

BİLİMSEL

MADENCİLİK

SCIENTIFIC MINING JOURNAL

DERGİSİ

ISSN 2564-7024

Cilt / Vol: 58

Sayı / No: 2

Haziran / June

2019

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

Mahmut Altınır

Orijinal Araştırma / Original Research

Fosfat Cevherinden Karbonatlı Minerallerin Selektif Olarak Kalsinasyon-Sakkaroz Liçi Yöntemi ile Uzaklaştırılması
Selective Removal of Carbonate Minerals From Phosphate Ore By Calcination-Sucrose Leaching Process

Abdul Vahap Korkmaz
Hasan Hacifazlıoğlu

Orijinal Araştırma / Original Research

Çimento Üretiminde Kil Taşına Alternatif Bir Hammadde: Meta Şist
Metaschist: A Raw Material Alternative to Claystone in Cement Production

Turan Uysal
Murat Erdemoğlu
Mustafa Birinci

Orijinal Araştırma / Original Research

Pirofillit Cevherinden Asit Liçi Yöntemiyle Alüminyum Kazanımına Aktivasyonun Etkisi
Effect of Activation on Aluminum Recovery from Pyrophyllite Ore by Acid Leaching

Seyhan Önder

Orijinal Araştırma / Original Research

Maden İşyerlerinde Faaliyet Durdurma Nedenlerinin Hiyerarşik Loglineer Analiz ile İncelenmesi- Eskişehir İli Örneği
Investigation of the Activity Stopping Reasons in Mining Enterprises Using Hierarchical Loglinear Analysis- The Sample of Eskisehir Province

Sait Kursunoglu
Muammer Kaya

Derleme / Review

Hydrometallurgical Processing of Nickel Laterites - A Brief Overview on the Use of Solvent Extraction and Nickel/Cobalt Project for the Separation and Purification of Nickel and Cobalt
Nikel Lateritlerin Hidrometalurjik İşlemi - Nikel ve Kobalt Ayırım ve Saflaştırması İçin Solvent Ekstraksiyon Kullanımı ve Nikel Kobalt Projelerine Kısa Bir Bakış

Serkan İnal
Kerim Aydınır

Derleme / Review

Kömürün Kendiliğinden Yanması ve Etkileyen Faktörler
Spontaneous Combustion of Coal and Effecting Factors



TMMOB
MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ
Scientific Mining Journal

Cilt / Vol: 58, Sayı / No: 2 Haziran / June, 2019

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

Baş Editor / Editor-in-Chief

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

Editörler / Editors

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

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

Dr. Nuray Demirel, Orta Doğu Teknik Üniversitesi / *Middle East Technical University*

Dr. Mehtap Gülsün Kılıç, Dicle Üniversitesi / *Dicle University*

Editör Yardımcıları / Editor Assistants

Dr. Mustafa Erkayaoğlu, Orta Doğu Teknik Üniversitesi / *Middle East Technical University*

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

AMAÇ VE KAPSAM

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

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

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

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

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

AIMS AND SCOPE

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

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

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

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

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

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ

Scientific Mining Journal

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

Scientific MINING Journal is indexed or abstracted in:

