonra değişik sıcaklıklarda kavrulmuş cevherdeki (15.600-1000) mikroklin, albit ve kuvarsın kristallik derecelerindeki değişim.

5.3.2.2 30 dk öğütülmüş cevher

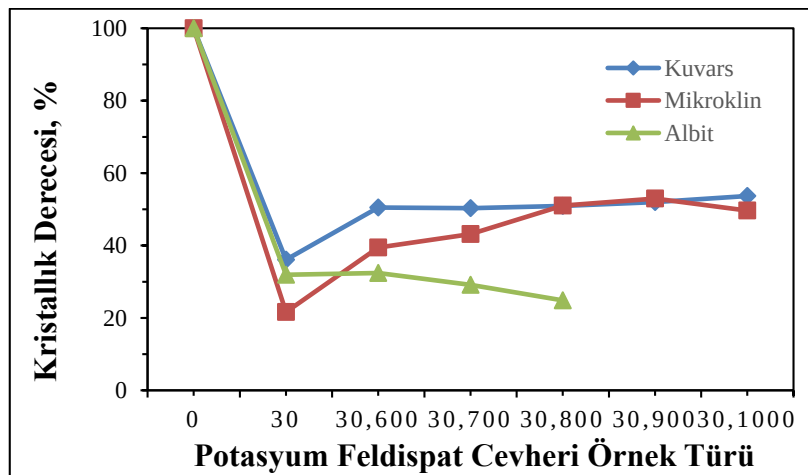
30 dk öğütülmüş cevherin değişik sıcaklıklarda kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri, öğütülmemiş cevherin ve 30 dakika öğütülmüş cevherin XRD desenleriyle karşılaştırmalı olarak Şekil 5.12’de verilmiştir. Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevherlerdeki ve kavurma ürünlerindeki mikroklin, albit ve kuvarsın kristallik derecesinin değişimi Şekil 5.12’de verilen XRD bulgularından yararlanılarak değerlendirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.13’de gösterilmiştir.

30 dakika öğütülmüş örneğe göre kalsine ürünlerdeki aynı minerallerin pik şiddetlerindeki değişim incelendiğinde ise, kuvars piklerinin bütün ürünlerde varlığını koruduğu ve pik şiddetinde 600 °C sıcaklıkta önemli bir değişimin olduğu, 600 – 1000 °C sıcaklığa kadar az yükseldiğini görülmektedir.

Mikroklin 600 °C sıcaklıkta da pik şiddetlerinde önemli değişimlerin olduğu fark edilip artışın 900 °C sıcaklığa kadar sürdüğü fakat 1000 °C’de düştüğü görülmüştür. Albit pikleri bu öğütme süresinde 900 °C sıcaklıktan itibaren kaybolmuştur.



Şekil 5.12: 30 dk öğütülmüş potasyum feldispat cevherinin farklı sıcaklıklarda kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri (Mc= mikroklin, Ab= albit, Qz= kuvars).



Şekil 5.13: Öğütülmemiş (0), 30 dk öğütülmüş (30) ve 30 dk öğütüldükten sonra değişik sıcaklıklarda kavrulmuş cevherdeki (30.600-1000) mikroklin, albit ve kuvarsın kristallik derecelerindeki değişim.

5.3.2.3 60 dk öğütülmüş cevher

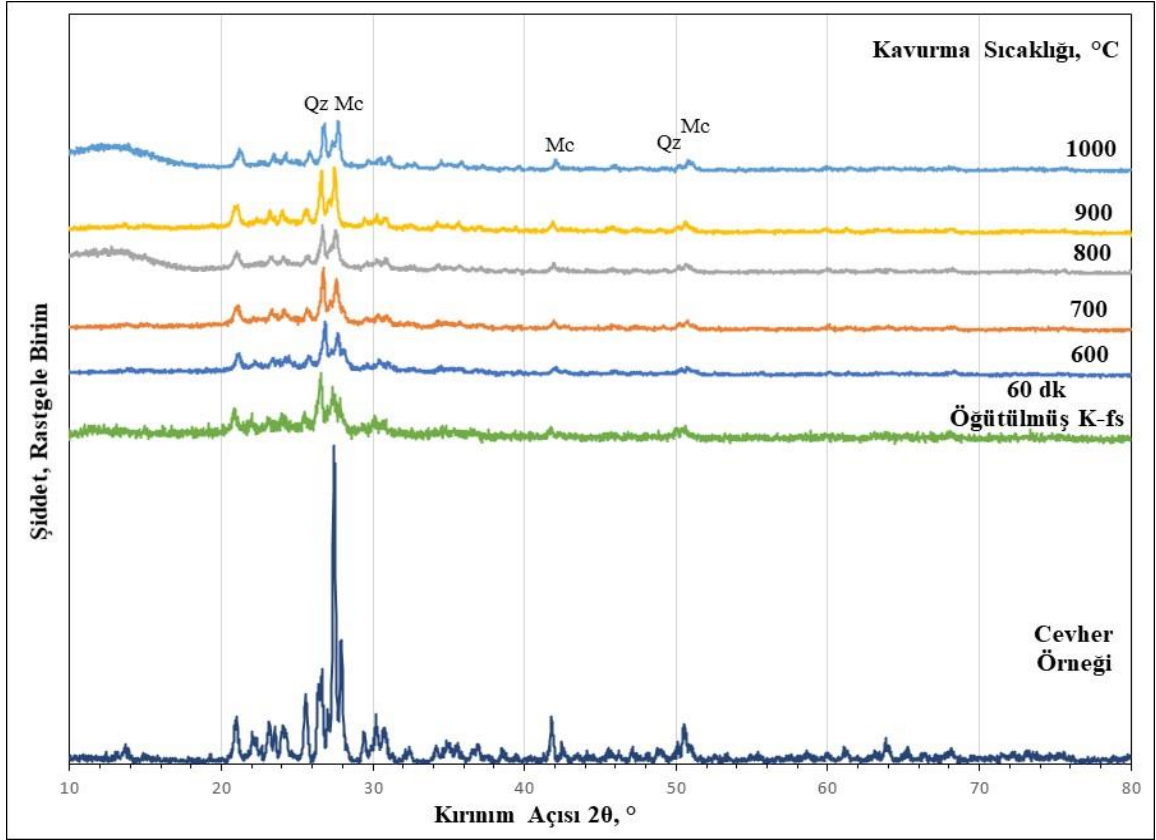
60 dk öğütülmüş cevherin değişik sıcaklıklarda kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri, öğütülmemiş cevherin ve 60 dakika öğütülmüş cevherin XRD desenleriyle karşılaştırmalı olarak Şekil 5.14’de verilmiştir. Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevherlerdeki ve kavurma ürünlerindeki mikroklin, albit ve kuvarsın kristallik derecesinin değişimi Şekil 5.14’de verilen XRD bulgularından yararlanılarak değerlendirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.15’de gösterilmiştir.

Şekil 5.15’de görülen kristallik derecesi değişim eğrileri incelendiğinde, mikroklin kristallik derecesinin 600°C’de önemli bir ölçüde yükselip 700- 900 °C sıcaklık aralığında daha az bir eğimle artmaya devam ettiği, ancak 1000 °C sıcaklıkta yine düştüğü belirlenmiştir.

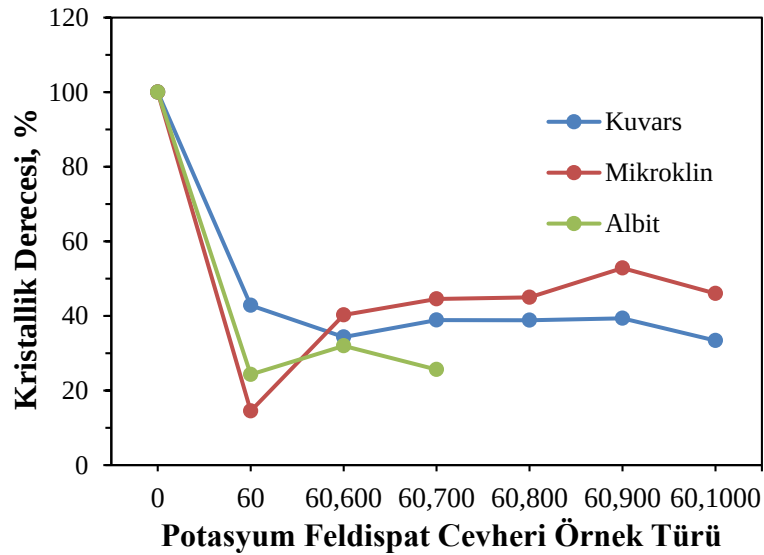
1000 °C sıcaklıkta kristallik derecesindeki düşüşün sebebi olarak hem feldispat minerallerinin hem de kuvarsın mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) oluşturmak üzere birbirleriyle termokimyasal reaksiyonlara girmeye başladığı değerlendirilmiştir. Ancak XRD desenlerinde mullite ait XRD piklerine henüz rastlanmamıştır.

Kuvarsın kristallik derecesi, her ne kadar 600 °C’de çok az miktarda düşmüş gibi görünse de 600- 900 °C sıcaklık aralığında aslında kayda değer oranda değişmemiştir. Sadece 1000 °C sıcaklıkta düşmüştür.

Albit piklerinin 800 °C sıcaklıkta artık görünmüyor olmasının sebebi olarak bu sıcaklıkta sodyumlu sanidin (anortoklaz: $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$) oluşumunun (Freeman vd., 2008) söz konusu olabileceği değerlendirmesi yapılmıştır.



Şekil 5.14: 60 dk öğütülmüş potasyum feldispat cevherinin farklı sıcaklıklarda kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri (Mc= mikroklin, Ab= albit, Qz= kuvars).

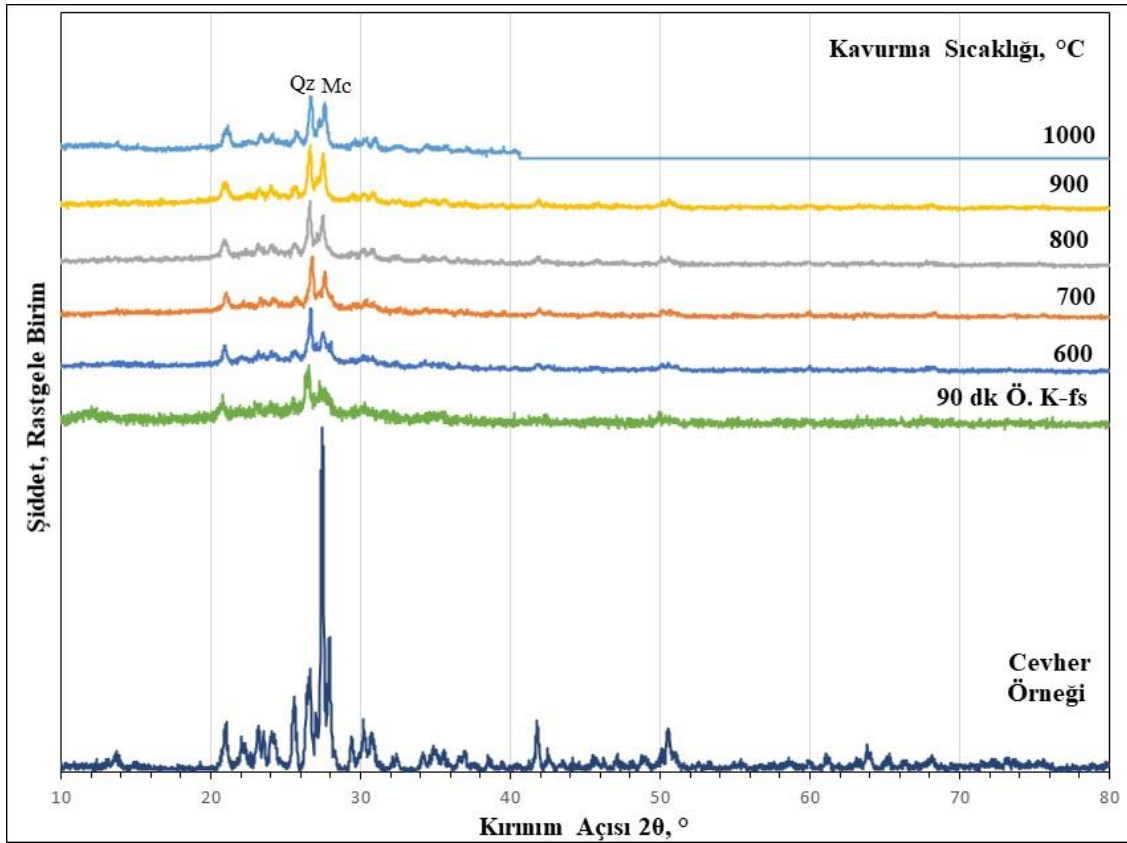


Şekil 5.15: Öğütülmemiş (0), 60 dk öğütülmüş (60) ve 60 dk öğütüldükten sonra değişik sıcaklıklarda kavrulmuş cevherdeki (60.600-1000) mikroklin, albit ve kuvarsın kristallik derecelerindeki değişim.

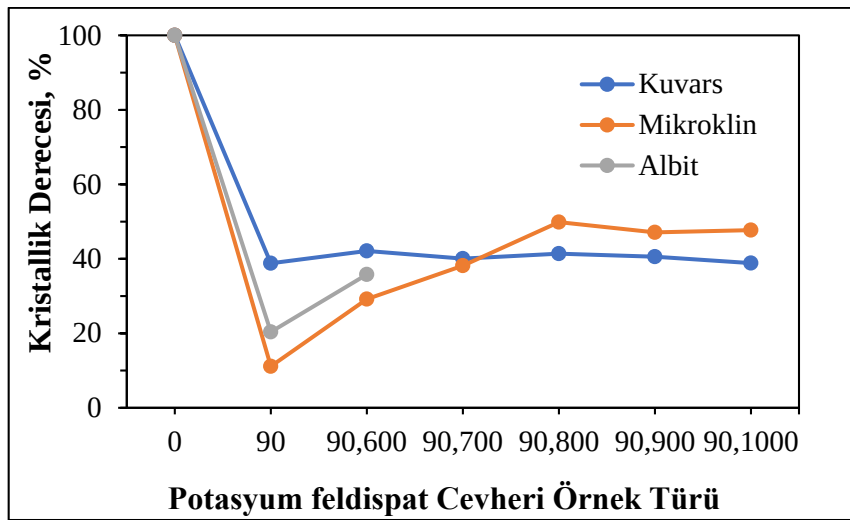
5.3.2.4 90 dk öğütölmüş cevher

90 dk öğütölmüş cevherin değişik sıcaklıklarda kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri, öğütölmemiş cevherin ve 90 dakika öğütölmüş cevherin XRD desenleriyle karşılaştırmalı olarak Şekil 5.16'da verilmiştir. Öğütölmemiş ve öğütölmüş cevherlerdeki ve kavurma ürünlerindeki mikroklin, albit ve kuvarsın kristallik derecesinin değişimi Şekil 5.16'da verilen XRD bulgularından yararlanılarak değerlendirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.17'de gösterilmiştir.

90 dk öğütölmüş cevherin kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenlerinde 60 dk öğütölmüş cevherinkilere göre önemli bir değişim fark edilmiştir. Mikroklinin kristallik derecesi 600 °C sıcaklıkta önemli bir ölçüde yükselip 800 °C sıcaklığa kadar artmaya devam etmiş ancak 900 ve 1000 °C sıcaklıklarda düştüğü görölmüştür. Kuvarsın, kristallik derecesinde 600-1000 °C sıcaklık aralığında önemli bir değişimin olmadığı görölmektedir. 600 °C'den daha yüksek sıcaklıklardaki kavurmayla elde edilen ürünlerin XRD desenlerinde albit piklerinin görölmemesinin sebebi olarak, mekanik aktivasyonun etkisiyle albitin daha düşük sıcaklıklarda sodyumlu sanidin'e (anortoklaz: (Na, K)AlSi₃O₈) dönüştüğü (Freeman vd., 2008) yorumu yapılmıştır.



Şekil 5.16: 90 dk öğütülmüş potasyum feldispat cevherinin farklı sıcaklıklarda kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri (Mc= mikroklin, Ab= albit, Qz= kuvars, Ö= Öğütme).

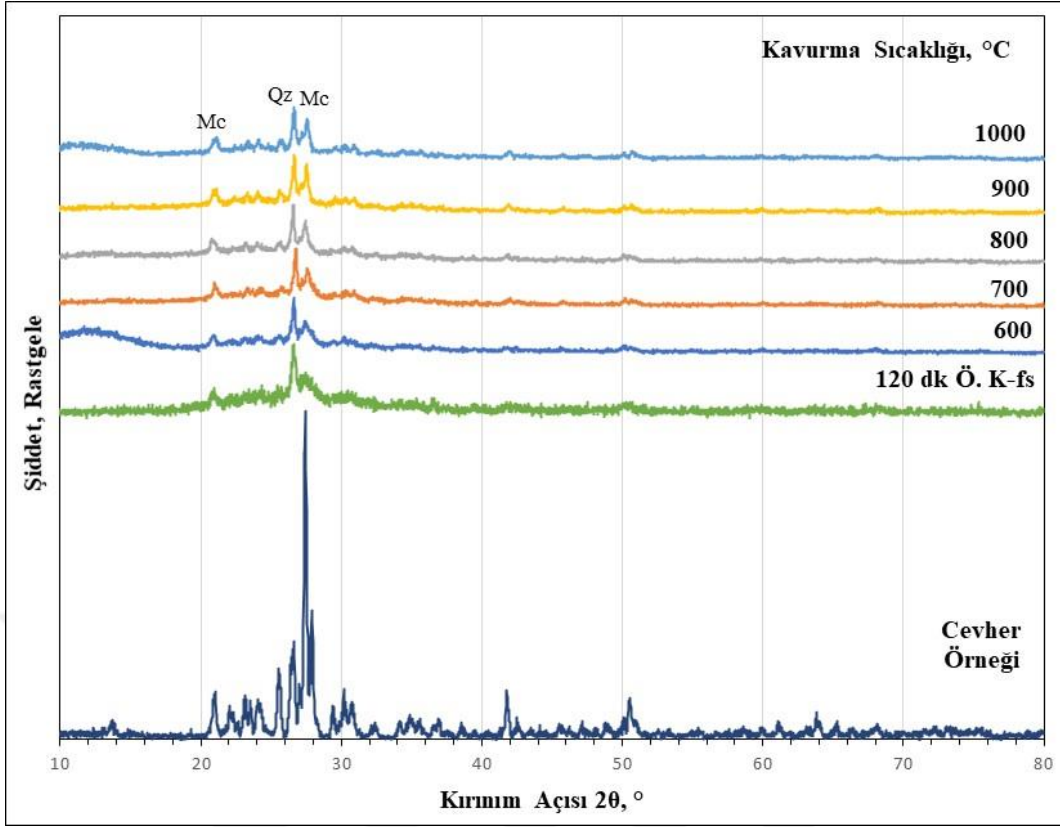


Şekil 5.17: Öğütülmemiş (0), 90 dk öğütülmüş (90) ve 90 dk öğütüldükten sonra değişik sıcaklıklarda kavrulmuş cevherdeki (90.600-1000) mikroklin, albit ve kuvarsın kristallik derecelerindeki değişim.

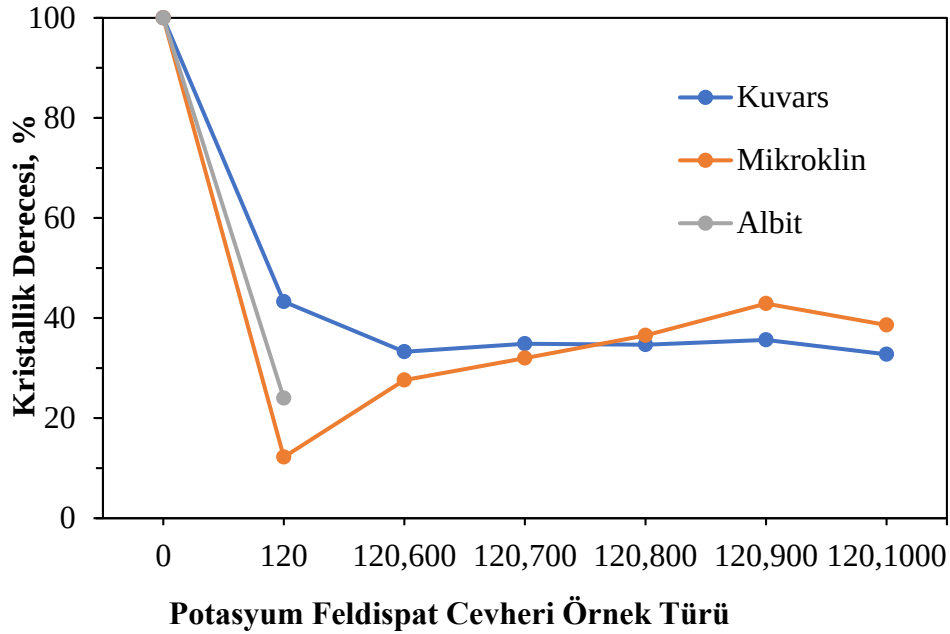
5.3.2.5 120 dk öğütölmüş cevher

120 dakika öğütölmüş cevherin değişik sıcaklıklarda kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri, öğütölmemiş cevherin ve 120 dakika öğütölmüş cevherin XRD desenleriyle karşılaştırmalı olarak Şekil 5.18’da verilmiştir. Öğütölmemiş ve öğütölmüş cevherlerdeki ve kavurma ürünlerindeki mikroklin, albit ve kuvarsın kristallik derecesinin değişimi Şekil 5.18’da verilen XRD bulgularından yararlanılarak değerlendirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.19’de gösterilmiştir.

Şekil 5.19 (b)’den izleneceği üzere, 120 dakika öğütölmüş cevherdeki kuvarsın kristallik derecesinde kavurma işleminin anlamlı bir etkisi görölmemektedir. Mikroklinin ise, 120 dakika öğütme sonucunda %10’lar düzeyine kadar düşen kristallik derecesi, kavurma sıcaklığının artışıyla doğru orantılı olarak 900 °C’a kadar %40’lar düzeyine kadar yükselmiştir. 120 dakika öğütme sonucunda kristallik derecesi %20’ler düzeyine kadar düşen albitin XRD piklerinin 600 °C sıcaklıkta elde edilen üründe görünmemesinin sebebi olarak anortoklaza dönüşümün meydana gelmiş olduğu değerlendirmesi yapılmıştır. 120 dakika öğütme özellikle albiti aktifleştirek mikroklinle düşük sıcaklıklarda katı çözelti oluşturmaya sebep olmuştur.



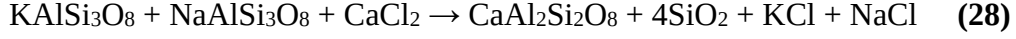
Şekil 5.18: 120 dk öğütülmüş potasyum feldispat cevherinin farklı sıcaklıklarda kavrulmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri (Mc= mikroklin, Ab= albit, Qz= kuvars, Ö: Öğütme).



Şekil 5.19: Öğütülmemiş (0), 120 dk öğütülmüş (120) ve 120 dk öğütüldükten sonra değişik sıcaklıklarda kavrulmuş cevherdeki (120.600-1000) mikroklin, albit ve kuvarsın kristallik derecelerindeki değişim.

5.3.3 Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevherin klorürleyici kavrulması

Yöntemler bölümünde açıklandığı üzere klorlayıcı kavurmada klor kaynağı olarak $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Kavurmada birim miktardaki cevher için kullanılması gereken en az $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ miktarını mikroklin ve albitin CaCl_2 ile yapacakları termokimyasal tepkimeler belirlemektedir (Eşitlik 28):



Kullanılacak CaCl_2 'ün tamamının mikroklin ve albit tarafından tüketileceği öngörülse de cevherdeki kuvarsın da tepkime oluşturması söz konusudur. Bu nedenle, cevherdeki mikroklin ve albitin tepkimeye girme olasılığını artırmak için stokiyometrik olarak gerekli olan miktardan daha fazla $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanıldığı gösteren çalışmalar bulunmaktadır.

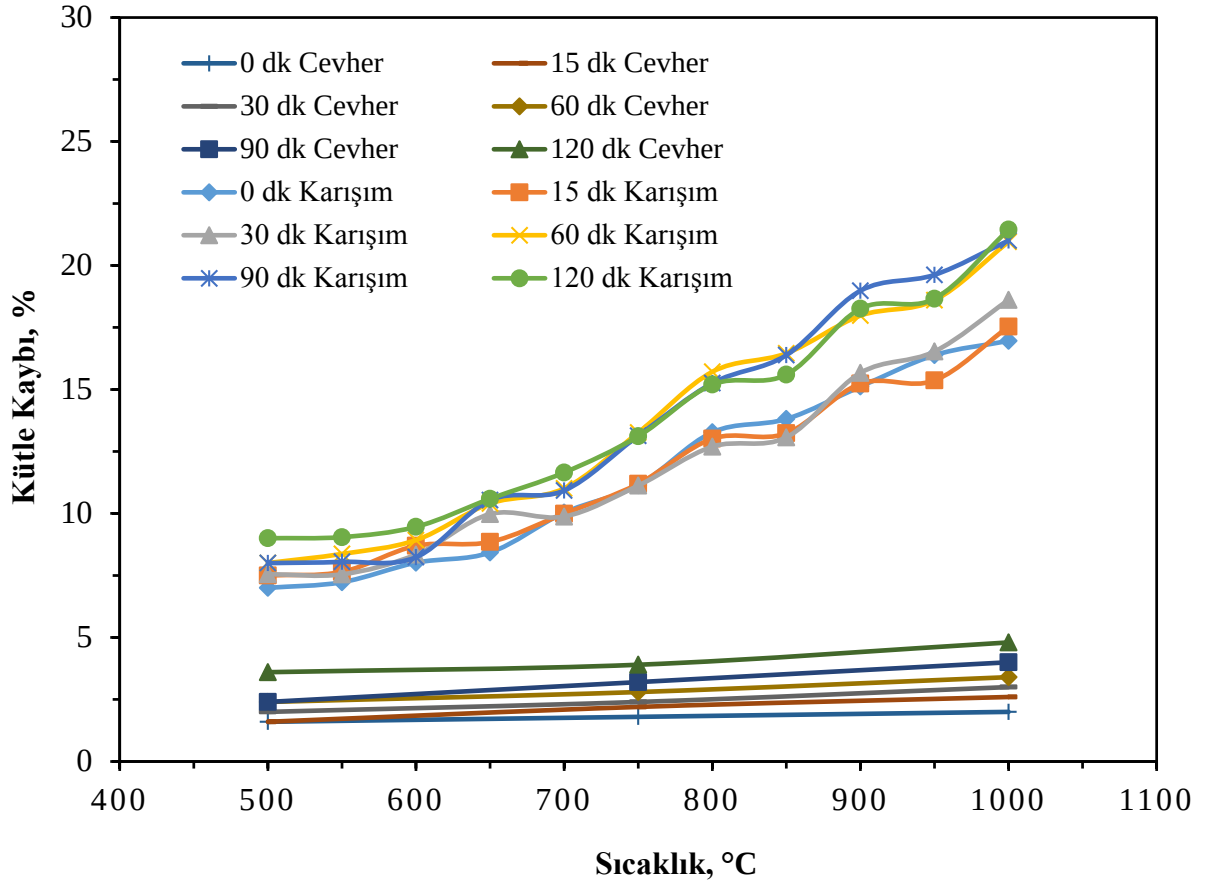
Jena ve diğ. (2014) mekanik olarak aktifleştirilmiş nefelinli siyenit kullanarak ve cevher/ CaCl_2 = 1/0,8 oranında kavurmayla %99,6 potasyum kazanımı elde etmiştir. Yuan ve diğ. (2015) 10:15 CaCl_2 oranı ile %91,8 potasyum verimi bildirmiştir. Serdengeçti (2018) tarafından nefelinli cevherden 10:15 CaCl_2 oranındaki karışımından %99,8 potasyum kazanımı elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasında, cevhere eklenecek CaCl_2 miktarını deneysel olarak belirlemek üzere, sulu çözeltide potasyum kazanımına eklenen CaCl_2 miktarının etkisi incelenmiştir. Bunun için 10 g öğütülmemiş cevher ile 11, 12 ve 12,5 g CaCl_2 karışımları 850 °C sıcaklıkta 60 dakika kavrulmuştur. Su liçi sonunda aşağıdaki potasyum kazanımları sırasıyla, %45,85, %43,01 ve %43,49 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, klorlayıcı kavurma çalışmalarında cevher/ CaCl_2 oranı 10/11 (g/g) olarak sabit tutulmuştur.

Klorlayıcı kavurma sıcaklığı ise 500 °C'den başlayıp 50 °C artışlarla 1000 °C'ye kadar artırılmıştır. Cevher/ CaCl_2 karışımının belirlenen sıcaklıkta bekleme süresi 1 saat olarak sabit tutulmuştur.

Şekil 5.20'de Cevher/ CaCl_2 karışımlarının kavurma sırasındaki kütle kaybı oranlarının kavurma sıcaklığıyla değişimini göstermektedir. Aynı şekilde ayrıca, çeşitli sürelerde öğütülüp tek başına kavrulmuş cevherin de kavurma sırasındaki kütle kaybı değişimi de gösterilmektedir. Cevherin 1000 °C'de ölçülen ateşte kayıp miktarı %0,9 olmakla birlikte (Çizelge 5.1), deneysel bulgulara göre 500 °C'de, öğütülmemiş cevherin kütle kaybı %1,6 iken, 1000 °C'de %3,6'ya yükselmiştir. Öğütme süresinin artışıyla da birlikte artarak, 120 dk öğütülmüş cevherin kütle kaybı 1000 °C'de %4,8 olarak hesaplanmıştır. Cevherdeki mikroklin, albit ve kuvarsın susuz veya OH içermeyen mineraller olduğu dikkate

alındığında, tek başına kavrulmuş cevherde sıcaklık artışıyla ve öğütme süresi artışıyla doğru orantılı olarak meydana gelen kütle kaybı artışının sebebi hakkında daha ayrıntılı mineralojik çalışmaların yapılmasına gereksinim bulunmaktadır.



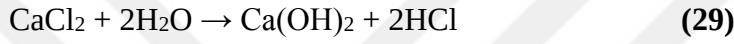
Şekil 5.20: Cevher/ CaCl_2 karışımlarının ve cevherin tek başına kütle kaybının kavurma sıcaklığıyla değişimi.

Karışımlar söz konusu olduğunda, 500 °C'de kavurma, en yükseği 120 dakikada (~%9) ve en düşüğü 0 dakikada (~%7) olmakla birlikte, tüm örnekler ~%7-9 arasında kütle kaybına yol açmıştır. Çok önemli bir değişiminin olmadığı 500 ve 600 °C' sıcaklıklarda ölçülen kütle kaybının cevherle karıştırılan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun dehidratasyonundan kaynaklanmakta olduğu düşünülmüştür. Zira TG analizine (Şekil 5.21) göre (Essen vd., 2009), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 150 °C sıcaklığa kadar kütle kaybını kaybederek CaCl_2 'ye dönüşmekte; bu sıcaklıktan sonra ölçüm sınırı 300 °C'a kadar başka bir kütle kaybı meydana gelmemiştir. 150 °C'ye atmosferik koşullarda fırında kurutulmuş $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın kütle kaybı miktarı ise %24,5 olarak bildirilmektedir (Essen ve diğ, 2009).

Sıcaklık 650 °C olduğunda karışımlardaki kütle kaybı ortalama %10'a ulaşmıştır. Bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı değişim hızının arttığı anlaşılmaktadır. 900 °C'den itibaren 1000 °C'ye kadar meydana gelen kütle kaybının başlıca sebebi olarak KCl ve NaCl'in buharlaşarak ortamdan uzaklaştığı değerlendirilmiştir. 650 – 1000 °C sıcaklık aralığında meydana gelen kütle kaybı ~%10 olup, toplam kütle kaybı neredeyse %20 olarak hesaplanmıştır. Özellikle 60, 90 ve 120 dk öğütme ürünlerinin kütle kaybı değişim eğrileri 650 °C'den itibaren diğerlerinden ayrılmaktadır. Bu üç örneğin kütle kaybı diğerlerinden her sıcaklıkta daha yüksek olmuştur.

650 – 900 °C aralığında meydana gelen kütle kaybının sebebi olarak, kalsiyum klorürün dehidratasyonu dışında, literatürde farklı reaksiyonlarla açıklanmıştır.

Eşitlik 28'de 500 °C'den düşük sıcaklıklarda (Bishoff ve diğ, (1996),



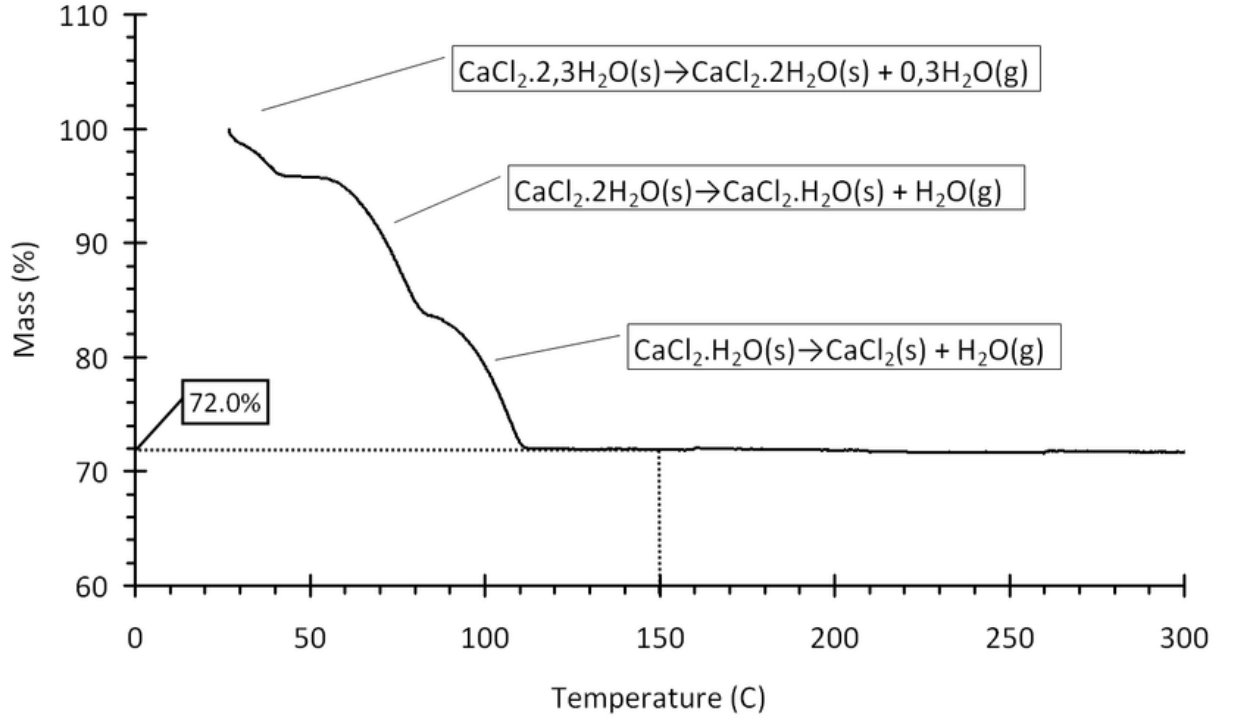
Eşitlik 29'da 700 °C'den yüksek sıcaklıklarda ise (Yuan ve diğ, 2015; Mori ve diğ, 2019),



Reaksiyonlarının meydana gelebildiği bildirilmektedir. Deneysel çalışmalar sırasında, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu tek başına 1000 °C'a kadar ısıtılmıştır. Nitel olarak belirlemek üzere yapılan testlerde, elde edilen kalsinasyon ürününün suda çözündüğü, suyun pH'sini 11-12'ye yükselttiği ve beyaz bir çökelek meydana geldiği gözlemlenmiştir. Kalsinasyon ürününün CaO olduğu, ürünün suyla aşağıdaki tepkime sonucu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oluşturmasıyla gösterilmiştir (Eşitlik 30):



Kondo ve diğ. (1978) ve Jiang ve diğ. (2004) tarafından da bildirilen bu reaksiyonlar sonucu, kavurma ortamındaki su varlığı ve sıcaklığın yüksekliğine bağlı olarak oluşan HCl'in uçarak uzaklaşmasıyla ortamdan klor kaybı yoluyla cevher/ CaCl_2 karışımlarından kütle kaybı meydana geldiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 5.21: CaCl_2 kütle kaybının kavurma sıcaklığıyla değişimi (Essen vd., 2009).

5.3.3.1 500 °C’de klorürleyici kavurma

Öğütülmemiş ve çeşitli süreler öğütülmüş tüm cevher örneklerinin 500 °C’de gerçekleştirilen klorlayıcı kavrulmasıyla elde edilen kavrukların XRD desenleri Şekil 5.22’de topluca gösterilmektedir. Aynı şekil üzerinde, bir kavruğa ait XRD deseniyle bağdaştırılmış olarak, ilgili kavruğun su liçiyile ortaya çıkarılan potasyum kazanım miktarı da (% K) verilmiştir. Böylece, söz konusu sıcaklıkta kazanılabilecek potasyum miktarı hakkında bilgi verilmek istenmiştir.

Öğütülmemiş örneğin XRD desenleriyle karşılaştırıldığında, öğütme süresi arttıkça, mikroklin (Mc), albit (Ab) ve kuvars (Qz) aşırı öğütme sonucunda ortaya çıkan kısmen amorf özelliklerini 500 °C sıcaklıkta kavrulmayla tekrar (kısmen) kazanmışlardır.

Çizelge 5.5, 500 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen klorlayıcı kavurma sonucunda her öğütme süresiyle elde edilmiş kavruklardaki mineral varlığını XRD desenlerinde tespit edilebildiği kadarıyla listelemektedir. Buna göre, cevherdeki mikrolin, albit ve kuvars varlığı dışında kavruklarda, XRD cihazı mineral fazları kütüphanesinde adı sinjarit (Sin) olan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve hidrofilin (Hy) olan CaCl_2 de kendilerini göstermişlerdir. Bu türlerin ortaya çıkışının cevher örneklerine gerekli olandan fazla miktarda CaCl_2 eklenmesinin bir sonucu olduğu

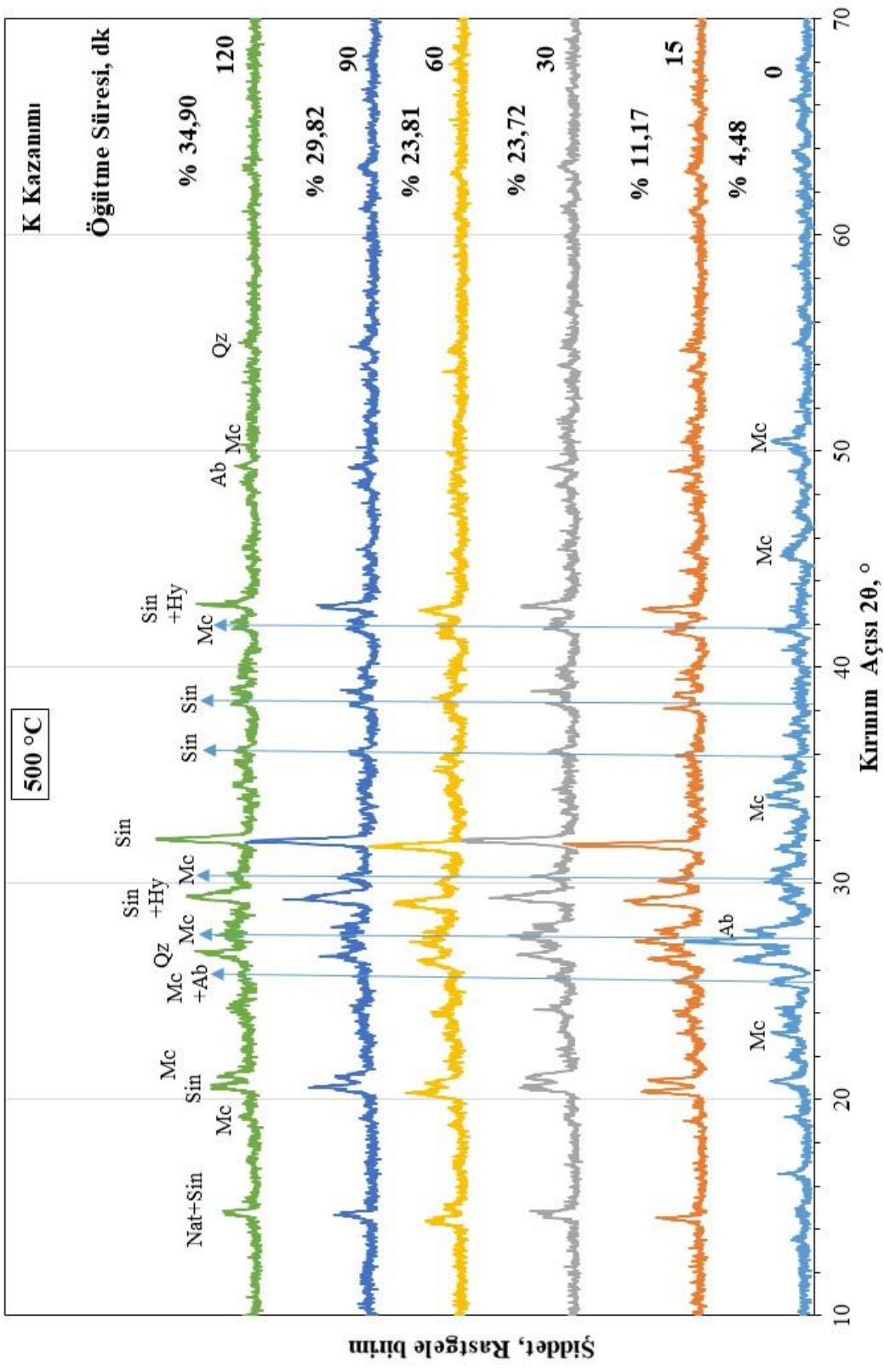
değerlendirilmiştir. Bunun yanında, 90 ve 120 dk öğütülmüş cevher kavruklarında $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ izine rastlanmıştır. Bunun sebebi olarak, kavruk içerisinde tepkimeye girmeyen CaCl_2 'ün XRD analizinden önce havadan nem çekmiş olabileceği değerlendirilmiştir.

Öğütülmüş veya öğütülmemiş tüm cevher örneklerinin 500 °C sıcaklıkta elde edilen kavruklarının XRD desenlerinde KCl ve NaCl'e ait herhangi bir XRD piki tespit edilememiştir. Bununla birlikte, kavrukların suyla liçi çalışmalarından bir miktar potasyumun çözeltiye geçtiği ortaya çıkmıştır. Öğütülmemiş cevherin klorürleyici kavurmasıyla %4,48 oranında K kazanılırken, öğütme süresi arttıkça, öğütülmüş üründen elde edilen kavruktan K kazanımı da doğrusal olarak artmış ve 120 dk öğütülmüş cevher için K kazanımı %34,90 olarak hesaplanmıştır. Özellikle öğütülmemiş cevherdeki çok düşük K kazanımının başlıca sebebinin 500 °C sıcaklıkta feldispat ile CaCl_2 arasında yer değiştime tepkimesiyle KCl ve NaCl oluşturmak üzere yeterli enerjinin bulunmamasıdır. Bu arada, öğütme süresindeki artışla doğrusal olarak artan K kazanımı durumundan hareketle, aşırı öğütlemeyle minerallere aktarılan yoğun enerjinin düşük sıcaklıklarda bile feldispat- CaCl_2 termokimyasal tepkimesini aktifleştirebileceği değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.5: 500 °C'de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki minerallerin varlığı.

Öğütme Süresi, dk	Mikroklin	Albit	Kuvars	Sinjarit	Hidrofilit
0	+	+	+	+	+
15	+	+	+	+	+
30	+	+	+	+	+
60	+	+	+	+	+
90	+	+	+	HH*	+
120	+	+	+	HH	+

* Antarsitit: $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Şekil 5.22: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 500 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri (Mc= mikroklin, Ab= albit, Qz= kuvars, Sin: sinjarit, Hy: hidrofilit)

5.3.3.2 550 °C’de klorürleyici kavurma

Öğütülmemiş örneğin XRD desenleriyle karşılaştırıldığında, öğütme süresi arttıkça, mikroklin, albit ve kuvars aşırı öğütme sonucunda ortaya çıkan amorfluk/kristallik özelliklerini 550 °C sıcaklıkta kavrulmayla da korumakta oldukları bulunmuştur (Şekil 5.23). Tüm örneklerin XRD desenlerinde kavurmada aşırısı kullanılan CaCl_2 ’ün kavurma sonucu ortaya çıkan türleri de kendilerini göstermektedir. Bu sıcaklıkta kavurmada, öncekinden (500 °C) farklı olarak, öğütülmemiş örneğin kavruğu da dahil olmak üzere tüm kavruklarda anortit ve halitin XRD izlerine rastlanmıştır. Çizelge 5.6’da 550 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen klorlayıcı kavurma sonucunda her öğütme süresiyle elde edilmiş kavruklardaki mineral varlığını XRD desenleriyle tespit edilebildiği kadarıyla bildirmektedir. XRD desenlerinde ayırdedilebilir nitelikte silvit (Syl) piklerine rastlanmış olsa da, her kavruktan kazanılan K oranı değerlerine bakıldığında, öğütülmemiş cevherde bile kazanımının %20’nin üzerine çıktığı, öğütme süresindeki artışla birlikte artış eğilimi sürdüğü görülmüştür. Miktarı düşük de olsa sulu çözeltide potasyum varlığı kavruklarda silvit varlığına işaret etmektedir. XRD desenlerinde silvit görülememesinin sebebi olarak, halitten farklı biçimde, bu sıcaklıktaki tepkime sonucunda XRD kırınım deseni verecek kadar kristalleşmenin olmadığı yorumu yapılmıştır.

Öğütülmemiş cevherin kavruğu da dahil olmak üzere, tüm kavrukların XRD desenlerinde anortit’in Sodyumlu anortit biçimindeki piklerine de rastlanılmıştır. Bunun, albit-anortit eksolüsyon oluşumunun bir sonucu olduğu, böylece albitten anortite dönüşümün bu sıcaklıkta başlamış olduğu yorumu yapılmıştır. Ayrıca, uzun öğütme sürelerinin kavruklarında, larnite de Ca_2SiO_4 (Lrn) rastlanmıştır. Cevherdeki kuvarsın da uzun öğütme sürelerinde amorflaşarak tepkimeye girme yeteneği kazandığı, böylece kalsiyum silikat türlerinin oluşunu sağlayacak biçimde aktifleştirdiği yorumu yapılmıştır.

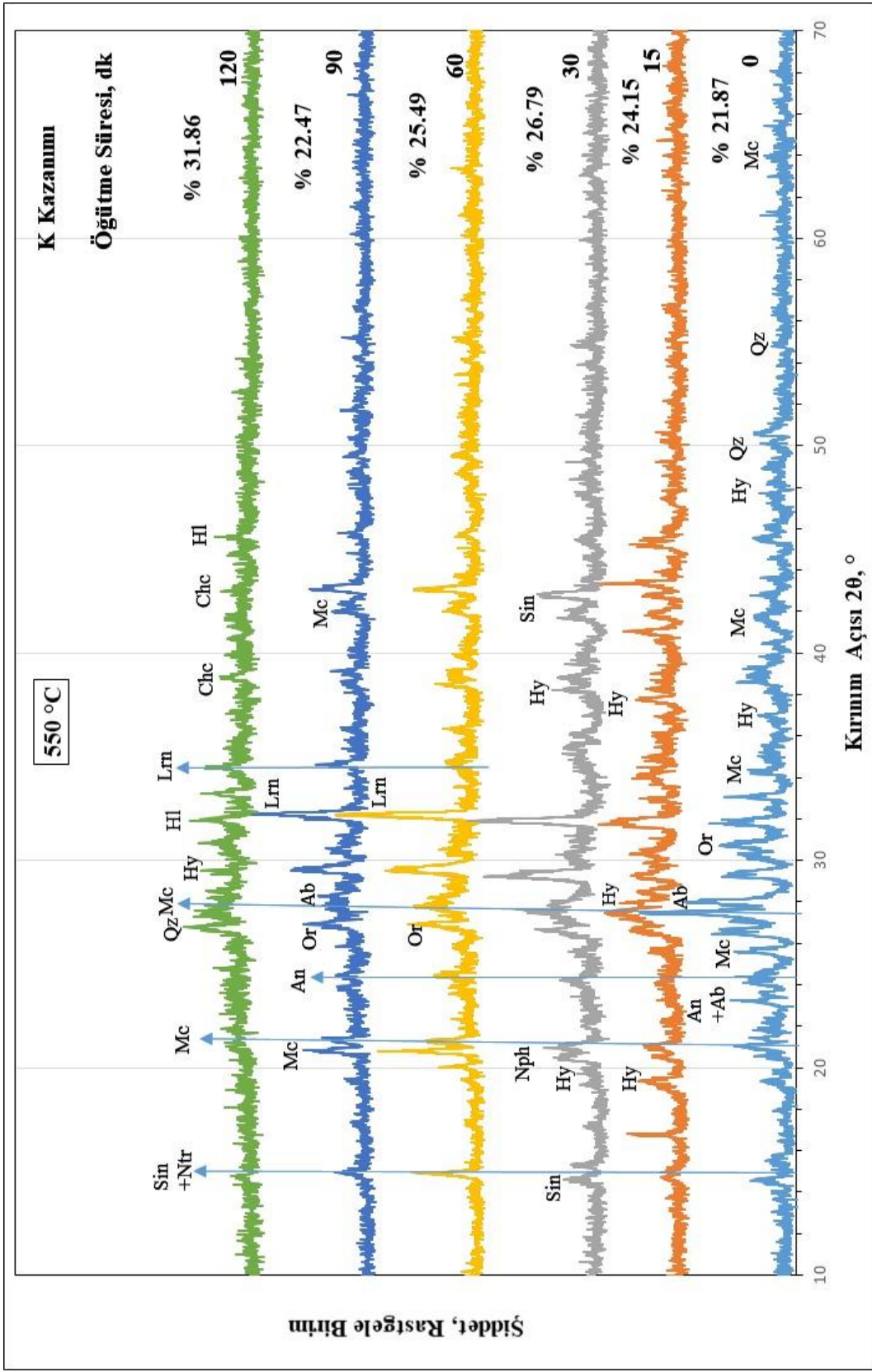
Öğütme süresinin artışıyla, albit piklerinin kırınım şiddetleri düşmüştür. $26,51^\circ$, $27,80^\circ$, $27,99^\circ$ ve $30,8^\circ$ kırınım açılarında tespit edilmiş olduğu gibi, Ca’lu albit eksolüsyonu halinde anortitleşme meydana gelmiştir.

Bununla birlikte, bu sıcaklıkta, Mc’nin kırınım şiddeti de öğütme süresinin artışıyla birlikte azalmaya başlamış, XRD desenlerinde K’ca zengin nefelin (K, Na) AlSiO_4 (Nph) ortaya çıkmıştır. Mikroklin, nefelin, larnite hatta bir sodyum silikat türü olan natrolitin bütün öğütme sürelerinin kavruklarında, özellikle 30, 60, 90 dk öğütme sürelerinde görülmeye başlanmasının sebebi olarak düşük sıcaklıklarda dahi artık yer değiştirmenin başladığı,

bunların eksolüsyon reaksiyonlarının (katı kristal fazdan ayrılma veya çöktürme süreci), Nelson (2011) bir sonucu olduğu değerlendirilmiştir. Eksolüsyon reaksiyonları ikili minerallerin (Na, K) veya (Na, Ca) arıdanmasıdır.

Çizelge 5.6: 550 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.

Öğütme Süresi, dk	Mikrokin	Albit	Kuvars	Anortit	Halit	Sinjarit	Hidrofililit
0	+	+	+	+	+	+	+
15	+	+	+	+	+	+	+
30	+	+	+	+	+	+	+
60	+	+	+	+	+	+	+
90	+	+	+	+	+	+	+
120	+	+	+	+	+	+	+



Şekil 5.23: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 550 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri (Mc= mikroklin, Ab= albit, Qz= kuvars, An: anortit, Sin: sinjarit, Hy: hidrofilit, Hl: halit, Nph: nefelin, Lrm: larnit).

5.3.3.3 600 °C’de klorürleyici kavurma

Öğütülmüş cevherlerin 600 °C’de gerçekleştirilen klorlayıcı kavurma işleminde, aşırı öğütmenin sonucu olarak ortaya çıkan minerallerin amorfliğunun devam ettiği görülmüştür (Şekil 5.24). Bununla birlikte, öğütülmemiş cevherdeki mikroklinin bu sıcaklıkta sanidine $(K,Na)(Si_3Al)O_8$ dönüştüğü, sanidin piklerinin şiddetinin 15 dakikadan uzun sürelerin kavruklarında azalmaya başladığı ve onun yerine potasyumca zengin nefelinin $((K, Na)AlSiO_4)$ oluştuğu belirlenmiştir. 120 dk öğütülmüş cevherin kavruğunda nefelin pikleri kaybolurken sanidin ve ortoklazın XRD izlerine rastlanılmıştır.

Ayrıca, 90 dk öğütülmüş cevherin klorlayıcı kavrulmasıyla elde edilen kavrukta silvit de artık kristal olarak belirtmeye başlamıştır. K kazanımı öğütülmemiş cevher için %13,77 gibi düşük bir değerde kalırken, silvit XRD piklerinin çok daha fazla belirgin olduğu 120 dk öğütmenin kavruğundan K kazanım oranı ise %39,18 olarak bulunmuştur. Cevherdeki mikroklin aşırı öğütmeyle büyük oranda amorfleşmiş olsa da tamamıyla silvit vermek üzere $CaCl_2$ ile yeterli tepkime yapacak sıcaklık koşullarının henüz sağlanmış olduğu yorumu yapılmıştır.

Öğütülmemiş cevherin kavruğunda düşük kırınım şiddetinde izlenen halit öğütülmüş cevherlerin kavruklarında daha yüksek kırınım şiddetleriyle kendisini göstermiştir. Aynı biçimde, öğütülmemiş cevher kavruğunda anortitin de kırınım şiddetleri düşük iken öğütme süresi arttıkça göreceli olarak artmış olmakla birlikte, 90 dk öğütmenin kavruğunda anortit yanında Sodyumlu anortit pikleri de ayırdedilmiştir.

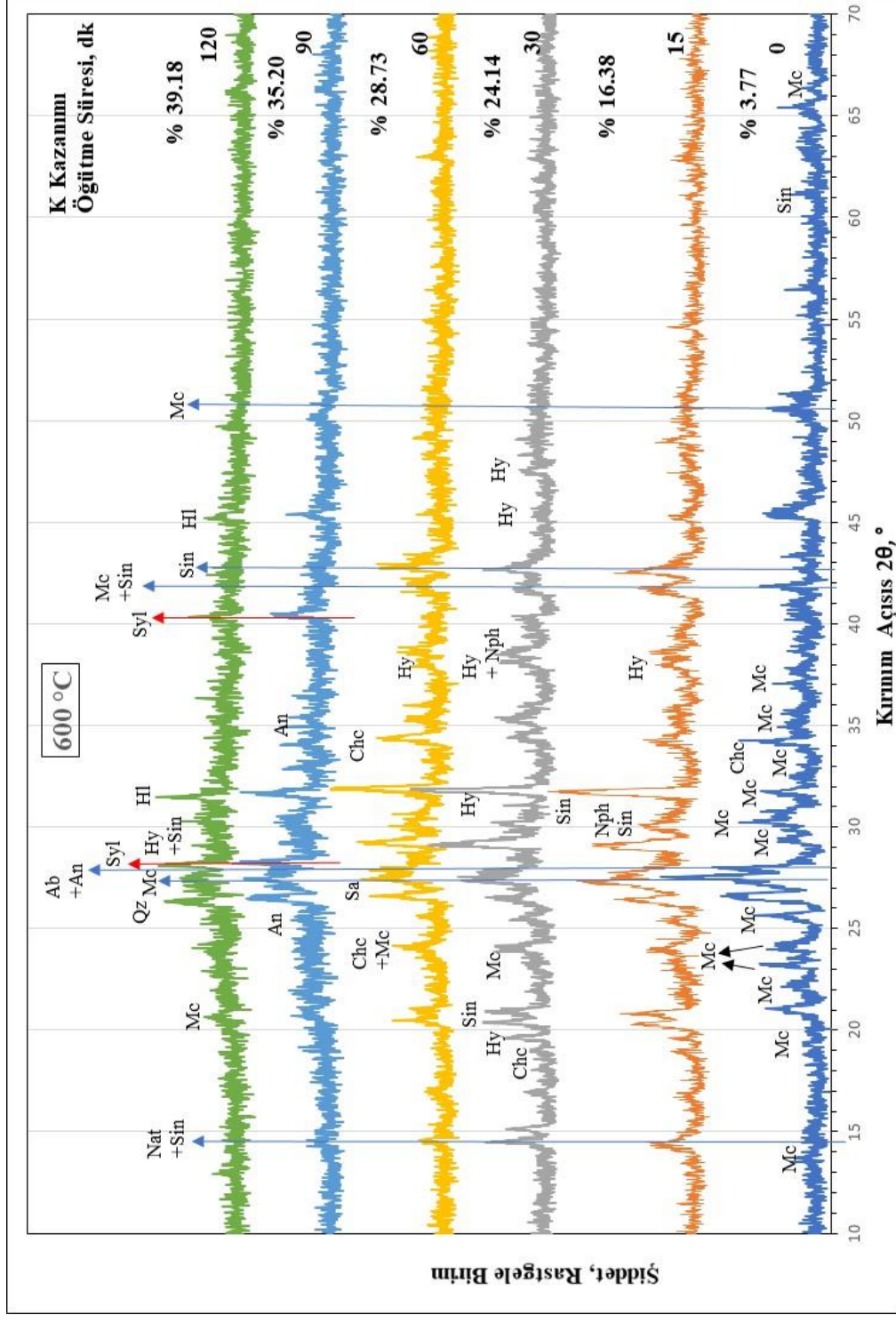
550 °C sıcaklıkta elde edilen kavruklarda olduğu gibi 600 °C’nin kavruklarında da sanidin, nefelin, larnit ve natrolit bütün öğütme sürelerinde ve özellikle 30, 60, 90 dk örneklerinde orta ve düşük kırınım şiddetli piklerle ortaya çıkmıştır.

$CaCl_2$ türleri olarak sinjarit ve hidrofilit’in kırınım şiddetlerinde öğütme süresindeki artışla birlikte düşüş meydana gelmiştir. Bu arada, öğütülmemiş cevherin ve 15, 30, 60 dk öğütülmüşlerin kavruklarında $KCl.CaCl_2$ kimyasal formülüyle ifade edilen klorokalsitin XRD piklerine rastlanmış olup, 90 ve 120 dk öğütülmüşlerin kavruklarındaki klorokalsitin kırınım şiddetleri düşmüştür. Öte yandan bu iki sürenin kavruğunda silvitin pikleri daha belirgin hale gelmiştir. Kavruklardaki sinjarit ve hidrofilit aşırı miktarda kullanılan klorlayıcıdan arta kalan türlerdir. Klorokalsit varlığı ise yine aşırı kullanılan klorlayıcı maddenin silvitte de katı çözelti oluşturup istenmeyen türler oluşturabileceği riskini işaret etmektedir.

Çizelge 5.7’da 600 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen klorlayıcı kavurma sonucunda her öğütme süresiyle elde edilmiş kavruklardaki mineral varlığını XRD desenleriyle tespit edilebildiği kadarıyla bildirmektedir.

Çizelge 5.7: 600 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.

Öğütme Süresi, dk	Mikroklin	Albit	Kuvars	Silvit	Halit	Anortit	Sinjarit	Hidroflit
0	+	+	+	-	+	+	+	+
15	+	+	+	-	+	+	+	+
30	+	+	+	-	+	+	+	+
60	+	+	+	-	+	+	+	+
90	+	+	+	+	+	+	+	+
120	+	+	+	+	+	+	+	+



5.3.3.4 650 °C’de klorürleyici kavurma

Öğütülmemiş cevher örneğinin 650 °C sıcaklıkta klorürleyici kavurmayla elde edilen kavruğunun XRD deseninde birincil tüm minerallerin XRD pik yükseklikleri azalıp pik genişlikleri artmıştır (Şekil 5.25). Öğütülmüş cevherlerin kavruklarında ise aşırı öğütmenin sonucu oluşan amorflaşmanın izleri hala gözleniyor olmakla birlikte, 15 dk öğütülmüş cevher kavruğunda mikroklin ve albit pikleri kristallik derecesinde artışı andıracak biçimde daralıp yükselmiştir. Ancak, 30, 60, 90, 120 dk öğütme kavruklarında mikroklinin pik şiddetlerinde düşüş gözlenmiştir.

Öte yandan, bu sıcaklıkta silvitin pik şiddeti öğütülmemiş cevher kavruğunda çok düşük iken öğütme süresi artışıyla birlikte silvit pikleri 60 ve 90 dk öğütme kavruklarında daha belirgin ve kırınım şiddetleri yüksek olarak ortaya çıkmıştır. Bu arada tüm sürelerde öğütülmüş cevher kavruklarında diğer piklerden ayırdedilebilir özellikle klorokalsit pikleri belirginleşmiştir.

Öğütülmemiş ve 15 dk öğütülmüş cevher kavruklarında halit XRD pik şiddetleri düşükken, 30, 60, 90 ve 120 dk öğütme kavruklarında halit daha belirgin piklerle ortaya çıkmıştır.

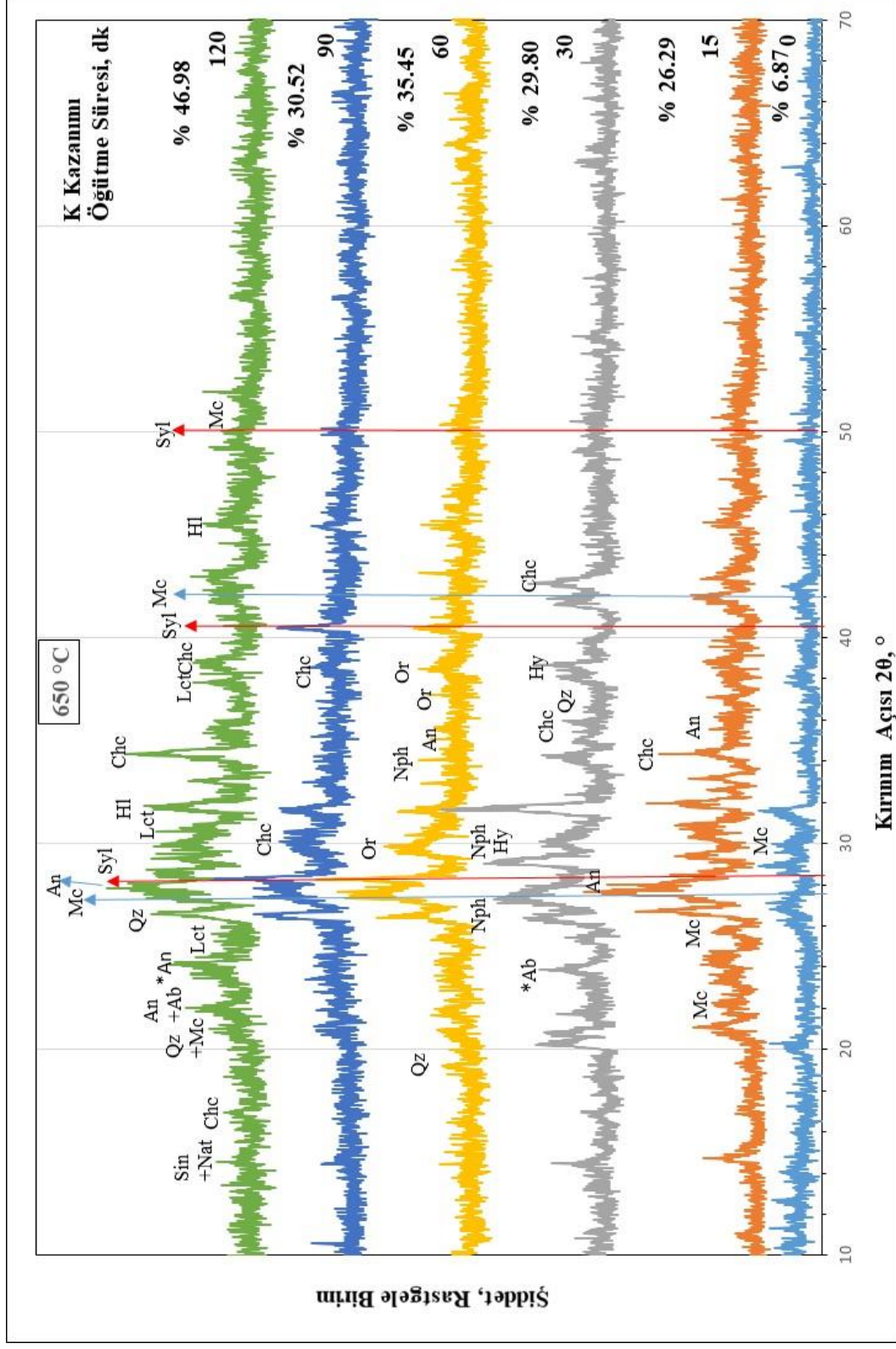
Sodyumlu anortit ve anortit öğütülmemiş cevher kavruğunda çok düşük şiddetli piklerle yer alırken pik şiddetleri 15 dk’dan itibaren 30, 60, 90 ve 120 dk öğütme kavruklarında süresine kadar giderek yükselmiştir. Na’lu anortit ve anortitin piklerinin kırınım şiddetlerindeki bu artışa hem mekanik aktivasyonun hem de kavurma sıcaklığı artışıyla daha da etkili olacak termal aktivasyonun katkı sağladığı değerlendirilmiştir.

Benzer şekilde, termal ve mekanik aktivasyonun sinerjik etkisi sonucunda mikroklin ve albit yer değiştirme tepkimesine katılarak silvit ve klorokalsit oluşturmaya başlamıştır. Bu nedenle aynı zamanda, ortamdaki klorolayıcı madde miktarı da azalmakta olduğundan hidrofilite ve sinjaritin XRD pik şiddetlerin azaldığı yorumu yapılmıştır.

Çizelge 5.8’de 650 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen klorolayıcı kavurma sonucunda her öğütme süresiyle elde edilmiş kavruklardaki mineral varlığını XRD desenleriyle tespit edilebildiği kadarıyla bildirmektedir.

Çizelge 5.8: 650 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.

Öğütme Süresi, dk	Mikrokin	Albit	Kuvars	Silvit	Halit	Anortit	Sinjarit	Hidrofililit
0	+	+	+	+	+	+	+	+
15	+	+	+	+	+	+	+	+
30	+	+	+	+	+	+	+	+
60	+	+	+	+	+	+	+	+
90	+	+	+	+	+	+	+	+
120	+	+	+	+	+	+	+	+



5.3.3.5 700 °C’de klorürleyici kavurma

Öğütülmemiş ve farklı sürelerde öğütülmüş cevherlerin 700 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklarında ortak bir değişim ortaya çıkmıştır: mikroklin ve albit XRD piklerinin şiddetleri azalırken silvitinkiler artmaktadır (Şekil 5.26).

Bu arada, 60 dk öğütülmüş cevher kavruğunda silvit ve halit piklerinin kırınım şiddetleri yüksek iken 90 ve 120 dk öğütülmüşlerin kavruklarında kırınım şiddetleri düşmüştür. Öte yandan bu kavruklarda silvitte birlikte klorokalsit ve eksolüsyon ürünü olarak kalsilit de ortaya çıkmıştır.

Öğütülmemiş cevherin ve 15 dk öğütümüş cevherin 700 °C sıcaklıkta kavrulmasıyla ortaya çıkan birbirinden çok farklı mineral içeriği eşitlik 32 ve 33’te açıklanmıştır:

$$0 \text{ dk ve } 700 \text{ °C} \quad \text{Mikroklin} + \text{CaCl}_2 = \text{Mikroklin} + \text{Kalsilit} + \text{Klorokalsit} + \text{Silvit} \quad (32)$$

$$15 \text{ dk ve } 700 \text{ °C} \quad \text{Mikroklin} + \text{CaCl}_2 = \text{Mikroklin} + \text{Silvit} \quad (33)$$

Klorlayıcı kavurma ürünü anortitin tüm kavruklardaki XRD özellikleri, önceki sıcaklıkta olduğu gibi 700 °C sıcaklıkta da dramatik bir değişim göstermiş değildir. Kavurma sıcaklığının artık nispeten yüksek olduğu bu koşullarda öğütmenin de aktivasyon etkisiyle mikroklinde silvit oluşurken, albitin bir miktarının yüksek kırınım şiddetleriyle kendisini gösteren sodyumlu anortit oluşturduğu değerlendirilmiştir.

CaCl₂’ün ergime sıcaklığının yaklaşık 770 °C olmasından ve aşırı öğütmenin de etkisinden dolayı bu sıcaklıktan itibaren sinjarit (CaCl₂.2H₂O) ve antarktisit (CaCl₂.6H₂O) neredeyse kaybolurken özellikle öğütülmüş örneklerinde hidrofilit ve klorokalsit piklerinin kırınım şiddetleri artmaktadır.

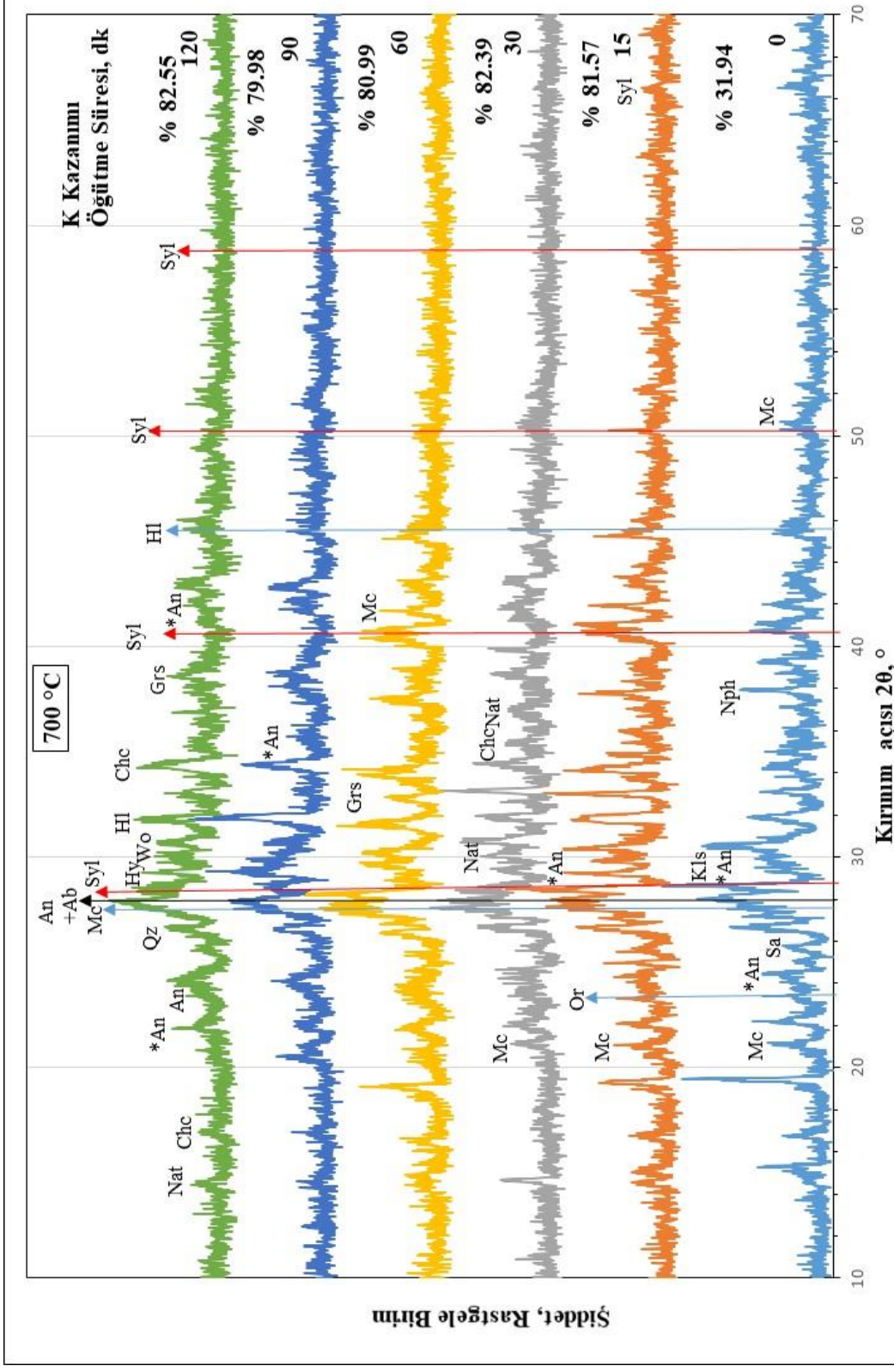
120 dk öğütülmüş cevherin kavruğunda vollastonite ait olduğu düşünülen düşük şiddetli pike rastlanılmıştır. Vollastonitin bu varlığı, liç atıklarının XRD analizi bölümünde gösterileceği gibi 120 dk öğütülmüş cevherin 700 °C’de elde edilmiş kavruğunun XRD deseninde vollastonit ayırt edilmiştir.

Cevher örneklerinin 700 °C’de kavrulmasıyla elde edilen kavruklardan öğütülmemiş olanlarda düşük pik şiddetiyle kendini gösteren grossular (Ca₃Al₂(SiO₄)₃), 60, 90 ve 120 dk öğütülmüşlerininkilerde daha yüksek pik şiddetiyle ortaya çıkmıştır. Kavurma için eklenen aşırı miktardaki CaCl₂ anortitten daha fazla Ca içeren grossular oluşumuna sebep olmuştur.

Çizelge 5.9’da 700 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen klorlayıcı kavurma sonucunda her öğütme süresiyle elde edilmiş kavruklardaki mineral varlığını XRD desenleriyle tespit edilebildiği kadarıyla bildirmektedir.

Çizelge 5.9: 700 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.

Öğütme Süresi, dk	Mikroclin	Albit	Kuvars	Silvit	Halit	Anortit	Sinjarit	Hidrofilit	Vollastonit
0	+	+	+	+	+	+	+	+	-
15	+	+	+	+	+	+	+	+	-
30	+	+	+	+	+	+	+	+	-
60	+	+	+	+	+	+	+	+	-
90	+	+	+	+	+	+	+	+	-
120	+	+	+	+	+	+	+	+	+



Şekil 5.26: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 700 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri (Mc= mikroklin, Ab= albit, Qz= kuvars, An: anortit, Sin: sinjarit, Hy: hidrofilit, Chc: klorokalsit, HI: halit, Syl: silvit, Nph: nefelin).

5.3.3.6 750 °C’de klorürleyici kavurma

750 °C sıcaklıkta üretilen kavruklarının XRD desenleri incelendiğinde (Şekil 5. 27), mikroklin piklerinin kırınım şiddeti öğütme süresinin artışıyla birlikte daha da belirgin olmakla birlikte, öğütülmemiş cevherin kavruğunda da düşük olarak ortaya çıkmıştır. Bunda, kavurma sıcaklığının da yüksek olması nedeniyle mikroklinin kristallik özelliklerini neredeyse artık tamamen kaybetmeye başlamasında etkisi vardır. Öğütülmemiş ve 30 dk öğütülmüş örneklerin kavruklarında, silvit ve halit pikleri artık ayırtedilebilmekle birlikte 30 ve 60 dk öğütülmüşlerin kavruklarında ayrıca klorokalsit de oluşturması fark edebilmiştir. Sinjarit ve hidrofilitin pikleri öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher kavruklarında artık daha düşük değerlerdedir ama öğütme süresi artışıyla kavruklardaki pik şiddeti yüksek olan klorokalsit de varlığını sürdürmektedir. Cevherde serbest kuvars ve karışımında yeterince CaCl_2 bulunuyor olmasına rağmen, öğütülmemiş ve 15, 30 ve 60 dakika öğütülmüş cevherlerin kavruklarında vollastonit rastlanmamıştır. Ancak 90 ve 120 dk öğütülmüş cevher söz konusu olduğunda 750 °C’de vollastonit meydana gelmiştir. Grosullara ait orta şiddette bir kırınım piki 120 dk öğütülmüş cevher kavruğunda ortaya çıkmıştır.

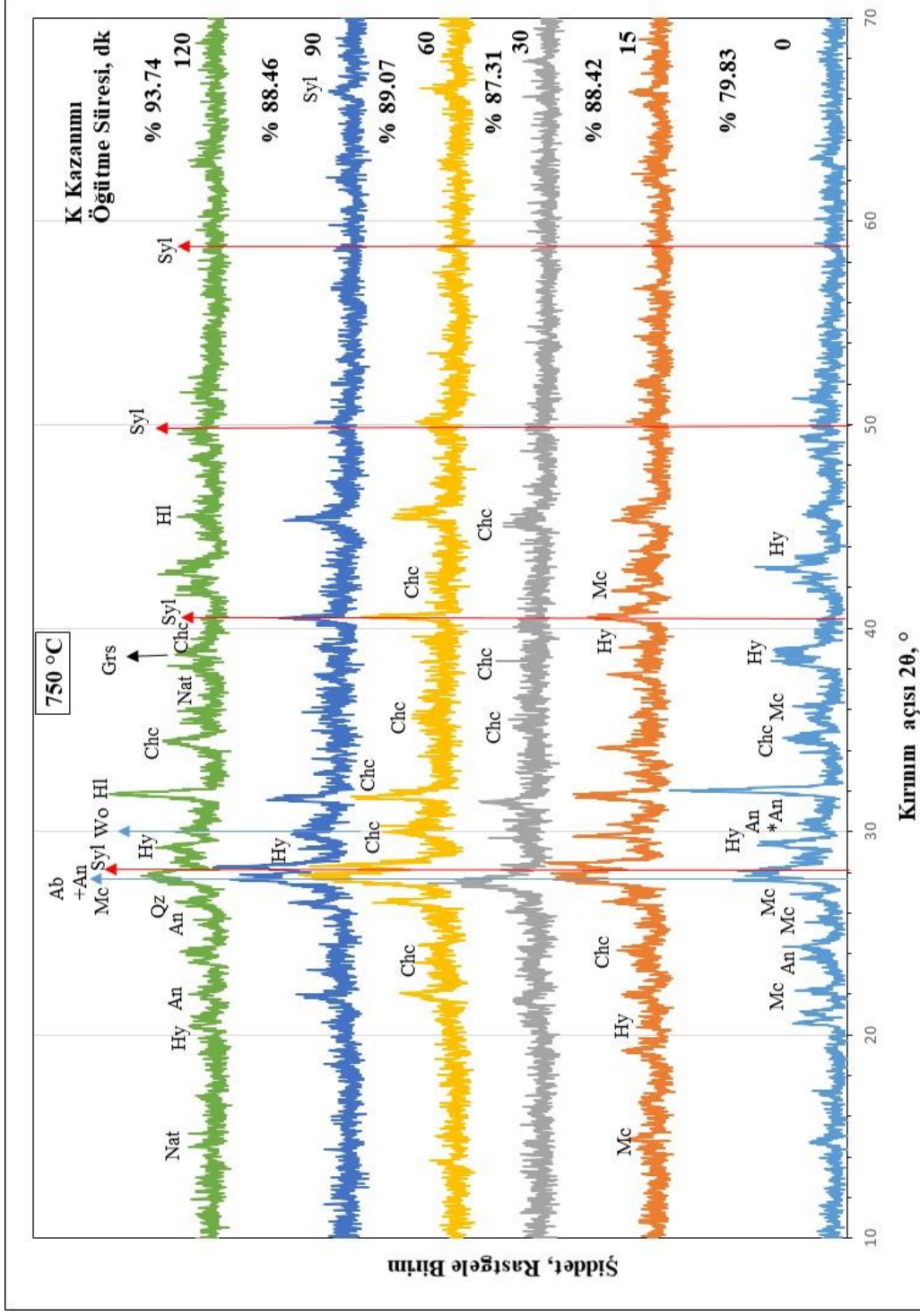
Hidrofilit ve sinjarit’in 0 dakikada düşük kırınım şiddetli pikleri rastlanırken öğütme süresi artışıyla piklerinin kırınım şiddetleri azalmasının karşısında klorokalsit (0 dakikada pikleri düşük) ve silvit öğütülmüş örneklerinde 60 dakikaya piklerinin kırınım şiddetleri artmıştır.

700 °C’deki kavurmalarla elde edilen ve %80’e yaklaşan K kazanımı sıcaklığın 750 °C olmasıyla öğütülmemiş için %79,83 olarak hesaplanmışken, öğütülmüşler için %85’ten daha büyük değerlere yükselmiş; 120 dk öğütülmüş cevher için bu değer %93,74 olmuştur.

Çizelge 5.10’da 750 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen klorlayıcı kavurma sonucunda her öğütme süresiyle elde edilmiş kavruklardaki mineral varlığını XRD desenleriyle tespit edilebildiği kadarıyla bildirmektedir

Çizelge 5.10: 750 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.

Öğütme Süresi, dk	Mikroclin	Albit	Kuvars	Silvit	Halit	Anortit	Sinjarit	Hidrofilit	Vollastonit
0	+	+	+	+	+	+	+	+	-
15	+	+	+	+	+	+	+	+	-
30	+	+	+	+	+	+	+	+	-
60	+	+	+	+	+	+	+	+	-
90	+	+	+	+	+	+	+	+	+
120	+	+	+	+	+	+	+	+	+



Şekil 5. 27: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 750 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri (Mc= mikroklin, Ab= albit, Qz= kuvars, An: anortit, Sin: sinjarit, Hy: hidrofilit, Chc: klorokalsit, Hl: halit, Syl: silvit, Nph: nefelin).

5.3.3.7 800 °C’de klorürleyici kavurma

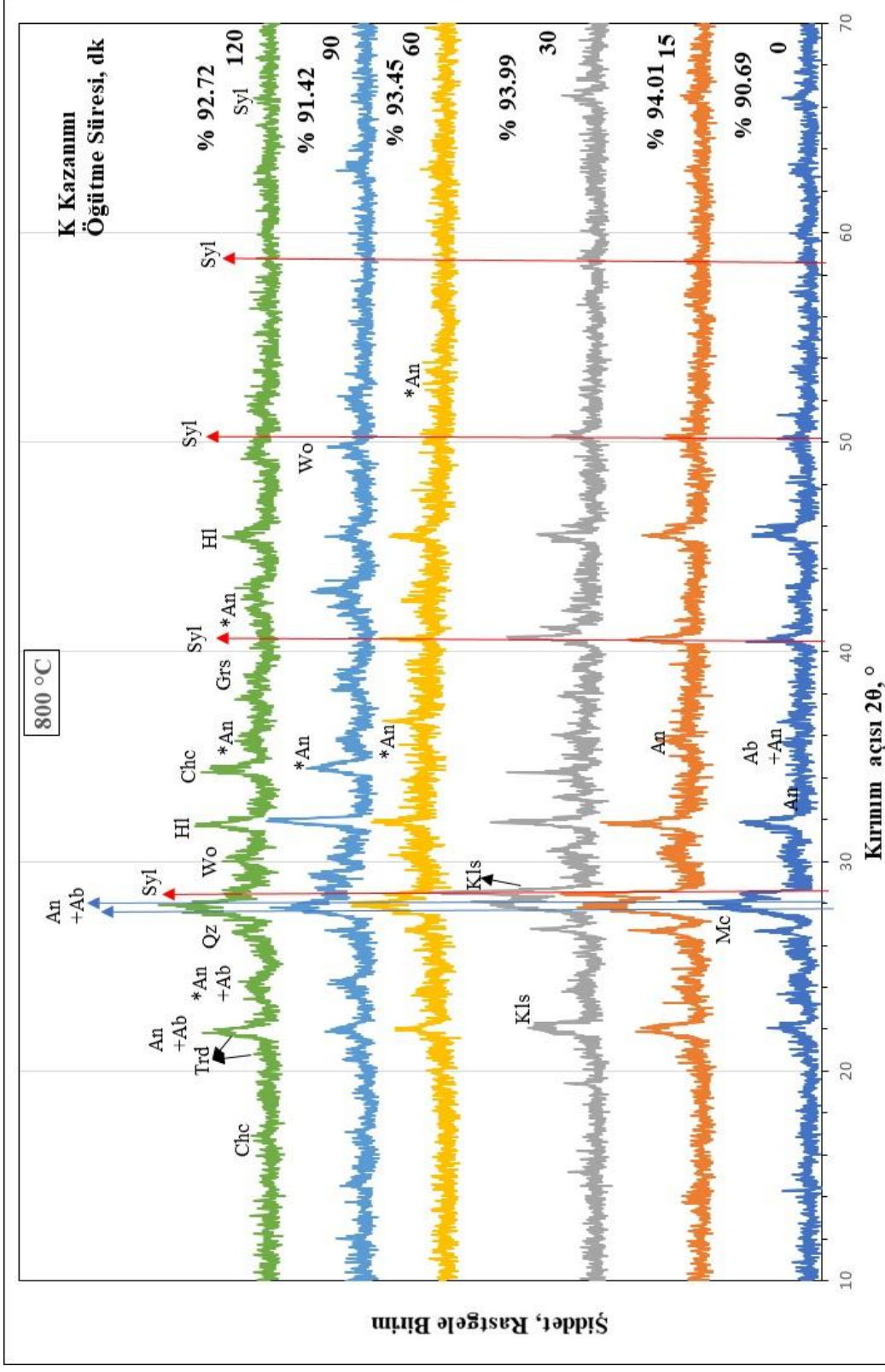
Kavurma sıcaklığı 800 °C olduğunda, öğütülmemiş cevher kavruğunda silvit XRD pikleri artık daha belirgin halde ortaya çıkmıştır (Şekil 5. 28). Mikrokin piklerinin öğütülmemiş ve öğütülmüş tüm cevher örneklerinde bulunmadığı görülmektedir. Öğütülmemiş cevher kavuruğunda hala albit izine rastlansa da albit-anortit-halit dönüşümünün mekanik olarak aktifleşmiş olduğu öğütülmüş cevher kavruklarında albit artık izlenemez olmuştur. Bu arada sodyumlu anortit, 750 °C sıcaklığa göre 0, 15, 30 dakikalarda piklerinin kırınım şiddetleri yüksek iken 60 dakika ve sonraki öğütme sürelerinde piklerinin kırınım şiddetlerinde muhtemelen sodyumun halit oluşturmak üzere ayrılmasına bağlı olarak biraz düşük meydana gelmiştir. Kavruklerde silvit ve halit yanında özellikle 60, 90 ve 120 dk öğütülmüş cevher kavruklarında klorokalsit de görülmüştür. Daha düşük kavurma sıcaklıklarındaki durumuyla karşılaştırıldığında, 26,63° açısında kendisini gösteren kuvarsın piklerinin kırınım şiddetlerinde 0 dk süresinden 120 dk'ya kadar düşüşler olduğu gözlenmiştir. Kuvars termal faz geçişlerinde 870 °C sıcaklıkta β -kuvars’a (tridimit) dönüşür fakat öğütmenin şiddeti arttığında meydana gelen mekanik aktivasyon sonucunda bu faz geçişleri daha düşük sıcaklıklarda meydana gelir. Öyle ki, cevheri 90 ve 120 dk sürelerinde öğütmeyle, kuvars tridimite 800 °C’de dönüşmüştür (Şekil 5.28). CaCl_2 , ergime sıcaklığının yaklaşık 770 °C olmasının da etkisiyle, bu sıcaklıkta büyük bir oranda mikrokin ve albit ile tepkimeye girmiş olduğundan 0 dakikadan itibaren tamamen kaybolurken 30-120 dk aralığında öğütülmüş tüm cevher kavruklarında klorokalsit varlığı dikkat çekicidir. Yüksek sıcaklık olduğu için sulu CaCl_2 bileşikler dekompozisyon sonucu artık kararlı değildir. 15 dk öğütülmüş cevher kavruğunda vollastonit piklerinin kırınım şiddetleri düşük iken daha uzun öğütmelerde kırınım şiddetleri belirgin biçimde artmaktadır. Grossular, öğütülmemiş cevher kavruğunda görülmez iken 30 dakikadan sonraki sürelerde varlığı ortaya çıkmıştır.

Potasyum kazanımı öğütülmemiş cevher durumunda %90,69 olarak yüksek değerlere ulaşmıştır. Öte yandan, cevherin 15 dk öğütülmesi bile K kazanımını %90’lardan daha yüksek değerlere iyileştirmiştir.

Çizelge 5.11’de 800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen klorlayıcı kavurma sonucunda her öğütme süresiyle elde edilmiş kavruklerdeki mineral varlığını XRD desenleriyle tespit edilebildiği kadarıyla bildirmektedir

Çizelge 5.11: 800 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.

Öğütme Süresi, dk	Mikroclin	Albit	Kuvars	Silvit	Halit	Anortit	Sinjarit	Hidrofilit	Vollastonit
0	+	+	+	+	+	+	-	-	-
15	+	+	+	+	+	+	-	-	+
30	+	+	+	+	+	+	-	-	+
60	+	+	+	+	+	+	-	-	+
90	+	+	+	+	+	+	-	-	+
120	+	+	+	+	+	+	-	-	+



Şekil 5. 28: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 800 °C’de elde edilen kavrukalarının XRD desenleri (Mc= mikroklin, Ab= albit, Qz= kuvars, An: anortit, Chc: klorokalsit, Hl: halit, Syl: silvit, Wo: wollastonit).

5.3.3.8 850 °C’de klorürleyici kavurma

850 °C sıcaklık gerçekleştirilen kavurma işleminde öğütülmemiş ve öğütülmüş tüm cevher kavruklarında mikroklinin XRD izine artık rastlanmamaktadır (Şekil 5.29). Öte yandan, sadece 90 ve 120 dk öğütülmüş cevher kavruklarında kalsilit (KAlSiO_4) olarak feldispatoid şeklinde ortaya çıkmıştır. Silvit piklerinin kırınım şiddetleri öğütme süresi ve kavurma sıcaklığına bağlı olarak değişmekle beraber, öğütülmemiş örnekte en ideal piki varken öğütme şiddeti artışıyla özellikle 30, 60, 90 ve 120 dk öğütme süreleri için silvit piklerinin kırınım şiddetleri de belirgin biçimde düşmüştür. Bu düşüşün sebebi olarak, mekanik aktivasyon sonucu 850 °C’tan daha düşük sıcaklıklarda oluşmuş silvit (kısmen) bu sıcaklıklarda buharlaşarak fırını gaz halinde terk etmesi gösterilmiştir. Tüm cevherlerin kavruklarından K kazanım değerleri karşılaştırıldığında gazlaşarak uzaklaşmanın öğütülmemiş cevher kavruğu için geçerli olmadığı anlaşılmıştır. Öte yandan, tüm örneklerde klorokalsit ve kalsilit piklerinin kırınım şiddetlerinin silvitte göreceli olarak yükseldiği de görülmektedir. Silvit gibi halitin de gazlaşarak uzaklaşması söz konusu iken, bu sıcaklıktaki tüm örneklerde halit piklerinin kırınım şiddetleri yükselmiştir. Bunun, sodyumun potasyum gibi klorokalist veya kalsilit benzeri başka türler oluşturmadan ortamda halit olarak kalmasının etkili olduğu değerlendirilmesi yapılmıştır. 800 °C’de kavurmaya göre bu sıcaklıkta anortit kendisini daha yüksek ve dar kırınım pikleriyle göstermektedir. Bununla birlikte, 0 dk durumunda anortit ve sodyumlu anortit düşük kırınım şiddetlerine sahiptir ama öğütme süresinin artışıyla beraber kırınım şiddetleri artmaktadır. Öğütme şiddetlendikçe anortit ve sodyumlu anortit oluşuma bağlı olarak albit piklerinin kırınım şiddetleri biraz düşmüştür. Öğütülmemiş cevher kavruğunda düşük pik şiddetleriyle beliren β -kuvars tridimit özellikle 120 dk öğütme durumunda daha belirgin olarak ortaya çıkmıştır. Bu sıcaklıkta CaCl_2 bileşikleri kaybolmuştur. 15 dk süresinde vollastonit piklerinin kırınım şiddetleri düşük iken öğütme süresi arttıkça ve özellikle 120 dk’da piklerinin kırınım şiddetleri kademeli bir şekilde çoğalarak artmaktadır. Bu sonuç, liç çözeltisinin kimyasal analiziyle ortaya çıkarılan kalsiyum derişiminin 0 dk için 27,06 g/L ve 120 dk için 20,51 g/L olarak bulunmasıyla da desteklenmiştir.

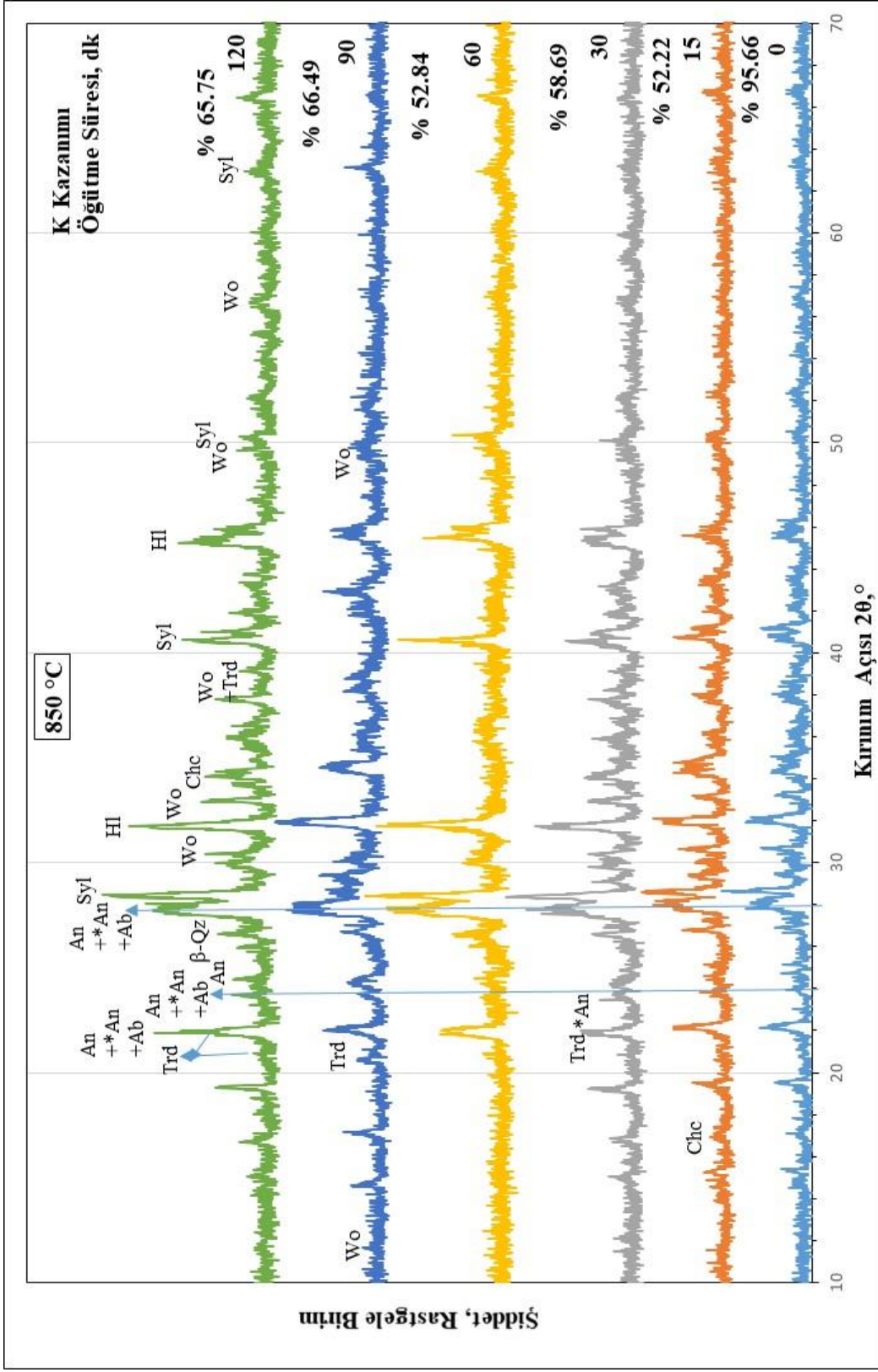
Öğütülmüş ve öğütülmemiş cevherlerin 850 °C sıcaklıkta klorlayıcı kavrulmasıyla elde edilen kavruklardan K kazanımı değerleri için karşılaştırıldığında, öğütülmemiş cevher için K kazanımı %95,66 olarak hesaplanmışken, sadece 15 dk aşırı öğütülmüş cevher söz konusu olduğunda K kazanımı dramatik olarak %52,22’ye düşmüştür. 120 dk durumu için %60’lı bir değer alan K kazanımı diğer öğütme süreleri için %50’ler düzeyi ile sınırlı kalmıştır.

Bunun sebebi olarak, bu bölümde daha önce de belirtildiği gibi, mekanik aktivasyon sonucu aslında 850 °C’den daha düşük sıcaklıklarda oluşmuş silvitin bu sıcaklıklarda buharlaşarak fırını gaz halinde terk etmesi gösterilmiştir.

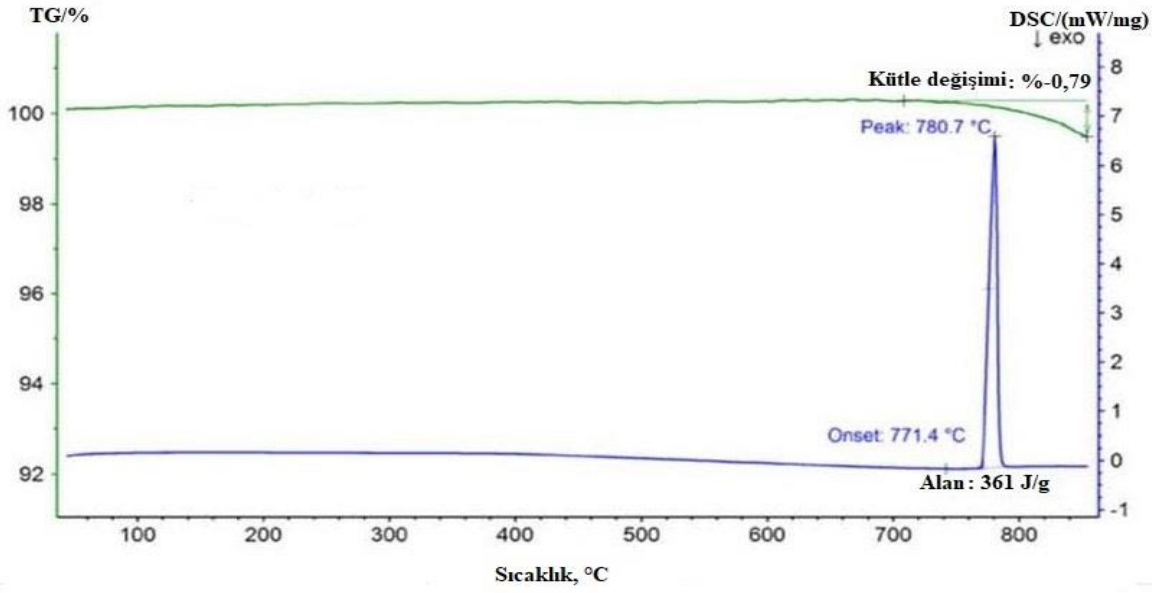
Çizelge 5.12’de 850 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen klorlayıcı kavurma sonucunda her öğütme süresiyle elde edilmiş kavruklardaki mineral varlığını XRD desenleriyle tespit edilebildiği kadarıyla bildirmektedir.

Çizelge 5.12: 850 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.

Öğütme Süresi, dk	Mikroclin	Albit	Kuvars	Silvit	Halit	Anortit	Vollastonit
0	+	+	+	+	+	+	-
15	-	+	+	+	+	+	+
30	-	+	+	+	+	+	+
60	-	+	+	+	+	+	+
90	-	+	+	+	+	+	+
120	-	+	+	+	+	+	+



Şekil 5. 29: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 850 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri (Mc= mikroklin, Ab= albit, Qz= kuvars, β-Qz: β-kuvars, Trd: tridimit, An: anortit, Chc: klorokalsit, Hl: halit, Syl: silvit, Wo: wollastonit).



Şekil 5.30: Saf KCl'ün TG ve DSC eğrileri (Schindler ve Schöneich, 2021).

5.3.3.9 900 °C'de klorürleyici kavurma

Şekil 5.31, 900 °C'de yapılan klorlayıcı kavurma ürünlerinin XRD desenlerini karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevherlerin 900 °C'deki kavruklarında reaksiyona girmemiş mikroklin bulunmaktadır (Çizelge 5.13). Bu sıcaklıktaki ısıнын etkisiyle, mikroklin ve albitin amorflikten kurtulup tamamıyla kristalleşmiş oldukları düşünülmektedir. Öte yandan, silvitin buharlaşması nedeniyle kavruk içerisindeki miktarı da azaldığından sıcaklığın 900, 950, 1000 °C olduğu durumlarda pik şiddetleri giderek azalmıştır. Tüm öğütülmüş cevher kavruklarında silvitte birlikte klorokalsit de yer almaktadır. Klorokalsitin 0, 15, 30, 60, 90 dakikaya kadar piklerinin kırınım şiddetleri artarken 120 dakikada pikleri neredeyse kaybolmuştur. Termal ve mekanik aktivasyonun etkisinin artmasıyla albitin pik şiddetleri de azalmış, bütün örneklerde ama özellikle mekanik olarak aktifleştirilen örneklerde halit yüksek pik şiddetiyle kendisini göstermektedir.

0 dakikadan 120 dakikaya öğütme arttıkça ve termal aktivasyonun da etkisiyle kuvars, β -kuvarsa tridimite ve kuvarsın bir polimorfu olan moganite dönüşmüştür. Moganitin 900 °C sıcaklığın üzerinde termal faz geçişleri sonucu oluşabileceği bildirilmiş (Wahl ve diğ, 1996; Flörke ve diğ, 1982).

Miehe ve Graetsch (1992) olmakla birlikte, sıcaklığın henüz 900 °C olduğu bu kavurma koşullarında moganit oluşumunun mekanik aktivasyonun bir sonucu olduğu yorumu yapılmıştır.

Bu sıcaklıkta, özellikle öğütülmüş cevher kavruklarında anortit, silvit, halit, vollastonit ve cevherden gelen birincil kuvars baskın mineraller olarak yer almaktadır. Öğütme şiddeti arttıkça vollastonitin psöдовollastonite dönüştüğü görülmektedir.

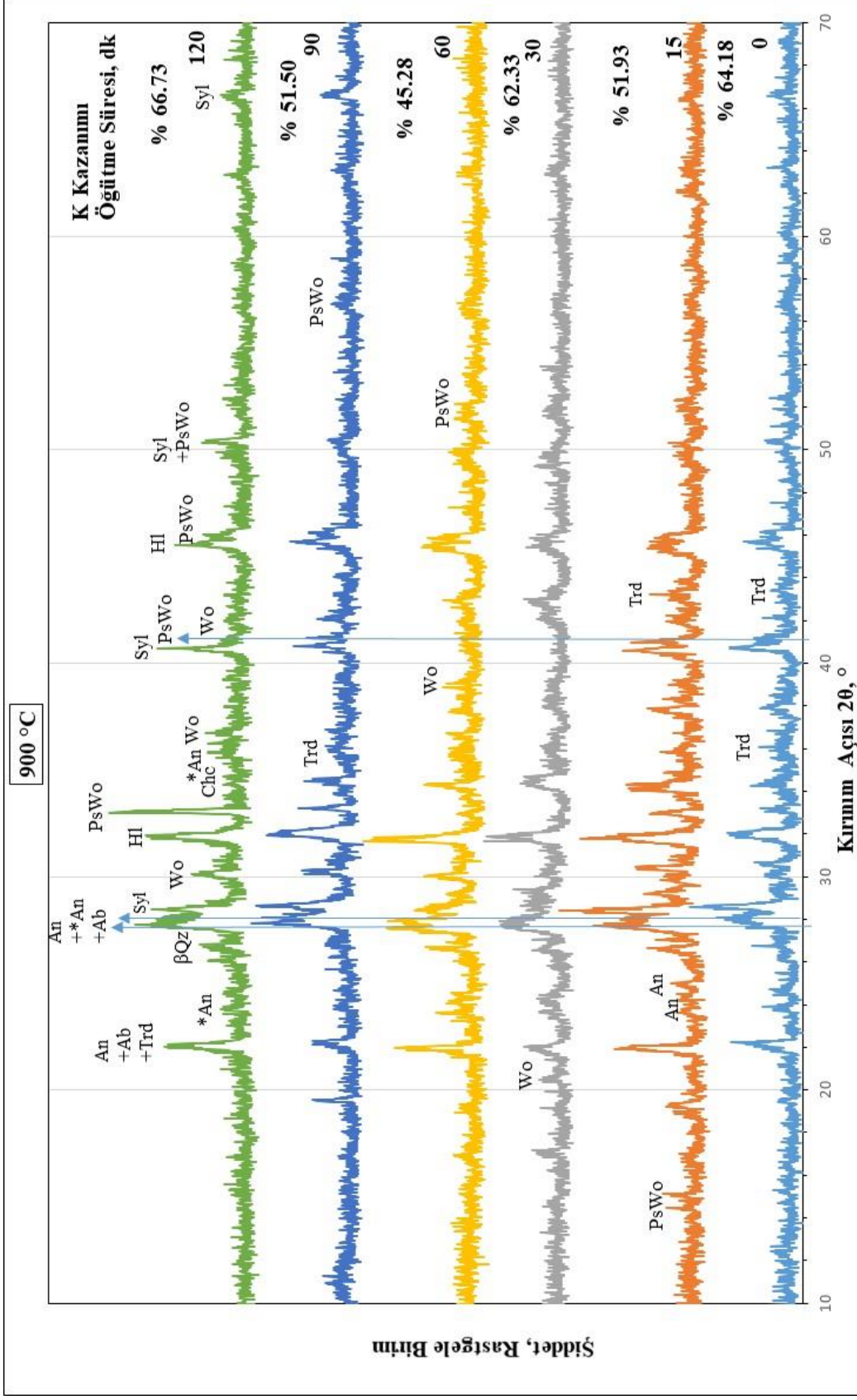
Öğütülmemiş cevherin 900 °C’de elde edilmiş kavruğunun su liçi artığının Ca içeriği %21,78 iken 120 dk cevherin aynı biçimde elde edilmiş artığının Ca içeriği %26,44 olarak bulunmuştur. Liç çözeltilerinin kimyasal analizinde ilk durumdaki Ca derişimi 20,62 g/l iken 120 dakikadakinin Ca derişimi 18,42 g/l’e düşmüştür. Bu bulgulardan, kavurma için kullanılan CaCl₂’nin bir kısmının bu sıcaklıklarda özellikle öğütülmüş cevher örneklerindeki aktifleşmiş kuvarsla tepkimeye girerek vollastonit oluşturabileceği sonucu çıkarılmıştır.

900 °C’de, 0 dakikanın cevher kavruğunda K kazanımı %64,18 iken 120 dakikada %66,73 elde edilmiştir. 0 dk için bile artık düşük değerlerde olan K kazanımı, önceki bölümde sözü edilen buharlaşmanın etkisiyle tüm örnekler için de düşük olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.13’te 900 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen klorlayıcı kavurma sonucunda her öğütme süresiyle elde edilmiş kavruklardaki mineral varlığını XRD desenleriyle tespit edilebildiği kadarıyla bildirmektedir.

Çizelge 5.13: 900 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.

Öğütme Süresi, dk	Mikroclin	Albit	Kuvars	Silvit	Halit	Anortit	Vollastonit
0	+	+	+	+	+	+	+
15	+	+	+	+	+	+	+
30	+	+	+	+	+	+	+
60	+	+	+	+	+	+	+
90	+	+	+	+	+	+	+
120	+	+	+	+	+	+	+



Şekil 5. 31: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 900 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri (Mc= mikroklin, Qz= kuvars, β-Qz: β-kuvars, Trd: tridimit, An: anortit, Chc: klorokalsit, HI: halit, Syl: silvit, Wo: wollastonit, PsWo: psödo-vollastonit).

5.3.3.10 950 °C’de klorürleyici kavurma

Şekil 5.32, 950 °C’de yapılan klorlayıcı kavurma ürünlerinin XRD desenlerini karşılatırmalı olarak göstermektedir. Mikroklin, 950 °C sıcaklıkta 0, 15, 90 ve 120 dk öğütme kavruklarında kristal halde hala izlenmekle birlikte tüm kavruklarda artık başlıca mineraller anortit, vollastonit, kalsilit, silvit ve halit olmuştur. Bu minerallin XRD piklerinin ise öğütme süresi 0 dakikadan 120 dakikaya kadar değişirken giderek daha da yükseldiği görülmektedir.

Silvitin 900 °C’de düşük olarak görülen piklerinin şiddetleri 950 °C sıcaklıkta da göreceli olarak daha da düşüktür. Birbirleriyle karşılaştırıldığında 0, 30, 60, 90, 120 dk öğütme sürelerinde silvit piklerinin kırınım şiddetleri yüksek iken 15 dakikada piklerinin kırınım şiddetleri düşüktür.

β -kuvars tridimit ve moganitin varlığı kısa öğütme süreleri için söz konusuysa 120 dk öğütülmüş cevherin kavruğunda görülememektedir. Bu kuvars türlerinin bu sıcaklıkta vollastonit ve psöдовollastonit oluşturdukları yorumu yapılmıştır.

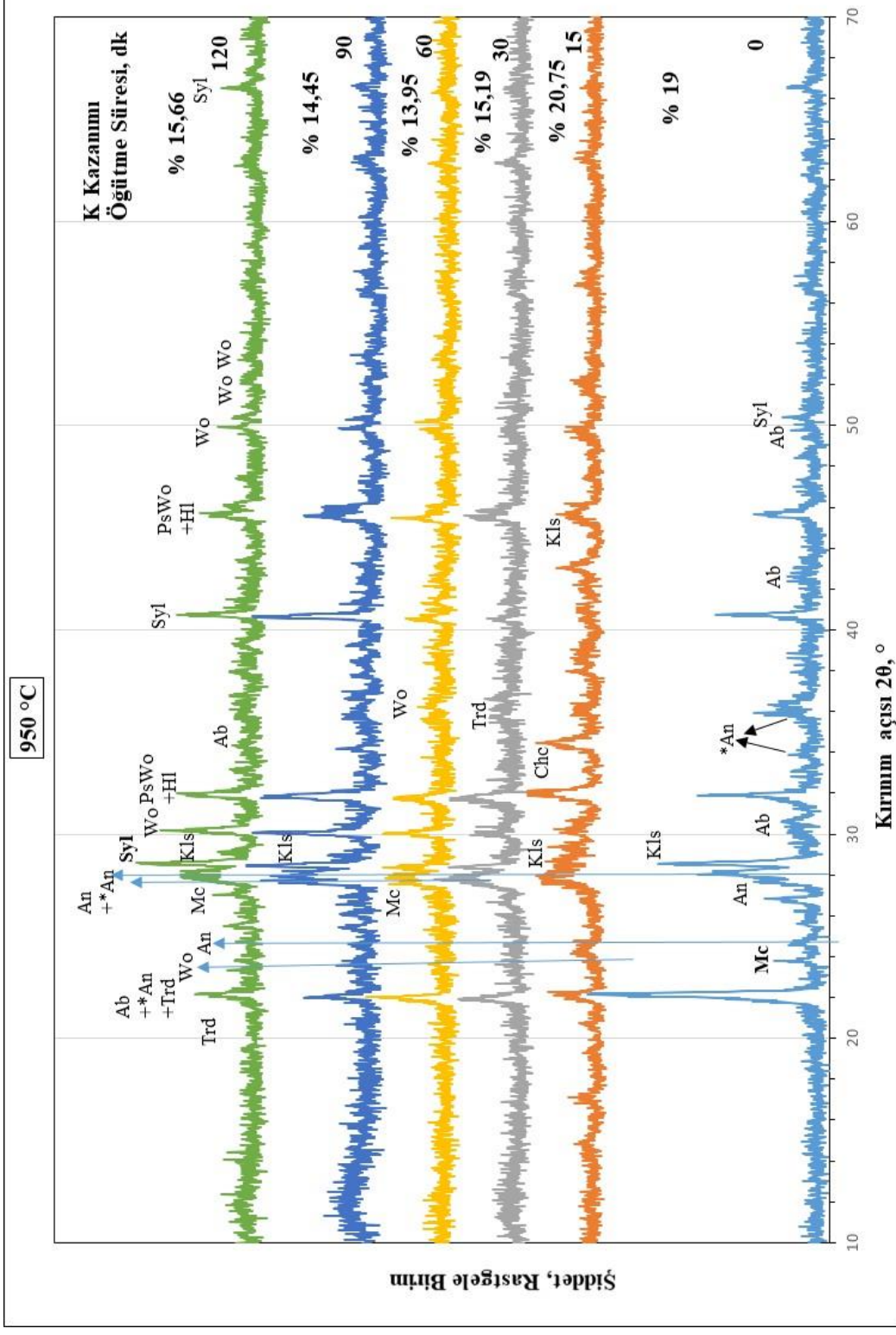
Mekanik ve termal aktivasyon arttıkça vollastonitin piklerinin kırınım şiddetlerini de artmaktadır. Bir yandan termal olarak aktifleşen CaCl_2 'ün ve öteki tarafta mekanik olarak amorflaştırılıp aktifleştirilen kuvars, albit ve mikroklinin kendi aralarındaki termokimyasal reaksiyonlar meydana getirerek vollastonitin belirgin biçimde XRD deseninde ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Anortit ve vollastonin bolca oluşmasının bir sonucu olarak çözeltiye daha az Ca geçtiği belirlenmiştir: Öğütülmemiş cevher kavruğundan suya geçen Ca miktarı 18,33 g/L olarak bulunmuşken bu değer 120 dk öğütülmüş cevher söz konusu olduğunda 15,81 g/L olmuştur.

Bu sıcaklıkta kavurma yapılması sonucunda tüm cevher türlerinden potasyun kazanımı değerleri buharlaşma miktarının da artışına bağlı olarak %20’nin altındaki değerlere düşmüştür. 0 dakikada %19,05 K kazanımı bulunmuşken 120 dakikada %15,66 K kazanımı elde edilmiştir. Aşırı öğütmenin cevherdeki feldispatların dönüşümünde ve düşük sıcaklıklarda KCl oluşumunda olumlu etkisi olduğu kadar silvit ve halitin buharlaşma dinamiği üzerinde de etkili olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 5.14’te 950 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen klorlayıcı kavurma sonucunda her öğütme süresiyle elde edilmiş kavruklardaki mineral varlığını XRD desenleriyle tespit edilebildiği kadarıyla bildirmektedir.

Çizelge 5.14: 950 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.

Öğütme Süresi, dk	Mikroclin	Albit	Kuvars	Silvit	Halit	Anortit	Vollastonit
0	+	+	+	+	+	+	+
15	+	+	+	+	+	+	+
30	+	+	+	+	+	+	+
60	+	+	+	+	+	+	+
90	+	+	+	+	+	+	+
120	+	+	-	+	+	+	+



Şekil 5. 32: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 950 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri (Mc= mikroklin, Qz= kuvars, β -Qz: β -kuvars, Trd: tridimit, An: anortit, Chc: klorokalsit, Hl: halit, Syl: silvit, Wo: wollastonit, PsWo: psöдовollastonit).

5.3.3.11 1000 °C’de klorürleyici kavurma

Şekil 5.33, 1000 °C’de yapılan klorlayıcı kavurma ürünlerinin XRD desenlerini karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Mikroklin, 0, 15, 30 dk öğütme sürelerinde piklerinin kırınım şiddetleri çok düşük iken yeniden kristallenmesi ve özellikle 60, 90, 120 dk aşırı öğütme sürelerinde piklerinin kırınım şiddetleri göreceli olarak yükseltmeye başlamıştır. 30 dk öğütme kavruğunda bir feldispatoid olan lösit (KAlSi_2O_6) izine rastlanmıştır. Albitin 0, 15 ve 30 dk öğütme sürelerinde piklerinin kırınım şiddetleri çok düşük iken 60 dk öğütme süresinden itibaren yeniden kristalleşerek piklerinin kırınım şiddetleri yükselmiş ve yükselişi 120 dakikaya kadar devam edilmiştir. Silvit ve halitin pikleri, buharlaşma sonucunda kavruktaki miktarının azalmasına bağlı olarak daha da düşmüştür. 60 ve 90 dk öğütme sürelerinde ve $28,37^\circ 2\theta$ kırınım açısında silvitin yanında klorokalsit ortaya çıkmış olmakla birlikte 120 dk durumunda yeniden kayıp olmuştur. Anortit, 0 dk’dan 120 dk’ya kadar aktifleştirilen malzemenin üzerinde uygulanan aşırı öğütme yoluyla ve termal aktivasyonunun etkisi ile beraber anortit, sodyumlu anortit ve albit piklerinin kırınım şiddetleri artmıştır.

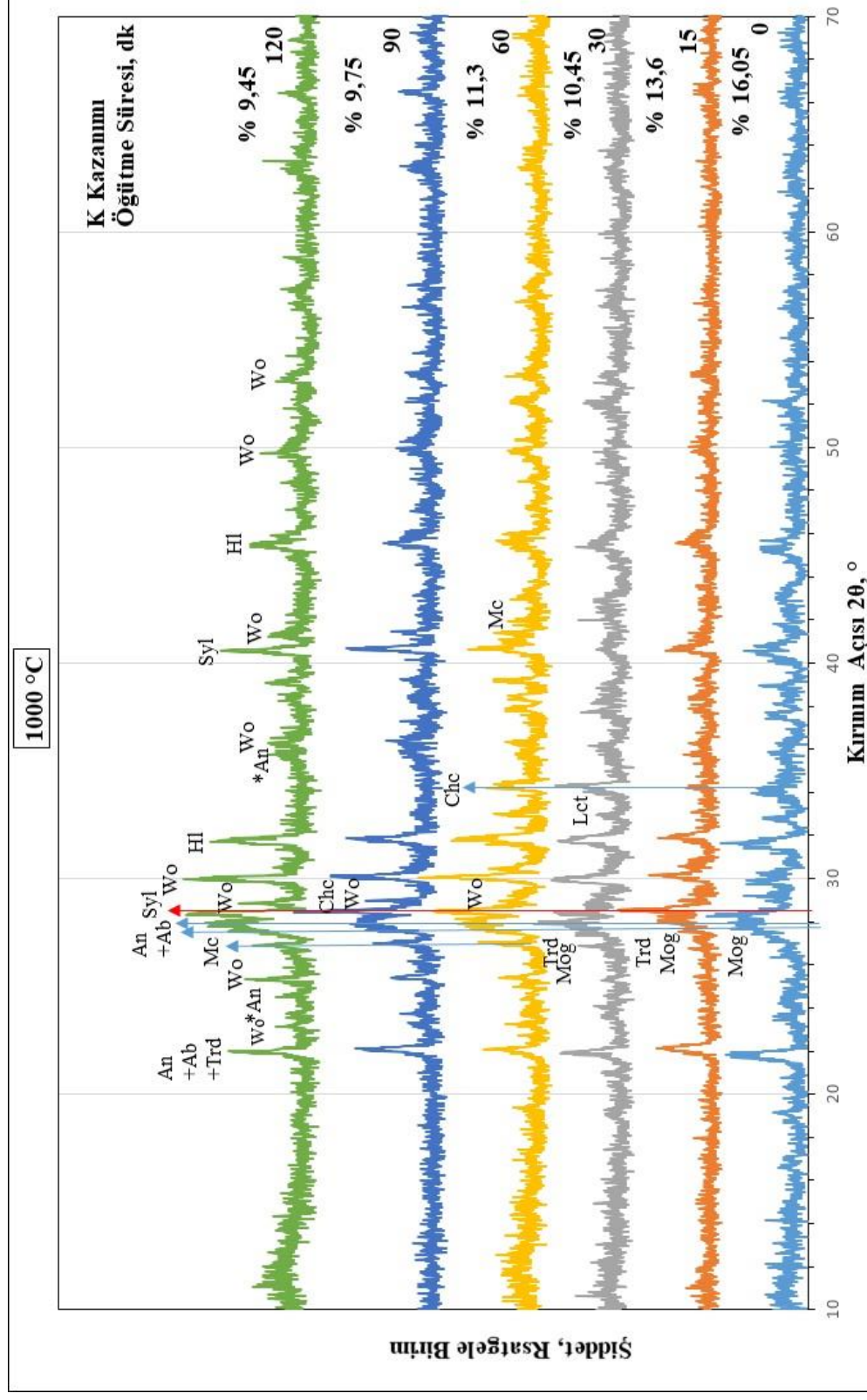
β -kuvars tamamen kayıp olurken yerini düşük kırınım şiddetleriyle belirlenmiş olsalar da öğütülmemiş örnekten başlayarak 30 dakikaya kadar tridimit ve moganit almıştır. Onlar da 60, 90, 120 dakikalarda daha büyük bir miktarda vollastonite dönüşerek nerdeyse kayıp olmuşlardır.

Vollastonit piklerinin tespit edilen en yüksek kırınım şiddetlisi bu sıcaklıkta ortaya çıkmıştır. Mekanik aktivasyon şiddetlendikçe ve 1000 °C’de vollastonit ve psöдовollastonit piklerinin kırınım şiddetleri çok daha belirgin, yüksek ve simetrik desenler oluşturmuştur. Atıkların kimyasal analizinde 0 dk için Ca içeriği 21,94 g/l bulunmuşken 120 dk için 29,48 g/l bulunmuştur. Böylece aşırı miktardaki CaCl_2 ’den gelen kalsiyum cevherdeki kuvarsla termokimyasal reaksiyona girme eğiliminde olduğu yorumu yapılmıştır.

Çizelge 5.15’te 1000 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen klorlayıcı kavurma sonucunda her öğütme süresiyle elde edilmiş kavruklardaki mineral varlığını XRD desenleriyle tespit edilebildiği kadarıyla bildirmektedir.

Çizelge 5.15: 1000 °C’de klorlayıcı kavurmayla elde edilmiş kavruklardaki bazı minerallerin varlığı.

Öğütme Süresi, dk	Mikroclin	Albit	Kuvars	Silvit	Halit	Anortit	Vollastonit
0	+	+	+	+	+	+	+
15	+	+	+	+	+	+	+
30	+	+	+	+	+	+	+
60	+	+	+	+	+	+	+
90	+	+	+	+	+	+	+
120	+	+	+	+	+	+	+



Şekil 5. 33: Öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher örneklerinin 1000 °C’de elde edilen kavruklarının XRD desenleri (Mc= mikroklin, Qz= kuvars, β -Qz: β -kuvars, Trd: tridimit, An: anortit, Chc: klorokalsit, Hl: halit, Wo: wollastonit, PsWo: psödovollastonit).

5.4. Kavurma Ürünlerinin Suyla Liçi

5.4.1 Yüklü liç çözeltilerinin kimyasal analizi

Potasyum feldispat cevherinden potasyum klorür üretimi çalışmalarında cevherin aşırı öğütme yoluyla mekanik olarak aktivasyonun ve kavurma sıcaklığının etkisini ortaya çıkarmak için klorlayıcı kavurma ürünlerinin suyla liçi yapılmıştır. Çözünmeyen artıklardan süzölmüş yüklü liç çözeltilerinde potasyum tayini yapılmış ve liç çözeltilerindeki potasyum miktarı, sözü edilen cevherdeki potasyum miktarına oranlanarak K kazanımı hesaplanmıştır. Zira aşırı öğütmenin mekanik aktivasyona yol açıp açmadığını gösterecek olan ölçüt potasyum kazanımı olmaktadır. Şekil 5.34, öğütölmemiş (0 dk) ve farklı sürelerde (15, 30, 60, 90 ve 120 dk) aşırı öğütölmüş cevherin klorlayıcı kavurmasıyla elde edilen kavrukların her birinin suyla liçi sonunda hesaplanan K kazanım değerlerini topluca göstermektedir.

Liç bulgularının açıklanması ve tartışılmasında anlatım kolaylığı sağlamak için, kendisinden sözü edilen örneği ifade etmek üzere şu adlandırma biçimi tercih edilmiştir: Öğütölmemiş cevherin (0 dk) 500 °C’de klorlayıcı kavrulmasıyla elde edilen kavruk: 0 dk/500.

Her ne kadar çok düşük bir K kazanımı olsa da, 0 dk/500 örneğinin liç çözeltilerinde potasyum bulunuyor olması feldispat-CaCl₂ arasındaki yer değıştirme tepkimesinin 500 °C gibi düşük sıcaklıklarda başlamış olduğunun işareti olarak yorumlanmıştır. Benzer durum, 0 dk/550 ve 0 dk/600 ve 0 dk/650 örnekleri için de geçerlidir. Ancak bu düşük sıcaklıklar için dikkat çekici bir durum da ortaya çıkmıştır: Aşırı öğütme, kavruklardan K kazanımını oldukça belirgin biçimde artırmıştır. Öyle ki, 0 dk/500 örneği için K kazanımı %5’in altında iken, 60 dk/500 örneğinde kazanım %25’e, 120 dk/500 örneği durumunda %35’e yaklaşmıştır.

Kavurma sıcaklığı 700 °C olduğunda, 0 dk ile 15 dk örnekleri karşılaştırıldığında K kazanımları bakımında çekici bir fark ortaya çıkmıştır: 0 dk/700 örneği için K kazanımı %31,94 iken sadece 15 dk öğütölmüş cevher için (15 dk/700) bu değer dramatik biçimde %81,57’e yükselmiştir. Daha uzun öğütme süreleri için de K kazanımı %80’in üzerinde gerçekleşmiştir.

Aşırı öğütmenin cevherin özgül yüzey alanını artırarak minerallerin CaCl₂ ile temas yüzeylerinin artmasına ve böylece minerallerin reaksiyona girme olasılığını artırması sözü konusudur. Öte yandan, aşırı öğütme sebebiyle mikroklinin kısmen de olsa amorflaşması onun literatüre göre klorlayıcı yer değıştirme termoreaksiyonları için çok düşük sıcaklıklar olan 500-700 °C sıcaklıklarda bile CaCl₂ ile reaksiyona girme yeteneğini artırmıştır.

Yer değiştirme reaksiyonu 15 dk/700 °C örneğinden 0 dk/850 °C örneğine kadar aradaki sıcaklıklarda elde edilmiş tüm örnekler için K kazanımı %90'ların üstündeki değerlere kadar artmıştır. Ancak, 0 dk/850 °C örneğinde K kazanımı %90'dan yüksek iken 15 dk/850 °C örneğinden itibaren 120 dk/850 °C örneğine kadar diğer örneklerde K kazanımı %60'lar düzeylerine düşmüştür. K kazanımının öğütölmüş cevherler için böylesine düşmesinin sebebi olarak mekanik aktivasyonun bir başka etkisi gösterilmiştir. Ancak bu etki, daha düşük sıcaklıklarda oluşmuş KCl'nin yine daha düşük sıcaklıklarda buharlaşmasını da aktifleştirmek yönünde olmuştur. Zira %95'e yaklaşan K kazanımı değerinin önerdiği biçimde, aynı sıcaklıkta 850 °C'de kavrulan öğütölmemiş cevher kavruğunda ortaya çıkan KCl henüz buharlaşmamıştır.

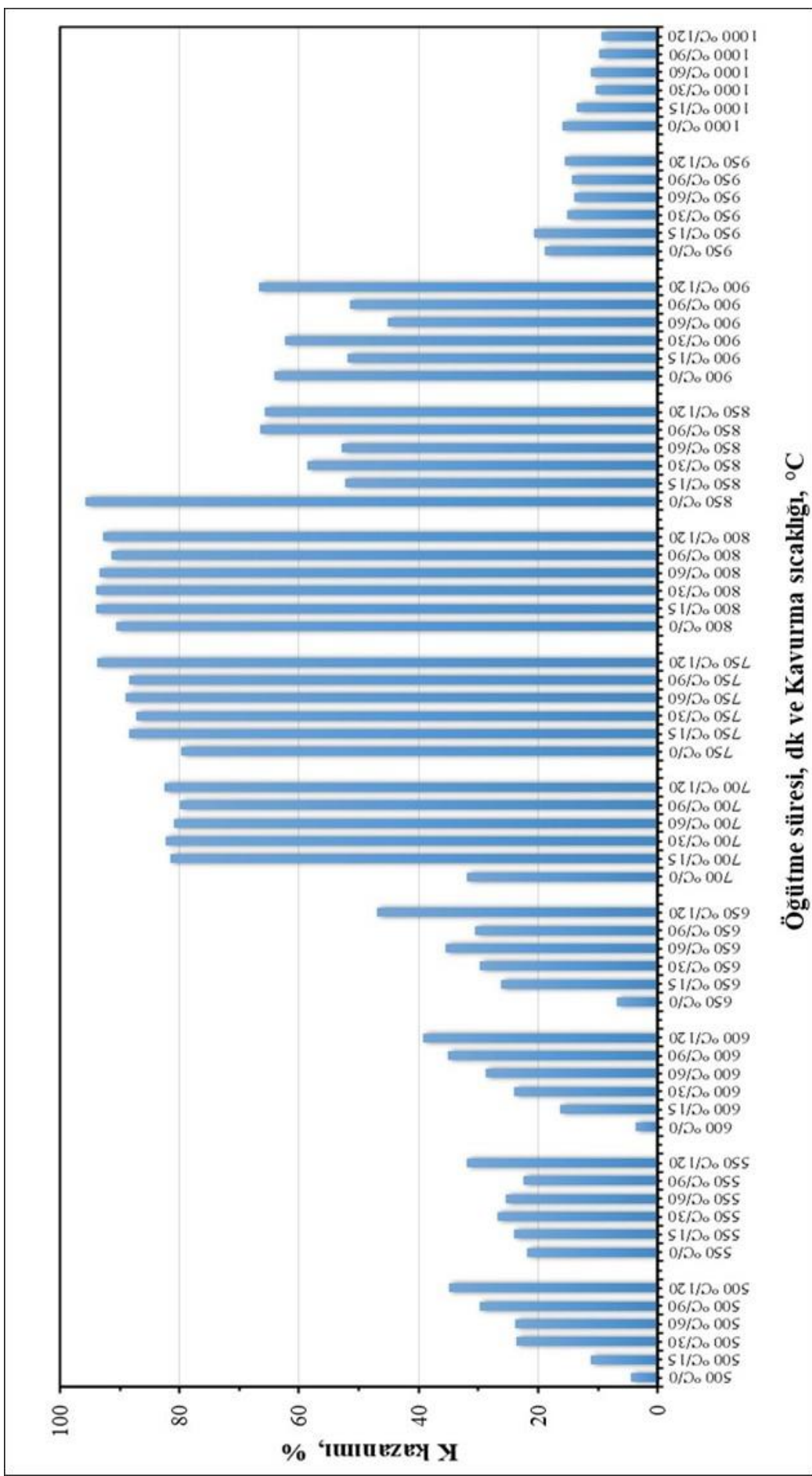
Kavurma sıcaklığının 900 °C'ye yükselmesiyle birlikte K kazanımı, öğütölmemiş ve öğütölmüş tüm cevher kavrukları için daha düşük sıcaklıklardaki değerlere göre giderek düşmeye başlamıştır. Sadece 120 dk öğütölmüş cevher kavruğundan K kazanımı diğer sürelerinkilerden biraz daha yüksek olmuştur. Aşırı uzun süre öğütmenin aglomerat taneler oluşturarak cevheri öğütme öncesi fiziksel özelliklere döndürdüğü yorumu yapılmıştır.

Kavruklardan buharlaşmayla KCl kaybının gerçekteşmesi durumu, 950 ve 1000 °C sıcaklıklarda yapılan kavurmalar için K kazanımı değerlerinin %10'lar düzeyinde çok düşük olmasıyla kendisini açıkça göstermektedir. Kavrukların suyla liçi sırasında çözeltiye geçen kalsiyum miktarını belirlemek üzere yüklü çözeltide Ca analizi yapılmıştır. Zira kullanılan CaCl₂'ün bir kısmı mikroklin ve albitten anortit ve diğer ikincil Ca-feldispatlar olmak üzere, bir kısmı da cevherdeki serbest kuvarsla reaksiyona girerek başlıca vollastonit ve psödovollastonit oluşturmak üzere tüketilmiştir. Bu iki biçimde reaksiyona girmeden kavurma ürününde Ca tuzu olarak (örneğin klorokalsit) kalabilmiş türler nedeniyle potasyum ve sodyumca yüklü sulu çözeltide ayrıca kalsiyumda bulunması söz konusudur.

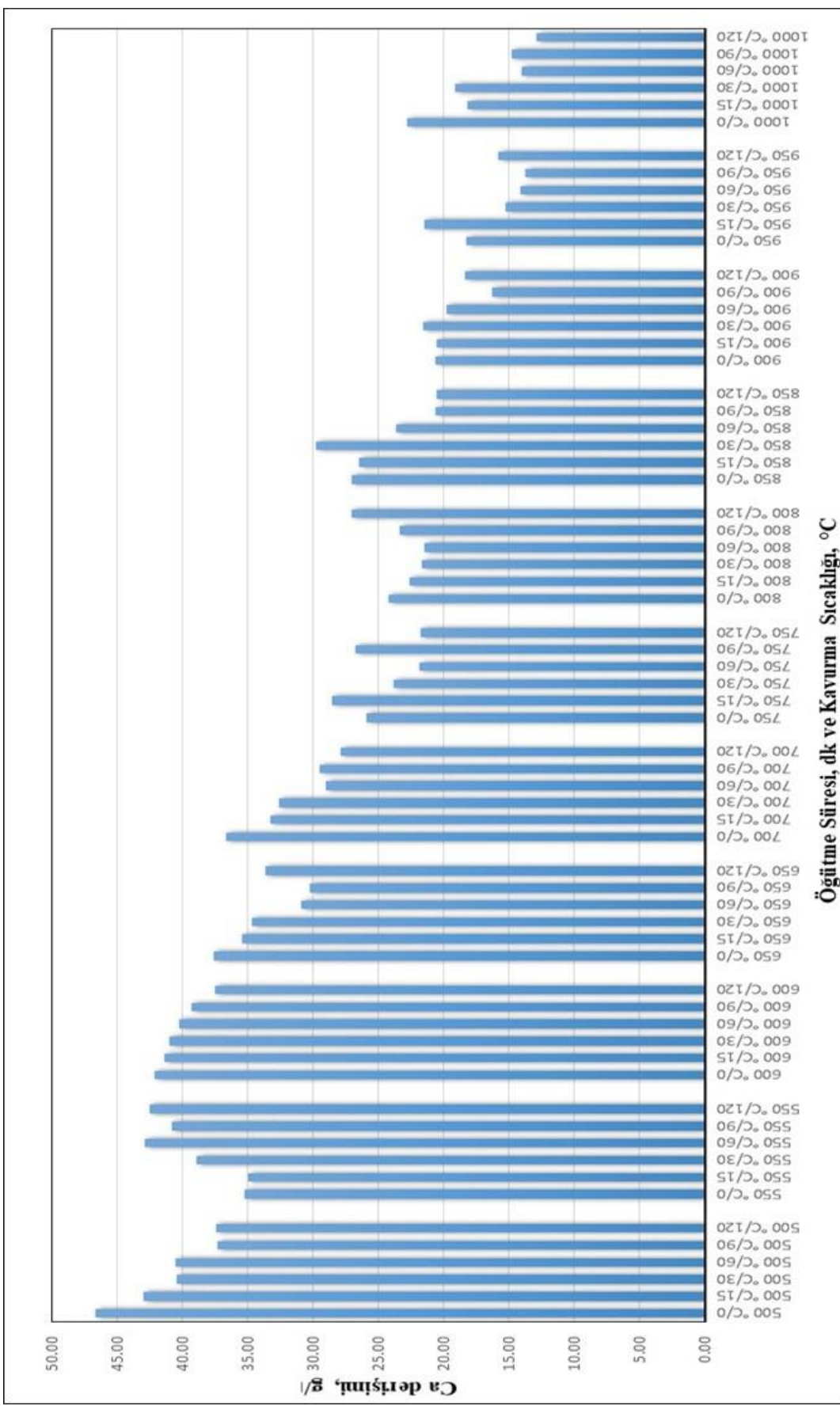
şekil 5.35, tüm öğütme sürelerinde ve incelenen tüm sıcaklıklarda elde edilmiş kavruklarda AAS analizi ile tayin edilmiş Ca iyonu derişimi değişimini göstermektedir. Grafiğe ilk bakıldığında ve özellikle düşük sıcaklıklarda yer değiştirme reaksiyonun neredeyse meydana gelmemiş veya kalsiyumun anortit oluşturmamış olmasından dolayı çözeltiye aşırı miktarda kalsiyum geçmektedir. Fakat bu durum, göreceli olarak, cevherin öğütölmüşle hatta öğütme süresi artışıyla birlikte değişmektedir. Her kavurma sıcaklığında, aşırı öğütölmüş cevherlerin kavruklarından suya geçen kalsiyum miktarı, öğütölmemiş olanlara göre hep daha düşük olmuştur.

Şekil 5.35'ye öğütme süresinden bağımsız olarak bakıldığında, kavurma sıcaklığı arttıkça sulu çözeltideki kalsiyum miktarı da azalmaktadır. Bunun sebebi, doğal olarak, kavurma sıcaklığı arttıkça, cevherdeki mikroklin, albit ve kuvarsın, başlıca anortit ve vollastonit biçiminde kalsiyum alüminyum silikat veya kalsiyum silikat oluşturma eğiliminin de artmasıdır. Bu oluşumlar sonucu, kavurma ürününde çözünmeyen kalsiyum türlerinin miktarı artacak; reaksiyona girecek birincil mineral kalmadığından veya daha fazla kalsiyum içeren alüminyum silikatlar veya kalsiyum silikatlar oluşturacak yüksek sıcaklık sağlanmadığında, kavurma öncesi eklenen CaCl_2 'ün bir kısmı suya geçecektir.

Tüm ürünler dikkate alındığında, yüklü çözeltide en düşük kalsiyum derişimi, 1000 °C'de kavrulmuş 120 dk öğütölmüş cevher durumunda ortaya çıkmıştır. Mekanik aktivasyonun bir etkisi olarak, kavurma ürününde daha fazla türde (vollastonit; CaSiO_3 ve grossular; $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ gibi) ve miktarda kalsiyum-alüminyum-silikat minerali oluşmuştur



Şekil 5.34: Kavurma sıcaklığı ve aşırı öğütme süresinin değişimiyle K kazanımı değişimini topluca gösteren grafik (iç koşulları: Sıcaklık: oda sıcaklığı, Karıştırma hızı: 400 devir/dakika).



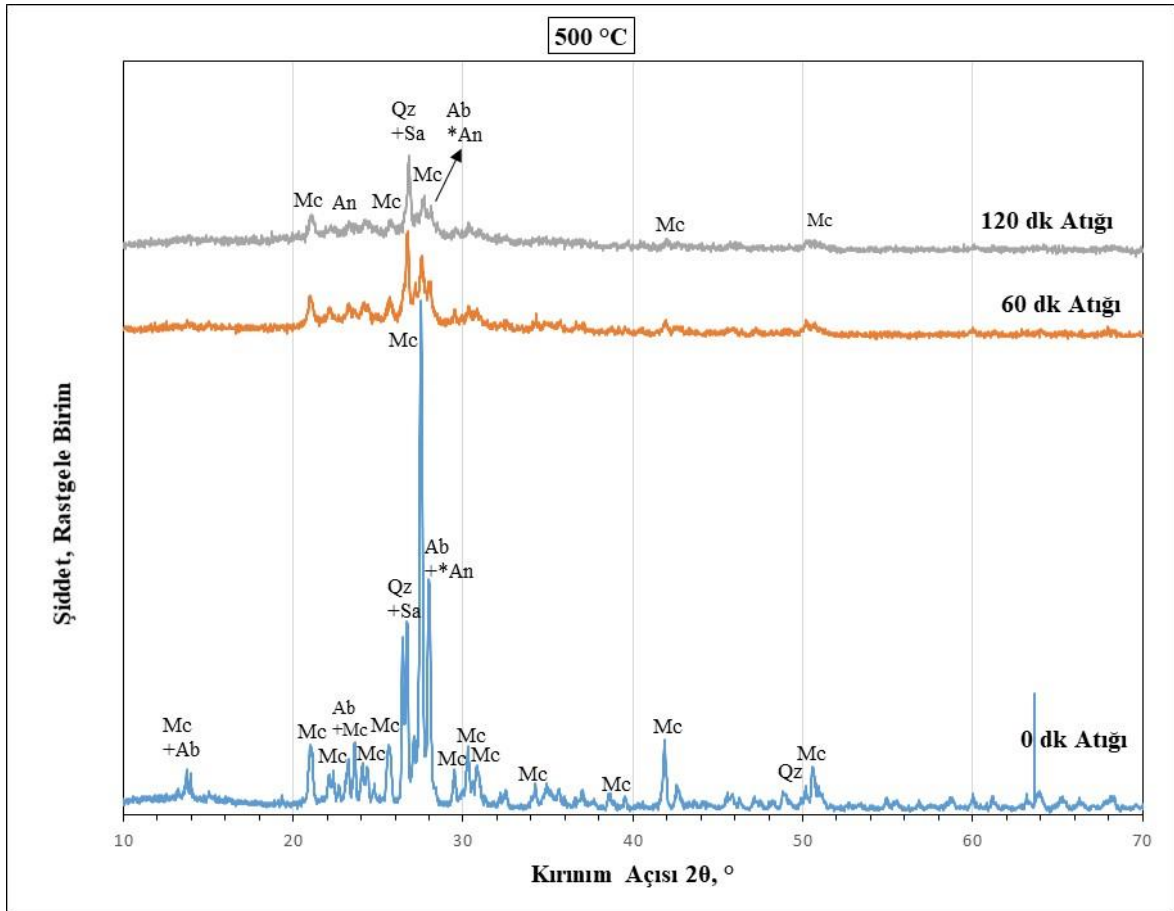
Şekil 5.35: Tüm kavrukların su liçiyile elde edilen yüklü çözeltilerdeki kalsiyum derişiminin değışimi (liç koşulları: Sıcaklık: oda sıcaklığı, Karıştırma hızı: 400 devir/dakika).

5.4.2 Liç artıklarının XRD analizi

Klorürleyici kavurma işlemlerinden elde edilen kavruklardan liç işlemi sonucu oluşan artıklardaki mineralleri ortaya çıkarmak üzere atıklardan bazıları için XRD analizleri yapılmıştır. Bulgular tartışılırken artık türünü ifade etmek üzere şu adlandırma biçimi kullanılmıştır: Öğütmemiş (0 dk) cevherin 500 °C’de klorlayıcı kavrulmasıyla elde edilen kavruğun suyla liçinden arta kalan artık: Artık-0 dk/500.

5.4.2.1 500 °C kavruklarının artıkları

500 °C’de elde edilmiş kavrukların liç artıkları XRD desenleri Şekil 5.36’da karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Artık-0 dk/500 ürünüde mikroklin, albit, kuvars pikleri, orijinal cevherde olduğu gibi oldukça belirgindir ve kristallik özellikleri gelişkindir. Üründe ayrıca, bir desen halinde olmasa da anortit ve sodyumlu anortite ait birer pik de tespit edilmiştir. Artık-60 dk/500 ve Artık-120 dk/500 ürünlerinde ise sırasıyla 60 ve 120 dk öğütmenin etkileri (tüm minerallerin büyük oranda amorflaşması ve bunun sonucunda pik şiddetlerini neredeyse kaybetmeleri) hala izlenmektedir. Bu iki üründe de sodyumlu anortit pikleri varken, Artık-120 dk/500 ürünüde anortit de ortaya çıkmıştır.

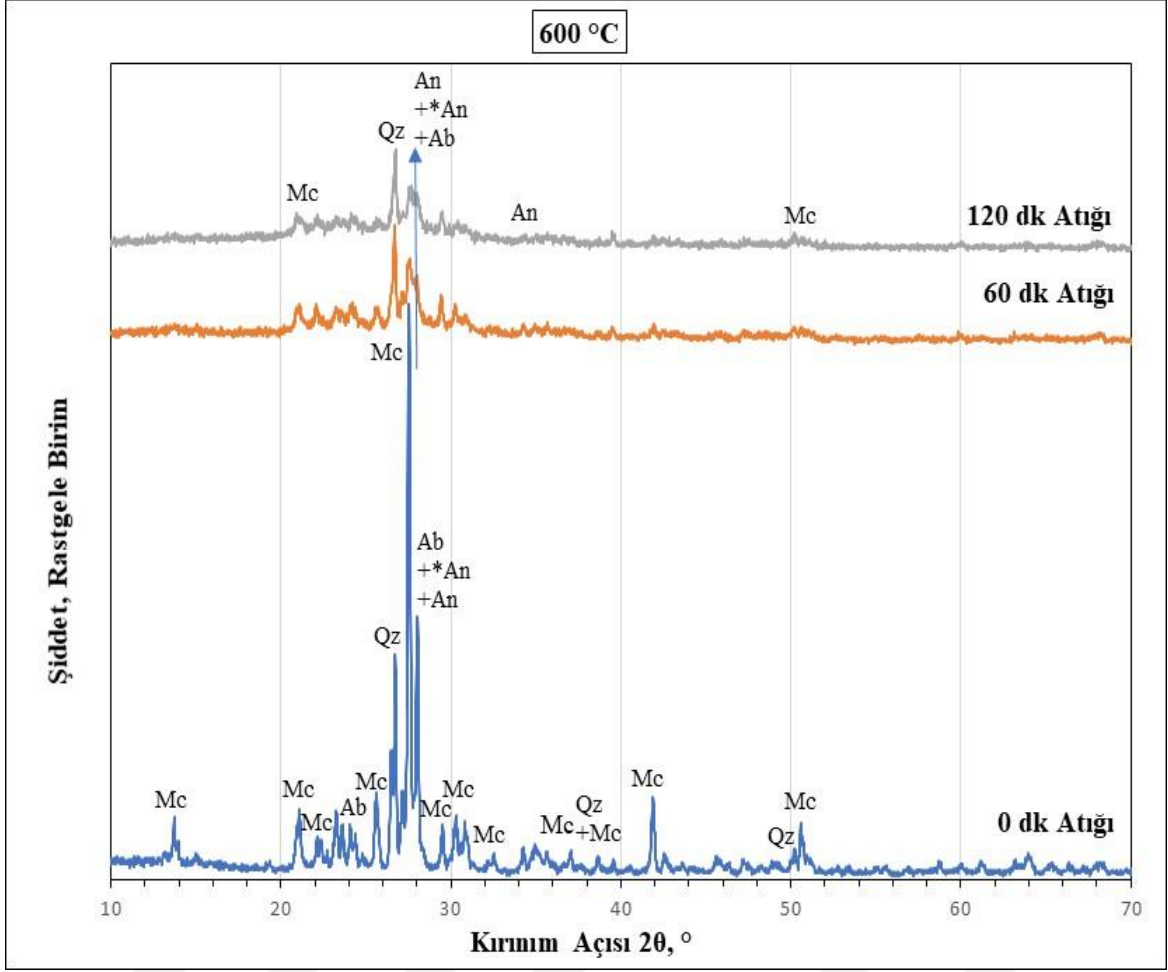


Şekil 5.36: 500 °C sıcaklıkta 0, 60 ve 120 dk öğütme sürelerinde kavrukların liç artıklarının XRD desenleri (*An= sodyumlu anortit, Mc= mikroklin, An= anortit, Ab= albit, Qz= kuvars).

5.4.2.2 600 °C kavruklarının atıkları

600 °C’de kavurma ürünlerinin liç artıklarında da aşırı öğütmenin etkileri hala izlenmektedir (Şekil 5.37). Ancak bu sıcaklıkta yapılan ısıtma işlemi minerallerin amorfliklerinde azalmaya, başka bir deyişle kristalliklerinde artışa sebep olmuştur. Bu durum kendisini örneğin Artık-0 dk/600 ürününde tüm minerallerin piklerinde uzama ve pik genişliklerinde daralmayla göstermektedir.

Tüm artıklarda sodyumlu anortit ve anortit pikleri belirgin biçimde izlenebilmektedir.

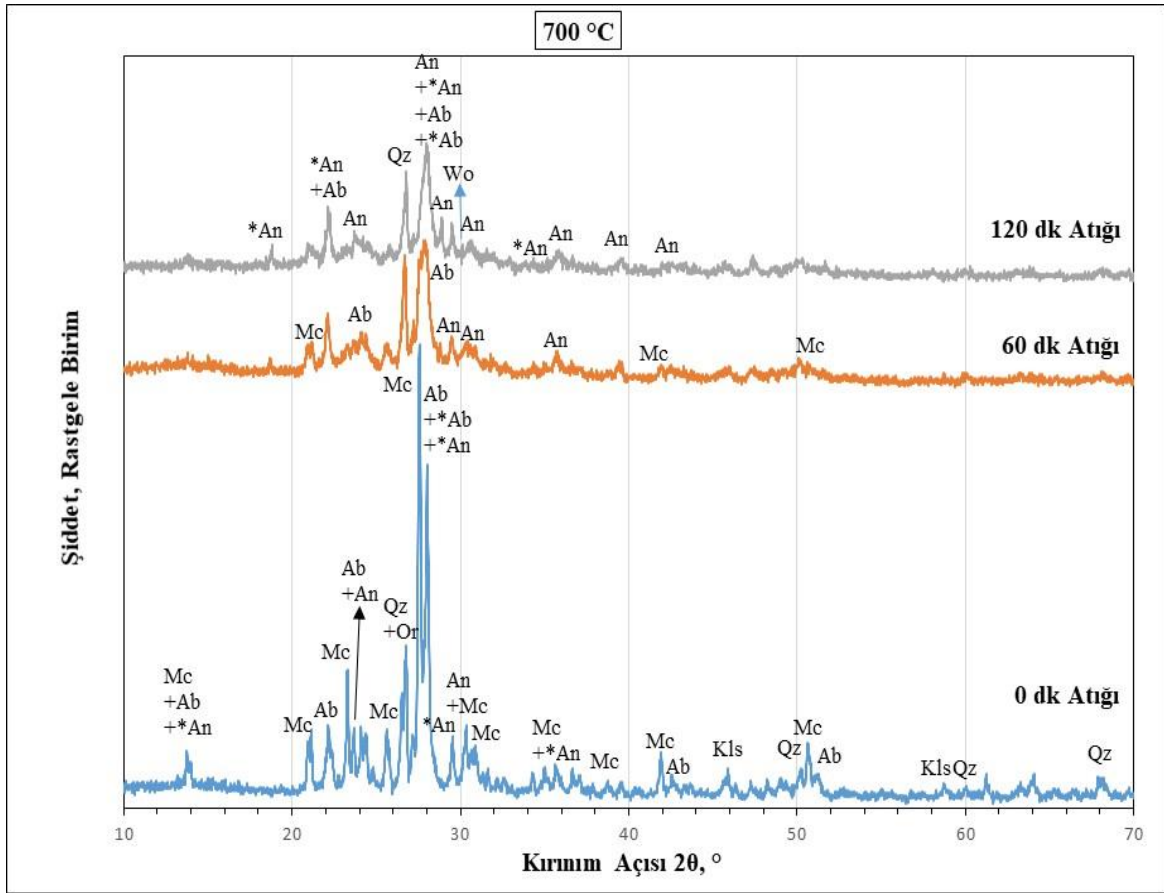


Şekil 5.37: 600 °C sıcaklıkta 0, 60 ve 120 dk öğütme sürelerinde kavrukların liç artıklarının XRD desenleri (*An= sodyumlu anortit, Mc= mikroklin, An= anortit, Ab= albit, Qz= kuvars).

5.4.2.3 700 °C kavruklarının artıkları

700 °C’de kavurma işlemi yapılması minerallerin aşırı öğütme sonucu meydana gelen amorfliklerini giderme bakımından etkili olmuştur (Şekil 5.38). Öğütülmemiş örneklerde dahil tüm ürünlerde mineral, 500 ve 600 °C sıcaklıklara göre, pikleri uzamış ve genişlikler daralmıştır.

Tüm ürünlerde anortit baskın olarak daha belirgin yüksek piklerle yer almıştır. Artık-120 dk/700 ürünündeki vollastonit dikkat çekicidir. 700 °C kavrukların bölüm 5.3.3.5’te ve şekil 5.26’da verilen XRD deseninde izine rastlanmış olan silvit ve halit, doğal olarak suda çözünüp uzaklaştığından, bu artık XRD desenlerinde görünmemektedirler.

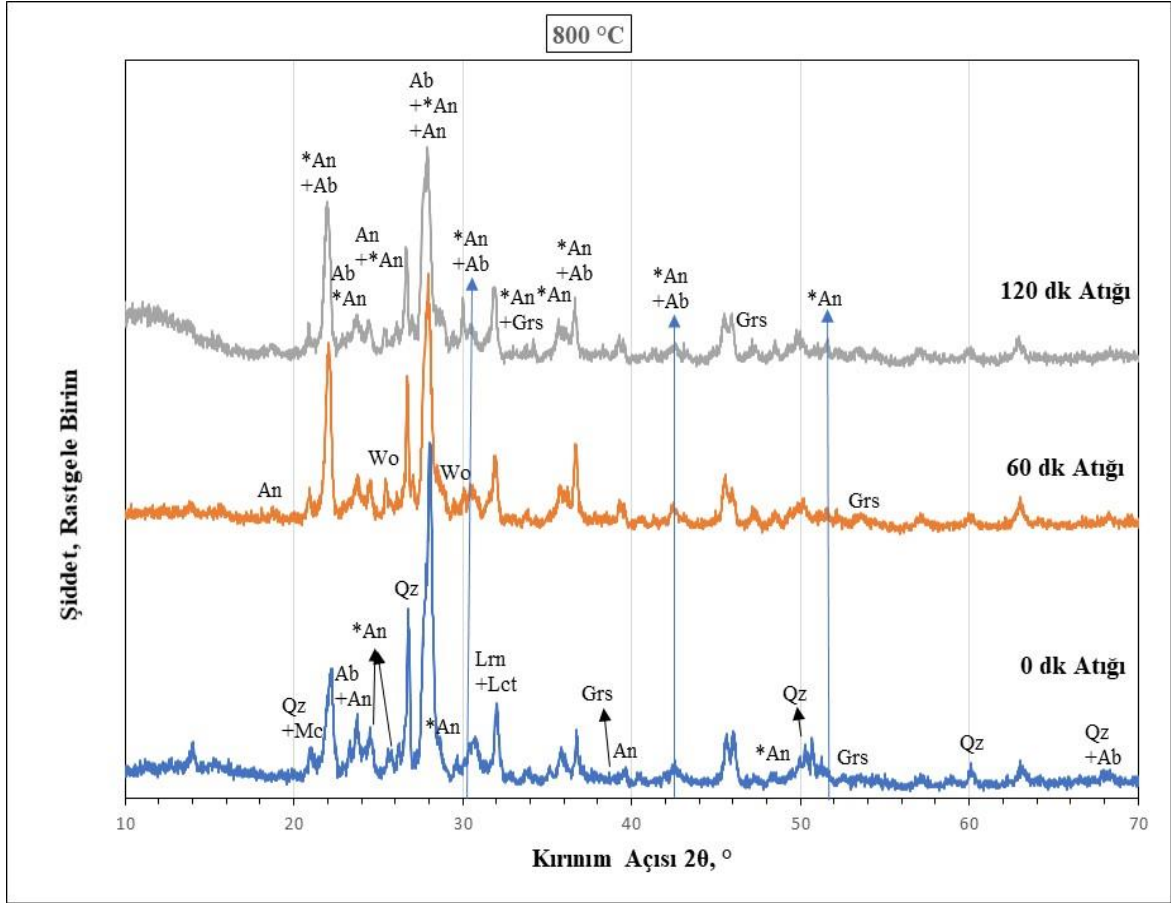


Şekil 5.38: 700 °C sıcaklıkta 0, 60 ve 120 dk öğütme sürelerinde kavrukların liç artıklarının XRD desenleri (*An= sodyumlu anortit, Mc= mikroklin, An= anortit, Ab= albit, *Ab= kalsiyumlu albit, Qz= kuvars, Grs= grosullar, Wo= vollastonit).

5.4.2.4 800 °C kavrukların artıkları

800 °C sıcaklıkta elde edilen kavrukların artıklarının XRD desenleri (Şekil 5.39) incelendiğinde mikroklin 0 dk öğütme süresinden itibaren piklerinin büyük bir ölçüde kısaldığı görülmektedir. Bu durum klorürleme kavurması sırasında yer değiştirme reaksiyonunun bu sıcaklıkta oldukça ileri düzeye geçtiğini göstermektedir. Öte yandan albit pikleri, bu feldispattan NaCl oluşumunun henüz büyük oranda meydana gelmediğinin bir işareti olarak yorumlanmıştır.

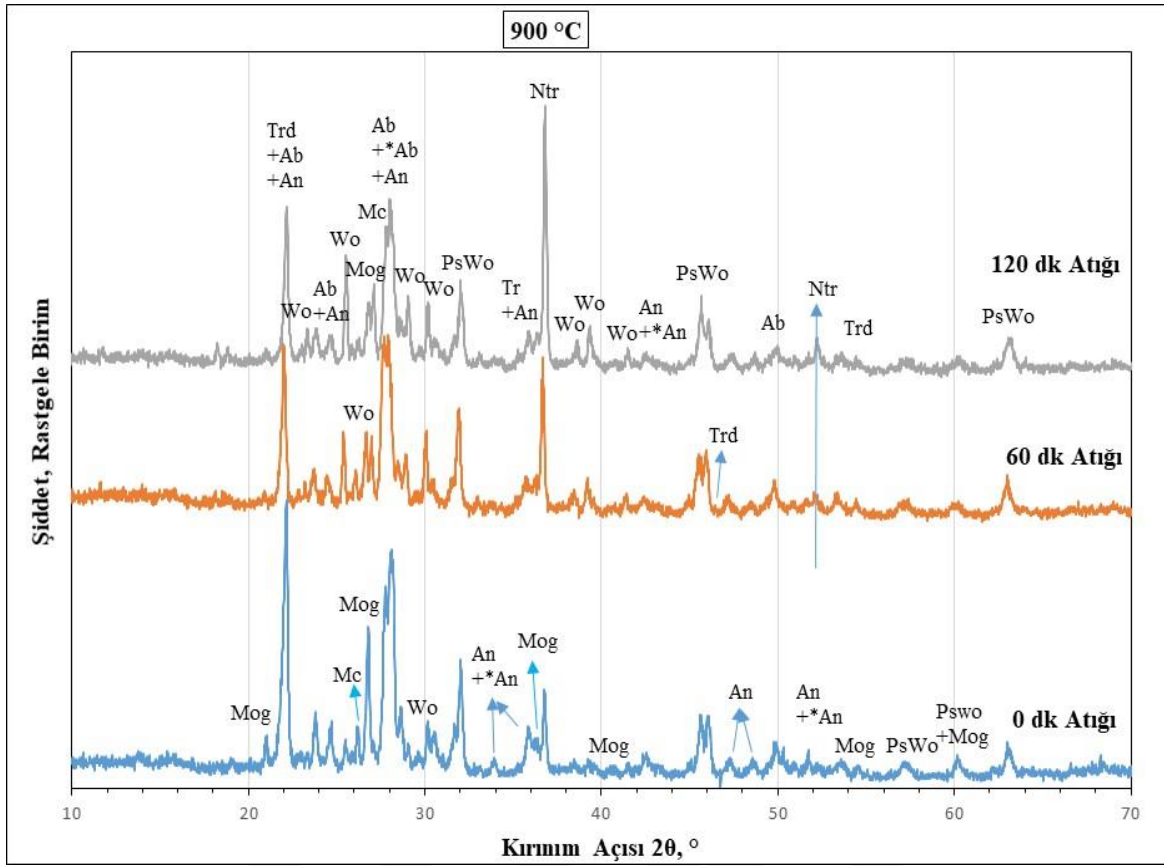
Tüm ürünlerde, termokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan ve suda çözünmeyen grossular, sodyum anortit ve vollastonit gibi ikincil minerallerin izine rastlanmaktadır.



Şekil 5.39: 800 °C sıcaklıkta 0, 60 ve 120 dk öğütme sürelerinde kavrukların liç artıklarının XRD desenleri (*An= sodyumlu anortit, Mc= mikroklin, An= anortit, Wo= vollastonit, Ab= albit, Qz= kuvars, Grs= grosullar, Ntr= natrosilit, Lrn= larnit, Lct= leucit).

5.4.2.5 900 °C kavruklarının artıkları

900 °C sıcaklıkta yapılan kavurmayla elde edilen ürünlerde aşırı öğütmenin etkisi de ortadan kalkmış olduğundan, kavurma sırasında oluşan ikincil mineraller oldukça keskin piklerle XRD deseninde Şekil 5.40'ta yer almaktadırlar. Ürünlerde, anortit, sodyumlu anortit, vollastonit, psöдовollastonit baskın mineraller olarak yer alırken, kuvars fazı olarak tridimit kendisini göstermektedir. Özellikle belirgin olarak tüm ürünlerde hala bir miktar mikroklin bulunduğu anlaşılmıştır.

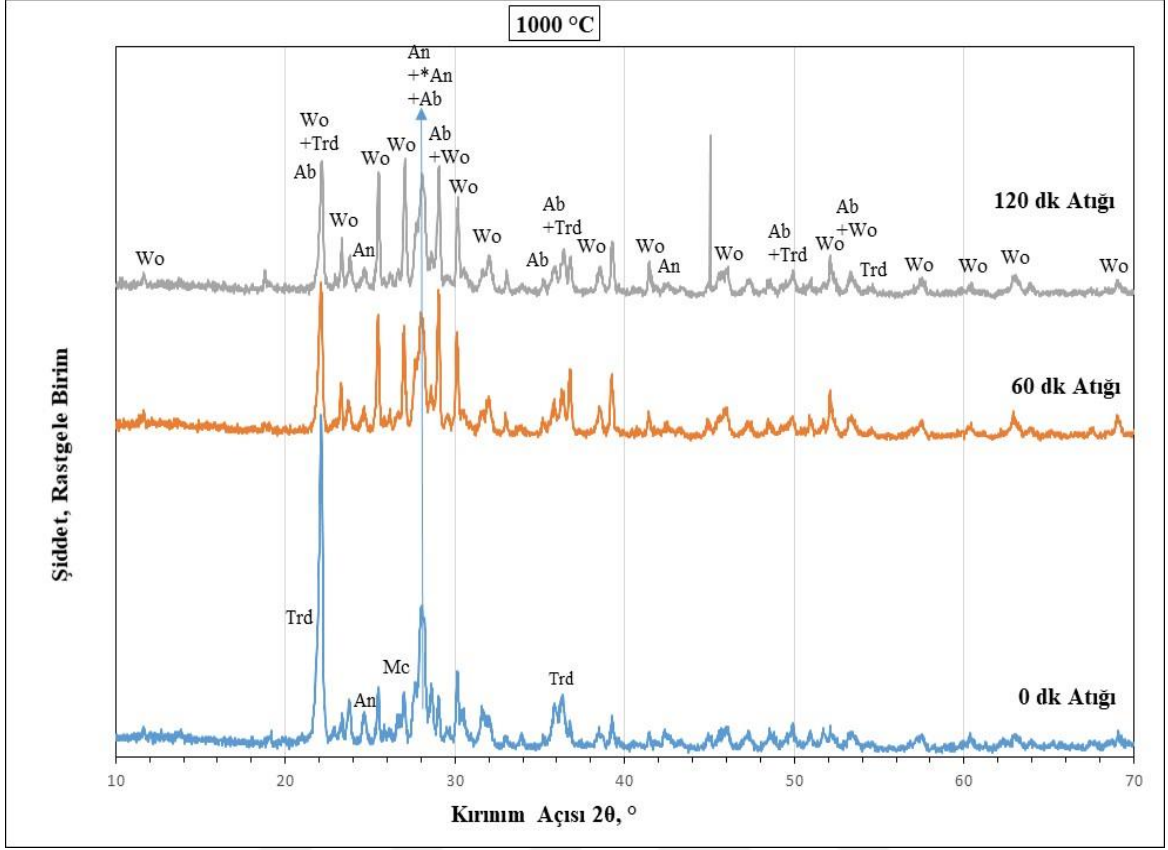


Şekil 5.40: 900 °C sıcaklıkta 0, 60 ve 120 dk öğütme sürelerinde kavrukların liç artıklarının XRD desenleri (*An= sodyumlu anortit, Trd= tridimit, Mc= mikroklin, An= anortit, Wo= Vollastonit, Ab= albit, Mog= moganit, Pswo= Pseudovollastonit, Ntr= natrosilit.).

5.4.2.6 1000 °C kavruklarının artıkları

1000 °C sıcaklıkta kavrukların artıklarının Şekil 5.41’de verilen XRD desenlerine baktığında, sadece Artık-0 dk/1000 °C örneğinde mikroklin ve albit izine rastlanmıştır. Hem bu üründe hem de diğer ürünlerde kavurma ürünü olarak oluşan anortit, sodyumlu anortit ve tridimit ana türler olarak yer alırken, 60 dakika ve 120 dakika öğütme ürünlerinde ayrıca vollastonit, psödovollastonitin keskin piklerine rastlanmaktadır. Mekanik aktivasyon sonucu, ortamda bolca bulunan CaCl_2 ’ün vollastonit türlerinin oluşumunu sağladığı ve cevherden gelen kuvars miktarını düşürdüğü yorumu yapılmıştır.

Su liçinin kavruklardaki tüm çözünür türleri çözeltiye geçirmesinin sonucu olarak artıklarda KCl, NaCl ve reaksiyona girmemiş CaCl_2 izine rastlanmamıştır.



Şekil 5.41: 1000 °C sıcaklıkta 0, 60 ve 120 dk öğütme sürelerinde kavrukların liç artıklarının XRD desenleri (*An= sodyumlu anortit, Trd= tridimit, Mc= mikroklin, An= anortit, Wo= Vollastonit, Ab= albit).

5.4.3 Liç artıklarının kimyasal analizi

Öğütülmemiş ve öğütülmüş potasyum feldispat cevherinin farklı sıcaklıklarda kavrulmasıyla elde edilen kavrukların suyla liçi gerçekleştirildikten sonra yüklü çözelti ve çözünmeyen katılar filtrasyonla birbirinden ayrılmıştır. Elde edilen liç artıklarının bazılarının kimyasal içeriği analiz edilmiştir (Çizelge 5.16).

Çizelge 5.16: Bazı kavurma ürünlerinden su liçi sonunda arta kalan katıların kimyasal içeriği (liç koşulları: Sıcaklık: oda sıcaklığı, Karıştırma hızı: 400 devir/dakika).

Artığın Alındığı Liç Malzemesi		İçerik, %			
Kavurma Sıcaklığı °C	Öğütme Süresi, dk	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO
500	0	69,02	2,66	10,43	0,66
	60	68,01	3,04	9,02	2,27
	120	67,83	2,87	8,63	3,35
600	0	68,27	2,92	9,68	2,31
	60	66,19	3,28	5,07	8,21
	120	66,57	3,10	3,93	8,77
700	0	65,68	2,89	5,98	9,05
	60	64,37	2,51	3,36	13,40
	120	62,57	2,41	2,38	16,16
800	0	64,24	2,17	1,64	16,06
	60	62,46	1,58	0,50	19,76
	120	61,22	1,60	0,52	21,06
900	0	61,78	0,95	0,29	21,78
	60	57,58	1,08	0,34	26,80
	120	57,15	1,18	0,36	26,44
1000	0	61,71	0,66	0,28	21,94
	60	56,33	0,75	0,20	28,58
	120	55,48	0,82	0,28	29,48

Şekil 5.42 bazı artıkların K₂O ve SiO₂ içeriklerinin; Şekil 5.43 ise Na₂O ve CaO içeriklerinin değişimini grafik olarak göstermektedir. Artık türünü ifade ederken aşağıda bir örneği verilen adlandırma biçimi kullanılmıştır.

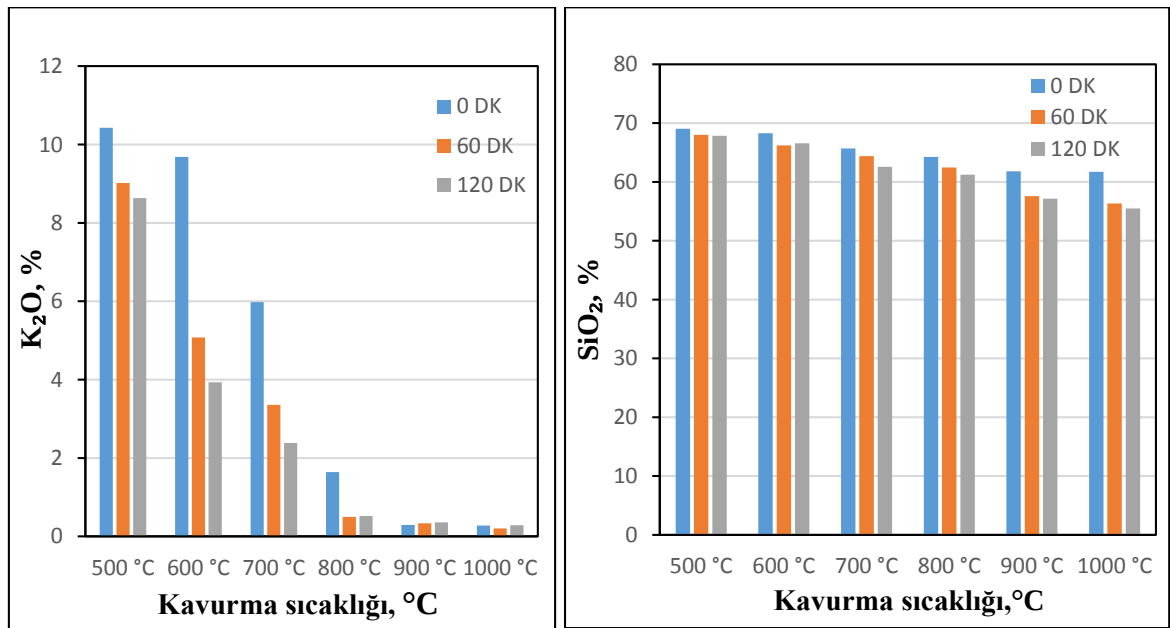
Öğütülmemiş (0 dk) cevherin 500 °C’de klorlayıcı kavrulmasıyla elde edilen kavruğun su liçinden arta kalan artık: Artık-0 dk/500.

Şekil 5.42’de izlendiği üzere, Artık-0 dk/500’de K₂O orijinal cevher içeriğine yakinken, Artık-60 dk/500 ve Artık-120/500’ün her ikisinde de daha düşük değere sahiptir. Bu sürelerde öğütülmüş cevher kavruklarında öğütülmemişe göre daha fazla KCl oluştuğu anlaşılmaktadır. Kavurma sıcaklığı 600 °C olduğunda K₂O içeriği Artık-60 dk/600 ve Artık-

120 dk/600 için %5'ten düşük olarak tayin edilmiştir. Oysa Artık-0 dk/600'da K₂O içeriği hala %10 civarındadır.

Aşırı öğütülmüş cevherin 600 °C gibi düşük sıcaklıkta kavrulmasıyla mikrolindeki potasyumun neredeyse %50'si KCl'e dönüşmüştür. 700 ve 800 °C kavurma sıcaklıkları söz konusu olduğunda da öğütülmüş cevherlerin kavruklarında daha fazla miktarda KCl olduğu görülmektedir. 900 ve 1000 °C sıcaklıklarda elde edilen kavruk atıklarında K₂O miktarı öğütülmemiş ve öğütülmüş tüm cevherler için %0,2'ler düzeyinde oldukça düşüktür. Bu sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklarda oluşmuş olan KCl, bu sıcaklıklarda buharlaşma yoluyla kavruğu terk etmekte olduğundan kavrukta suya geçecek KCl kıtlığı veya yokluğu ortaya çıkmaktadır. Bu durum liç çözeltilerinde K kazanımı deneylerinde elde edilen bulgularla da örtüşmektedir.

Liç artıklarındaki SiO₂ içeriğinin kavurma sıcaklığı artışıyla birlikte az miktarda da olsa giderek azaldığı görülmektedir (Şekil 5.42 (b)). Kavurma sırasında silikatlı herhangi bir türün KCl gibi buharlaşarak katıyı terk etmesi, çalışılan sıcaklıklar için söz konusu değildir. Öte yandan, CaCl₂'ün feldispatlar ve kuvarsla –anortit ve vollastonit oluşturmak üzere- termokimyasal reaksiyonlara girmesi sonucunda, kavurmayla elde edilen kavruklarda reaksiyona girmiş ve suda çözünmeyen Ca miktarında artış olmuştur. Böylece, bu durumun kavruklardaki SiO₂ miktarını göreceli olarak düşürdüğü yorumu yapılmıştır.

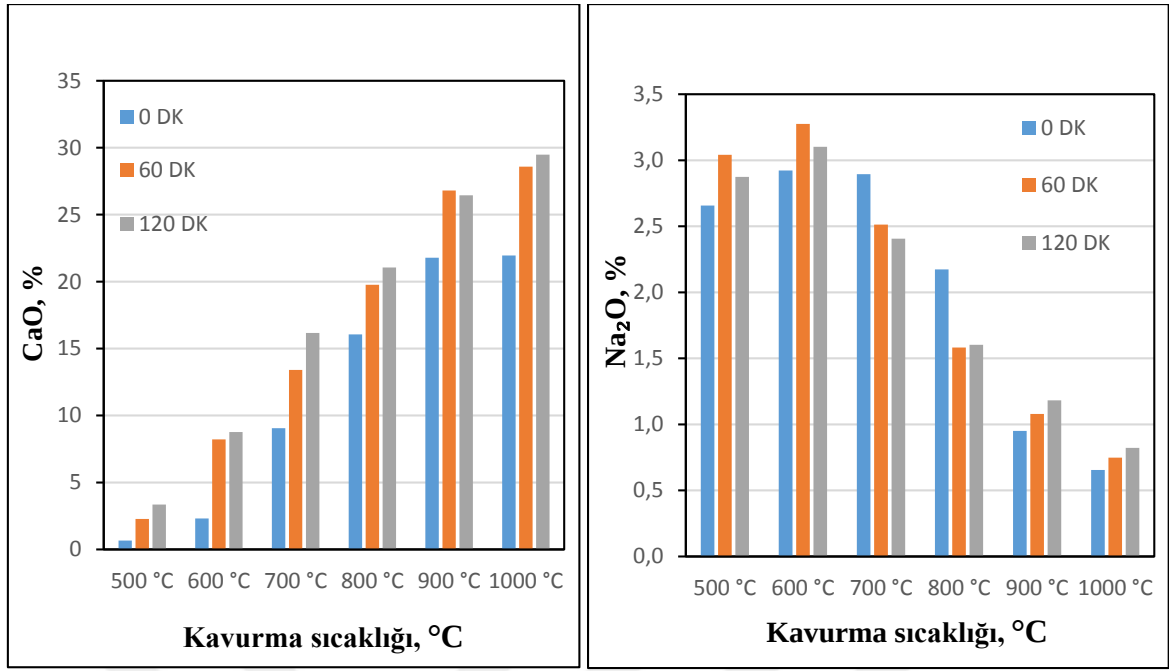


Şekil 5.42: Liç artıklarının (a) K₂O ve (b) SiO₂ içeriklerinin kavurma sıcaklığıyla değişimi.

Şekil 5.43 (a)'da gösterilen CaO değişimine bakıldığında, kavurma sıcaklığı yükseldikçe her artıktaki CaO içeriği de yükselmektedir. Bu durum, sıcaklık artışıyla cevher/CaCl₂ karışımında daha fazla miktarda anortit oluşumunun doğal sonucu olarak yorumlanmıştır. Öte yandan, öğütülmemiş cevher kavruğu atıklarının CaO içeriğine göre, öğütülmüş cevher kavrukları artıklarındaki CaO içeriği her sıcaklık için daha yüksek olmuştur. Bu durum ise aşırı öğütmeye ve öğütmenin süresindeki artışla birlikte cevherdeki serbest kuvarsın da CaCl₂ ile vollastonit oluşturmak üzere reaksiyona girmiş, böylece kavruktaki CaO içeriğini artırmış olmasının sonucu olarak değerlendirilmiştir. Üstelik 900 ve 1000 °C'lerdeki kavurma işlemiyle, öğütülmemişe göre öğütülmüş cevher örnekleri kavruklarında, mekanik aktivasyonun bir sonucu olarak, aktifleşmiş kuvars tarafından daha fazla miktarda kalsiyum alıkonulmuş olduğu da anlaşılmıştır.

Şekil 5.43 (b)'de izleneceği üzere, artıklardaki Na₂O içeriği öğütülmemiş ve öğütülmüş durumların her ikisi için de 500 ve 600 °C sıcaklıkların kavruklarında giderek artmıştır. Üstelik öğütülmüş cevher kavrukları artıklarının Na₂O içeriği öğütülmemiş olanlara göre daha da yüksektir. Bunda, albitin, CaCl₂ varlığında halit oluşturmada önce sodyumlu anortit oluşumunun etkisi olduğu düşünülmektedir.

Sıcaklığın 700 °C olmasıyla birlikte ve cevherin aşırı sürelerde öğütülmesinin de etkisiyle kavruklarda özellikle 800 °C'de NaCl oluşmaya başlamış ve kavruklardaki NaCl'de su liçi sırasında çözeltiye geçerek kavruk artığını Na₂O bakımından fakirleştirmiştir. Bu arada, 1000 °C'de kavurma durumunda her koşuldaki kavurma artığının birbirine yakın Na₂O içeriğine sahip olmasının sebebinin de NaCl'nin de KCl gibi ergimeye ve buharlaşmaya (ama daha yüksek sıcaklıkta) başlaması olduğu yorumu yapılmıştır.



Şekil 5.43: Liç artıklarının (a) CaO ve (b) Na₂O içeriklerinin kavurma sıcaklığıyla değişimi.

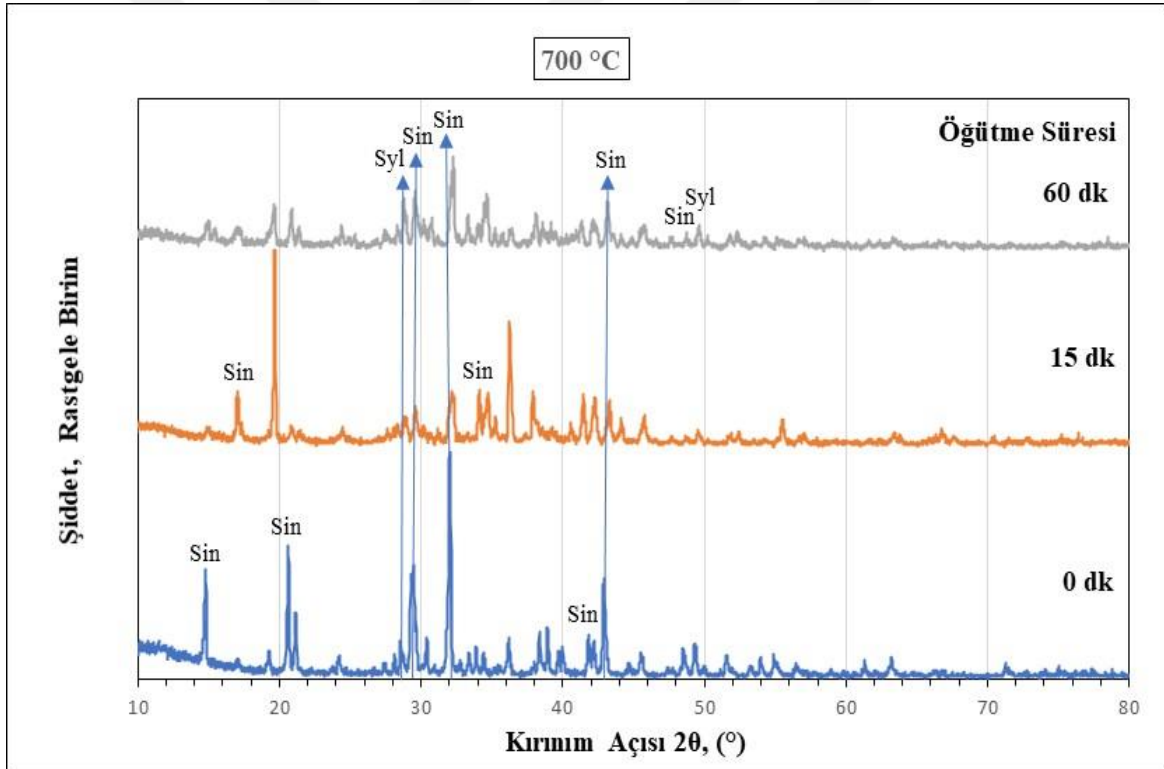
5.4.4 Liç çözeltisinden çöktürülen tuz

Su liçi ve ardından çözünmeyen katıların filtrasyon yoluyla uzaklaştırılması sonucunda elde edilen yüklü çözeltilerin potasyum ve kalsiyum içerikleri tayin edilerek, cevherden K kazanımı ve çözeltinin kalsiyum derişimi hakkında daha önceki bölümlerde bazı bulgular elde edilmişti. Bu bölümde ise seçilmiş bazı yüklü çözeltilerin içerdiği tuzların tanımlanması hedeflenmiştir. Bunun için, %80'den yüksek bir K kazanımının elde edildiği, 15 ve 60 dk öğütülmüş ve 700 °C'de üretilmiş kavrukların su liçi yapılmış; yüklü çözeltideki tuzlar evaporasyon yoluyla çöktürülmüş; tuzların mineral içeriği XRD analizi ile tanımlanmıştır. Karşılaştırma amacıyla, öğütülmemiş ve aynı sıcaklıkta 700 °C'de kavrulmuş cevherden elde edilen yüklü çözeltiden (K kazanımı yaklaşık %30) çöktürülen tuzun da XRD analizi yapılmıştır. Şekil 5.44, bu tuzların XRD desenlerini toplu olarak göstermektedir. Tuz ürünleri ifade ederken şu adlandırma biçimi kullanılmıştır: Öğütülmemiş (0 dk) cevherin 700 °C'de klorlayıcı kavrulmasıyla elde edilen kavruğun su liçiyle kazanılan yüklü çözeltisinden evaporasyonla çöktürülen tuz: Tuz-0 dk/700.

Tuz-0 dk/700 ürününde görülen tüm keskin ve yüksek pikler CaCl₂·(2-6)H₂O'e aittir. Bununla birlikte, 28,4° ve 50,2° 2θ kırınım açılarında düşük şiddette izlenen pikler KCl'yi; 31,7° ve 45,5° 2θ kırınım açılarında çok belirli olmayan kısa pikler ise NaCl'yi göstermektedir. Tuz-15 dk/700 ürününde de yüksek ve keskin şiddetlerle beliren tüm pikler

$\text{CaCl}_2 \cdot (2-6)\text{H}_2\text{O}$ 'e ait piklerdir. Aslında bu pikler de Tuz-0 dk/700 ürünündeki $\text{CaCl}_2 \cdot (2-6)\text{H}_2\text{O}$ ile özdeş kırınım açılarındaki piklerdir ama Tuz-15 dk/700 ürününde bunlardan bazılarının kısaldığı bazılarının ise yükseldiği anlaşılmaktadır. $\text{CaCl}_2 \cdot (2-6)\text{H}_2\text{O}$ 'e ait piklerin XRD şiddeti bakımından farklılaşması Tuz-60 dk/700 ürününde de meydana gelmiştir.

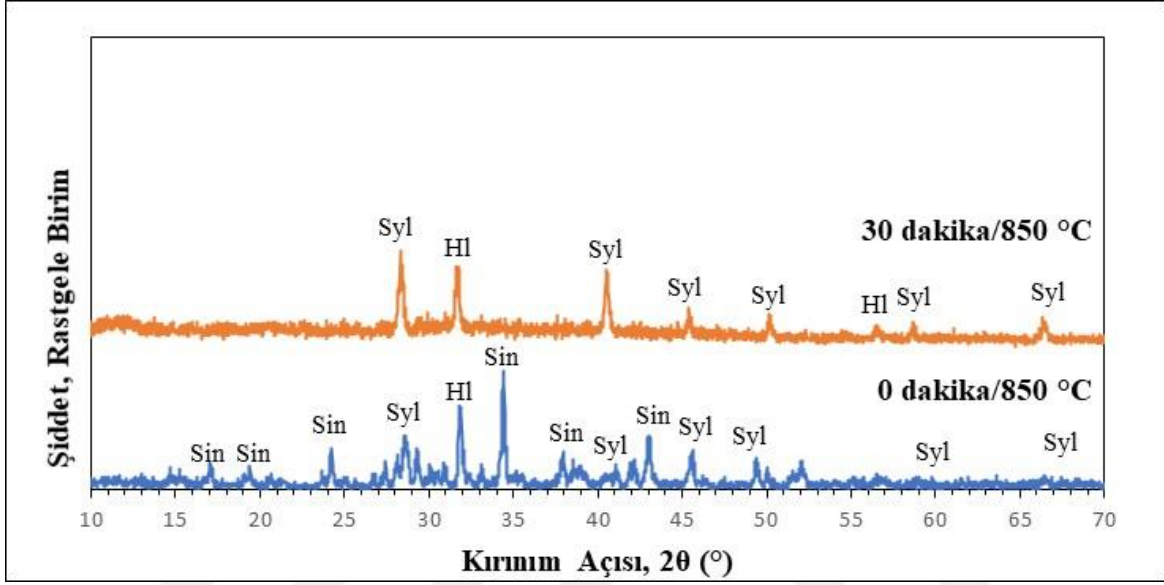
Tuz-15 dk/700 ve Tuz-60 dk/700 ürünlerinde KCl, $28,4^\circ$ ve $50,2^\circ$ ve NaCl ise $31,7^\circ$ ve $45,5^\circ$ 2θ kırınım açılarındaki piklerle ayırılmaktadır. Sadece Tuz-60 dk/700 ürününde KCl ve NaCl'nin pikleri diğerine göre daha yüksek biçimde izlenmektedir. Çöktürülen tuzların hepsi de nem çeken (higroskopik) türde tuzlar olduğundan, XRD analizi öncesi örnek hazırlama işlemleri sırasında nemlenme nedeniyle pik şiddetlerinin farklılaşması gibi böyle bir değişikliğin meydana gelmiş olabileceği yorumu yapılmıştır.



Şekil 5.44: Öğütülmemiş ve 15 ve 60 dk öğütülmüş cevherlerin 700 °C'deki kavruklarının su liçinden kazanılan tuzlarının XRD desenleri (Syl: silvit, Sin: Sinjarit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Şekil 5.45, Öğütülmemiş ve 30 dk öğütülmüş iki tür cevherin 850 °C'de klorlayıcı kavurma ile üretilmiş olan kavruklarından su liçi sonunda kazanılmış tuzların XRD desenlerini göstermektedir. Tuz-0 dk/850 ürününde KCl ve NaCl'ye ait sadece iki veya üç pik belirgin biçimde ortaya çıkmış olmakla birlikte, desendeki diğer tüm pikler $\text{CaCl}_2 \cdot (2-$

6)H₂O'ya aittir. Tuz-30 dk/850 ürününde ise CaCl₂ türlerinin izine rastlanmamakla birlikte desende ortaya çıkan diğer tüm pikler KCl veya NaCl'ye aittir. Bu üründe CaCl₂ türü bileşiklerin bulunmamasının sebebi olarak, 850 °C kavurma sırasında bu klorlayıcı maddedeki kalsiyumun kuvarsla reaksiyona girip vollastonit ve grossular oluşturması ve böylece kavrukta yer alarak liç artığında kalmış olduğu yorumu yapılmıştır.



Şekil 5.45: Öğütülmemiş ve 30 dk öğütülmüş cevherlerin 850 °C'deki kavruklarının suyla liçinden kazanılan tuzlarının XRD desenleri (Syl: silvit, Hl: halit, Sin: CaCl₂·2H₂O).

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu tezde potasyum feldispat cevherlerinden klorürleyici kavurma ve ardından suyla liç yöntemiyle potasyum klorür üretiminde, cevherin aşırı öğütülmesinin yarattığı mekanik aktivasyonun etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için, %10,89 K_2O ve %2,56 Na_2O tenörlerine sahip başlıca mikroklin, albit ve kuvars içeren cevher gezegensel hareketli bilyeli değirmende 15-120 dk arasında çeşitli sürelerde öğütülmüş ve $CaCl_2$ ile karıştırılarak 500-1000 °C aralığında çeşitli sıcaklıklarda kavurulmuştur. Kavurma ürünü kavruklar suyla liç yapılarak KCl'in sulu çözeltiye alınması sağlanmıştır. Çeşitli aletsel analiz yöntemleri kullanılarak, öğütme ürünleri, kavurma ürünleri, yüklü liç çözeltileri ve liç artıkları ayrıntılı olarak karakterize edilmiştir.

Deneysel çalışmalarla elde edilen bulgulara göre, aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

1. Gezegensel hareketli bilyeli değirmenin 400 devir/dk dönüş hızında gerçekleştirilen öğütme işlemi mikroklini 30 dakikada, albit ve kuvarsı ise 60 dakikada %90 oranında amorfleştirmektedir.
2. İncelenen tüm klorlayıcı kavurma sıcaklıklarında gözleendiği gibi, kavruklardaki mikroklin ve albit sıcaklık artışıyla birlikte yerini KCl ve NaCl gibi suda çözünür tuzlara ve başlıca anortit ve sodyumlu anortit gibi suda çözünmez kalsiyum alüminyum silikat türlerine bırakmaktadır. Kavurma için aşırısı kullanılan $CaCl_2$, öğütlemeyle amorfleşmiş olan kuvarsla da reaksiyona girerek, yine suda çözünmez bir kalsiyum silikat türü olan vollastonit meydana getirmiştir. Özellikle aşırı öğütülmüş cevherlerin kavruklarında vollastonit varlığı dikkat çekici olmuştur.
3. Öğütülmemiş cevherle karşılaştırıldığında, her sıcaklıkta kavruken her sürede öğütülmüş cevherlerin klorlayıcı kavruken sırasında çok daha düşük sıcaklıklarda KCl oluşmuştur. %30 düzeyinde K kazanımı sağlayan öğütülmemiş cevhere göre, sadece 15 dk öğütülmüş cevher kullanılarak bile K kazanımı %80'ler üzerine çıkmıştır. %90'dan yüksek K kazanımı elde etmek için 15 dk öğütülmüş cevheri 800 °C'de kalorlayıcı kavurma yapmak yeterliyen,

öğütülmemiş cevherle aynı yüksek kazanımı sağlamak için 850 °C’de kavurma yapmak gerekmektedir. Aşırı öğütme işlemi mekanik aktivasyon meydana getirerek KCl’ün çok daha düşük sıcaklıklarda oluşmasını sağlamıştır.

6.2. Öneriler

Deneysel çalışmaların ve elde edilen bulguların tartışılması sırasında ortaya çıkan olumlu ve olumsuz durumlar göz önüne alınarak aşağıdaki öneriler yapılmıştır:

1. Potasyum feldispat cevherinden bu tezdeki koşullarda KCl üretimi için, aşağıdaki üç seçenek önerilmektedir:

- (a) Cevherin aşırı öğütme işleminden geçirilmeden 850 °C’de CaCl_2 ile kavrulmasıyla potasyum, su liçiyile %95’e yakın bir oranda kazanılabilir.
- (b) Cevherin en az 15 dk aşırı öğütülüp 700 °C’de kavrulmasıyla, potasyum su liçiyile %80’den yüksek bir oranda kazanılabilir.
- (c) Cevherin 15-120 dk arasında bir süre aşırı öğütülüp 750 °C’de kavrulmasıyla, potasyum su liçiyile %90’a yakın bir oranda kazanılabilir.

2. Bu tezde, aşırı öğütme süresi ve kavurma sıcaklığı gibi sadece iki bağımsız değişkenin K kazanımı üzerine etkisi incelenmiştir. Öte yandan, değirmen hızı, cevher/bilye oranı, cevher/ CaCl_2 oranı, kavurma süresi, liç süresi ve palp karıştırma hızı gibi diğer önemli bağımsız değişkenler değiştirilmeden deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu değişkenlerin potasyum kazanımı üzerine etkisini belirlemek üzere daha ayrıntılı laboratuvar ve Ar-Ge çalışmaları yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Akbulut A.** (2009). Türkiye'nin Stratejik Madenleri, *Madencilik ve Sağlık*, 24(6), 404-422.
- Al-Harashseh, A., Al-Itawi, H.** (2005). Salts Production from Dead Sea by using different Technological Methods. *Journal of Applied Sciences* 5 (8): ISSN 1812-5654.
- Alp, A., Yıldız, K., Taşkın, E., Cebeci, A., Aydın, S.** (2008). Diasporitik boksitlerden alumina üretiminde mekanik aktivasyonun etkisinin araştırılması, *TÜBİTAK MAG Projesi*, No: 106M121, s:129.
- Altınar, M.** (2018). MDS 419 Metalurji Ders Notu. Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Adana.
- Anonim.** (2021a). <https://en.wikipedia.org/wiki/Sylvite> Son Erişim Tarihi: 16.6.2021
- Anonim.** (2021b). <https://www.minerals.net/mineral/sylvite.aspx> Son Erişim Tarihi: 16.6.2021
- Anonim.** (2021c). <https://www.mindat.org> Son Erişim Tarihi: 6.6.2021
- Anonim.** (2021ç). <https://Minerals.net> Son Erişim Tarihi: 6.6.2021
- Anonim.** (2021d). <https://rruff.info/Sylvite> Son Erişim Tarihi: 6.6.2021
- Anonim.** (2021e). <http://saskmining.ca/> Son Erişim Tarihi: 16.6.2021
- Anonim.** (2021f). https://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_chloride Son Erişim Tarihi: 6.6.2021
- Anonim.** (2021g). <https://geology.com/minerals/feldspar.shtml> Son Erişim Tarihi: 16.6.2021
- Anonim.** (2021ğ). <https://en.wikipedia.org/wiki/Sanidine> Son Erişim Tarihi: 9.6.2021
- Anonim.** (2021h). <https://geology.com/minerals/orthoclase.shtml> Son Erişim Tarihi: 16.6.2021
- Anonim.** (2021i). <https://en.wikipedia.org/wiki/Microcline> Son Erişim Tarihi: 9.6.2021
- Anonim.** (2021i). www.mta.gov.tr Son Erişim Tarihi: 6.6.2021
- Anonim.** (2021j). <https://geologyscience.com/minerals/microcline/> Son Erişim Tarihi: 16.6.2021
- Anonim.** (2021k). <https://www.minerals.net/mineral/microcline.aspx> Son Erişim Tarihi: 10.6.2021
- Anonim.** (2021l). <https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-020-05284-1> Son Erişim Tarihi: 16.6.2021
- Anonim.** (2021m). <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/maden-yatakları> Son Erişim Tarihi: 15.6.2021

- Aydoğmuş, R.,** (2019). *Zenginleştirilmiş Malatya- Pütürge Pirofilit Cevherinin Alümina Üretimi için Aktifleştirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Malatya.
- Baláž, P.** (2003). Mechanical activation in hydrometallurgy. *International Journal of Mineral Processing*, 72, 341-354.
- Barker, J.M., Gundiler, I. ve Walsh, P.,** (2008). New Mexico potash—Past, present, and future: New Mexico Bureau of Mines and Bureau of Geology and Mineral Resources, New Mexico Earth Matters, no. 2, 6 p.
- Bates, R.L., Jackson, J.A.** (1980). Glossary of Geology, second edition, *American Geological Institute*, Virginia. AGI, Falls Church, 751 p.
- Bischoff, J. L., Rosenbauer, R., J., Fornier, R. O.,** (1996). The generation of HCl in the system $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$: Vapor-liquid reactions from 380-500 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (1) 7-16.
- Celep, O., Alp, İ.,** (2008). Karıştırmalı Değirmenler ile İnce Öğütmenin Refrakter Altın Cevherlerine Uygulanabilirliğinin İncelenmesi, *Madencilik*, 47 (3),15-26.
- Erdemoğlu, M.** (2009a). Carbothermic Reduction of Mechanically Activated Celestite. *International Journal Mineral Processing.*, 92, 144–152.
- Erdemoğlu, M., Gock, E.** (2009b). Effect of Mechanical Activation on the Carbothermic Reduction of Celestite. *Proceedings of the XIII Balkan Mineral Processing Congress*, 14-17 June, Bucharest, Romania, 200-205.
- Erdemoğlu, M., Ding, Y., Ghadiri, M.** (2010). Intensive Milling of Siderite. 12. *Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu*, Nevşehir, Türkiye, 300-305.
- Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal, T.** (2018). Kil minerallerinden alümina üretimi: güncel değerlendirmeler. *Politeknik Dergisi*, 21(2), 387-396.
- Erdemoğlu, M.** 2021. 408 Metalurji ders notları. (yayınlanmamış). İnönü Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Malatya.
- Essen, M. V., Zondag, H. A., Bleijendaal, L. P. J., Wim Van Helden, W. V.** (2009). Characterization of salt hydrates for compact seasonal thermochemical storage. <https://www.researchgate.net/publication/283069739>.
- Flörke, O.W., Köhler Herbertz B., Langer, K., Tönges, I.** (1982). Water in microcrystalline quartz of volcanic origin agates. *Contribution to Mineralogy and Petrology*. 80, 324-333.
- Freeman, J.J., Wang, A., Kuebler, K.E., Jollff, B., Haskin., L.A.** (2008). Characterization of natural feldspars by Raman spectroscopy for future planetary exploration. *The Canadian Mineralogist*. 46, 1477-1500. Available on https://www.researchgate.net/figure/Diagram-showing-the-composition-of-the-feldspar-group-minerals-used-in-this-study-The_fig1_228920638.
- Göktaş, M.** (2013). *Mermer Sanayi Atıklarından Yapay Kalsiyum Silikat Üretiminde Aşırı Öğütmenin Etkilerinin Seramik Malzemeler Üzerinde Araştırılması* (Doktora Tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Malatya.

- Göktaş, M., Erdenoğlu, M.,** (2014). Aşırı öğütmeyle mekanik olarak aktifleştirilmiş atık mermer tuzları kullanılarak yapay vollastonit üretimi ve kullanımı. *Madencilik*, cilt 53, sayı 1-2, sayfa 39-42.
- Göktaş, M.** (2018). Cevher Hazırlamada Mekanik Aktivasyon Uygulamaları. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 57(1), 57-66.
- Graetsch, H. A., ve Miehe, G.** (1992). *Crystal structure of moganite: A new structure type for silica*. 4(4):693-706. <https://www.researchgate.net/publication/257012764>.
- Grigoryana, K. G., Baginovaa, L. G., Khachatryana, A. A., Ayrapetyana, S. M., Arutyunyana, G. A., Kostanyana, A. K., ve Aznauryana, A. N.,** (2018). *Interaction between Tuff and Calcium Hydroxide under Hydrothermal Conditions for Obtaining a Potash Fertilizer*. <https://link.springer.com/article/10.1134/S0040579519050075>
- Habashi, F.** (1999). A TEXTBOOK OF HYDROMETALLURGY. (İkinci baskı). Quebec, Kanada: Metallurgie Extractive Quebec.
- Hızal, M.,** (1997) Potasyum Feldspatların Dünyü, Bugünü ve Yarını 2. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir Türkiye.
- Hurlbut, C. S.** (1944). Dana's System of Mineralogy. Harvard University, FIFTEENTH EDITION, Third Printing, Published by JOHN WILEY & SONS, INC.
- Jasinski, S. M.** (2018). Potash. United States Geological Survey Minerals Yearbook. Mineral commodity summaries. 128-129.
- Jena, S.K., Dhawan, N., Rao, D. S., Misra, P.K., Mishra, B.K. ve Das, B.** (2014). Studies on extraction of potassium values from nepheline syenite. *International Journal of Mineral Processing*. 133, 13-22.
- Jena, S.K., Dhawan, N., Rath, S. S., Rao, D. S., ve Das, B.** (2016b). Investigation of microwave roasting for potash extraction from nepheline syenite. *Separation and Purification Technology*. 161, 104-111.
- Jena, S.K., Dash, N., Samal, A., ve Misra, P.** (2019). Competency of chlorination roasting coupled water leaching process for potash recovery from K-feldspar. Mechanism and kinetics aspects. *Korean Journal Chemical Engineering*. 36(12), 2060-2073.
- Jena, S. K.** (2021). A Review on Potash Recovery from Different Rock and Mineral Sources. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 38:47–68.
- Jiang, X.G., Li, Q., Li, X.P., Yan, J.H., Chi, Y.** (2004). Study on stability of CaCl_2 at high temperature, *Journal of Fuel Chemistry Technology*. 31 (6) 553–557.
- Kondo, H., Asaki, Z., Kondo, Y.** (1978). Hydrolysis of fused calcium chloride at high temperature, *Metallurgical and Materials Transactions*. B 9 (3) 477–483.
- Kumanan, M., Sathya, G., Nandakumarand, V., ve Berchmans, L. J.** (2016). *Extraction of potash from K feldspar mineral by acid and molten salt leaching process*. CSIR-Central Electrochemical Research Institute, Karaikudi, India. July-Special Edition, www.iaset.us
- Malik, W. U., Tuli, G. D., ve Madan, R. D.** (2010). *Selected Topics in Inorganic Chemistry*, S. Chand and Sons Publisher, New Delhi – India.

- Mengel, G.** (1915). *THE EXTRACTION OF POTASH FROM FELDSPAR BY AGITATION WITH LIME UNDER STEAM PRESSURE* (Bachelor thesis in chemistry). Retrieved from <https://core.ac.uk/download/pdf/29154737.pdf>.
- Mori, G., Vidic, K.J., Bucher, E., Yasir, M., Hornauer, D., Nachtnebel, M., Fitzek, H., Shroettner, H.** (2019). The influence of NaCl and CaCl₂ induced high temperature corrosion on the aqueous corrosion resistance of stainless steel. *Materials and Corrosion*. 70 1071-1086.
- Nayak, R., Rao, J.R., Suryanarayana, A., ve Nayak, B. B.** (1997). Alkaline roasting as a route for extraction of potassium from feldspar. *Journal of Sciencetific & Industrial Research*, 56, 173.
- Orosco, P., Barrios, B., Ojeda, M.** (2019). *Extraction of Potassium from Microcline by Chlorination*. 9(5), 295. <https://www.mdpi.com/2075-163X/9/5/295>.
- Pourghahramani, P., Forssberg, E.** (2007). Effects of Mechanical Activation on The Reduction Behavior of Hematite Concentrate. *International Journal of Mineral Processing*, 82, 96-105.
- Rao, J.R., Nayak, R. ve Suryanarayan, A.** (1998). Feldspar for potassium, fertilisers, Catalysts and Cement. *Asian Journal of Chemistry*.10, 690-706.
- Ray, H. S., Sridhar, R., ve Abraham, K. P.** (1985). Extraction of Nonferrous Metals, Affiliated East. *Affiliated East-west press Prvate Limited*. India, pp 19– 24.
- Samantary, J., Dash, B., Anand, A., Ghosh, M. K.** (2019). *Nepheline Syenite-An Alternative Source for Potassium Aluminium*. <https://www.researchgate.net/publication/331118605>.
- Samantary, J., Anand, A., Dash, B., Ghosh, M. K., Behera, A. K.** (2019). Production of Potassium Chloride from K-Feldspar Through Roast–Leach–Solvent Extraction Route. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 72(10):2613–2622.
- Schindler, A. ve Schöneich, M.** (2021). *Application Note: Investigation of Alkali Salts with the STA 449 F5 Jupiter®*. NETZSCH-Gerätebau GmbH Wittelsbacherstraße 42 · 95100 Selb Germany. www.netzsch.com.
- Schultz M, vd.** (2008). *Grade 4: Rocks, Minerals and Erosion Lesson: Potash Solution Mining: Recovering Dissolved Potash*. Saskatchewan Mining Association www.saskmining.ca.
- Schwab, F. L.** (2003). *In Encyclopedia of Physical Science and Technology* (Third Edition). <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/sylvite>.
- Serdengeçti, M. T.** (2018). *Potasyum Feldspat Cevherinden Potasyum Kazanımı* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, [https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=4gMRaQoNSUIA_piQRr7od8Q&no=PN1UonPIU0IsUKkDNAr06A\(No.540999](https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=4gMRaQoNSUIA_piQRr7od8Q&no=PN1UonPIU0IsUKkDNAr06A(No.540999).
- Skorina, T., ve Allanore, A.** (2015). Aqueous alteration of potassium-bearing aluminosilicate minerals: from mechanism to processing. *Green Chemistry.*, 17, 2123.
- Smekal, A.** (1942). Ritzvorgang und molekulare Festigkeit. *Naturwissenschaften*, 30, 224–225.

- Stephen A. Nelson, S. A.** (2011). *Two Component (Binary) Phase Diagrams*. Mineralogy. TulaneUniversity.
<https://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/2compphasdiag.html>
- Şener, M., Erdemoğlu, M.** (2014). Jipsin ısı davranışına mekanik aktivasyonun etkisi. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, cilt 53, sayı 3-4, sayfa 19-26.
- Tanner, A. O.** (2018). *Feldspar*. United States Geological Survey Minerals Yearbook. 58-59.
- Tanvar, H., Dhawan, N.** (2019). Recovery of potash values from feldspar. Metallurgical & Materials Engineering Department, IIT Roorkee, Uttarakhand, India. *Separation Science and Technology*, 55:7, 1398-1406, DOI: 10.1080/01496395.2019.1588317.
- Taşkın, E.** (2005). *Boksitten Alumina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonunun Etkisi* (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi.
- Taşkın, E., Yıldız, K., Alp, A.** (2005a). Alkali Katkılı Boksitten Alumina Ekstraksiyonunun Mekanik Aktivasyonun Etkisi. *12. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongre ve Fuarı*, İstanbul.
- Taşkın, E., Yıldız, K., Alp, A.** (2005b). Mekanik Active Edilmiş Alkali Katkılı Boksit Cevherinin Karakterizasyonu. *4. Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı*, Sakarya.
- Tezcan, I.** (1994). Türkiye'de Seramik Madenciliği, MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, Sayı I, Ankara.
- TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Yönetim Kurulu** 2010. *Feldspat Raporu*. Retrieved from http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/8c09c2ec26db837_ek.pdf.
- Uysal, T.** (2018). *Asit Liç Yöntemi ile Pirofillit Cevherinden Alümina Üretiminde Aktifleştirme Koşullarının Araştırılması* (Doktora Tezi). İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Yusal, T., Erdemoğlu, M., Birinci, M.** (2019). Pirofillit Cevherinden Asit Liçi Yöntemiyle Alüminyum Kazanımına Aktivasyonun Etkisi. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 58(2), 111-120.
- Vitz, E., Moore, J.W., Shorb, J., Resina, X.P., Wendorff, T., Hahn, A. ve diğeleri** (2019). <https://chem.libretexts.org/>.
- Wahl, F.M., Grim, R.E., Graf, R.B.** (1961). Phase transformations in silica as examined by continuous X-ray diffraction. University of Illinois. Urbana, Illinois. *The American Mineralogist*. 46, 196-208.
- Warren, J.K.** (2006). *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. Springer, Berlin. 1036 p.
- Warren, J. K.** (2010). *Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits*. Department of Geology, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0012825209001810>.
- Welham, N.J.** (2000). Mechanical Enhancement of The Carbothermic Formation of TiB₂. *Metallurgy Transactions*. A31, 283-289.
- Welham, N.J.** (2002). Activation of the carbothermic reduction of manganese ore. *International Journal of Mineral Processing*, 67, 187-198.

- Xie, H., Wang, Y., Ju, Y., Liang, B., Zhu, J., Zhang, R., ve Li, C.** (2013). Simultaneous mineralization of CO₂ and recovery of soluble potassium using earth-abundant potassium feldspar. *Chinese Science Bulletin*, 58(1), 128–132.
- Yager, D. B.** (2016). Potash- A Vital Agricultural Nutrient Sourced from Geologic Deposits. *U.S. Geological Survey*, Reston, Virginia. Open File Report 2016–1167.
- Yuan, B., Li, C., Liang, B., Lü, L., Yue, H., Sheng¹, H., Ye, L., Xie, H.** (2015). Extraction of potassium from K-feldspar via the CaCl₂ calcination route. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 23, 1557–1564.



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı: Bahaa Alyosif

Meslek Deneyimi: Örnek alımı ve çamur kaydı (mud logger).
Petroservices GmbH (1/2012 – 1/2013)

Eğitim Bilgileri: Lisans: Halap Üniversitesi (2003 – 2007)