SCOPUS

Google Scholar

ULAKBİM TR Dizin

GeoRef

OpenAIRE

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

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

Etik Kurallar / Publication Ethics

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

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

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ
Scientific Mining Journal

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

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

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

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

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

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

Tasarım / *Design: Gülendem Gültekin*

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

Baskı Tarihi ve saati / *Printing date: 17.6.2019 at 09:00*

Basım adedi / *Number of printed copy: 1500*

BİLİMSEL
MADENCİLİK
SCIENTIFIC MINING JOURNAL DERGİSİ

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

HAZİRAN

JUNE

2019

CİLT

VOLUME

58

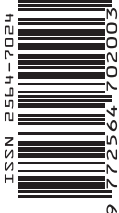
SAYI

NUMBER

2

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

- | | | |
|---|-----|--|
| Mahmut Altınır | 87 | Orijinal Araştırma / <i>Original Research</i>
Fosfat Cevherinden Karbonatlı Minerallerin Selektif Olarak Kalsinasyon-Sakkaroz Liçi Yöntemi ile Uzaklaştırılması
<i>Selective Removal of Carbonate Minerals From Phosphate Ore By Calcination-Sucrose Leaching Process</i> |
| Abdul Vahap Korkmaz
Hasan Hacifazlıoğlu | 95 | Orijinal Araştırma / <i>Original Research</i>
Çimento Üretiminde Kil Taşına Alternatif Bir Hammadde: Meta Şist
<i>Metaschist: A Raw Material Alternative to Claystone in Cement Production</i> |
| Turan Uysal
Murat Erdemoğlu
Mustafa Birinci | 111 | Orijinal Araştırma / <i>Original Research</i>
Pirofillit Cevherinden Asit Liçi Yöntemiyle Alüminyum Kazanımına Aktivasyonun Etkisi
<i>Effect of Activation on Aluminum Recovery from Pyrophyllite Ore by Acid Leaching</i> |
| Seyhan Önder | 121 | Orijinal Araştırma / <i>Original Research</i>
Maden İşyerlerinde Faaliyet Durdurma Nedenlerinin Hiyerarşik Loglineer Analiz ile İncelenmesi- Eskişehir İli Örneği
<i>Investigation of the Activity Stopping Reasons in Mining Enterprises Using Hierarchical Loglinear Analysis- The Sample of Eskişehir Province</i> |
| Sait Kursunoglu
Muammer Kaya | 131 | Derleme / <i>Review</i>
Hydrometallurgical Processing of Nickel Laterites - A Brief Overview on the Use of Solvent Extraction and Nickel/Cobalt Project for the Separation and Purification of Nickel and Cobalt
<i>Nikel Lateritlerin Hidrometalurjik İşlemi - Nikel ve Kobalt Ayırımı ve Saffaştırması İçin Solvent Ekstraksiyon Kullanımı ve Nikel Kobalt Projelerine Kısa Bir Bakış</i> |
| Serkan İnal
Kerim Aydiner | 145 | Derleme / <i>Review</i>
Kömürün Kendiliğinden Yanması ve Etkileyen Faktörler
<i>Spontaneous Combustion of Coal and Effecting Factors</i> |





Orijinal Araştırma / Original Research

FOSFAT CEVHERİNDEN KARBONATLI MİNERALLERİN SELEKTİF OLARAK KALSİNASYON-SAKKAROZ LIÇI YÖNTEMİ İLE UZAKLAŞTIRILMASI

SELECTIVE REMOVAL OF CARBONATE MINERALS FROM PHOSPHATE ORE BY CALCINATION-SUCROSE LEACHING PROCESS

Mahmut Altınar^{a,*}

^a Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Adana, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 17 Aralık / December 2018

Kabul Tarihi / Accepted : 18 Şubat / February 2019

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Fosfat,
Apatit,
Kalsinasyon,
Sakkaroz liçi,
Kalsit,
Aragonit.

Fosfat cevheri, kritik öneme sahip hammaddelerin ekonomik önemini ve tedarik riskini vurgulayan Avrupa Komisyonu raporuna göre, tüm canlılar (bitkiler, hayvanlar ve insanlar) için en kritik hammaddelerden biridir. Bu sebeple; düşük tenörlü fosfat cevherinin değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada, fosfat cevherinin içerdiği karbonatlı minerallerin (kalsit ve aragonit) selektif olarak uzaklaştırılması kalsinasyon-sakkaroz liçi yöntemleri uygulanarak araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan cevherin karakterizasyonu X-ışını difraksiyon (XRD), termogravimetrik (TG) ve X-ışını flüoresans (XRF) spektroskopisi ile belirlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı (750, 850 ve 900 °C) ve süresinin etkisi (15, 30, 60, 90 ve 120 dk) incelenmiştir. Sakkaroz ile yapılan liç işlemlerinde ise karıştırma hızı (0, 150, 300, 450 dev/dk, sakkaroz konsantrasyonu (0, 0,25, 0,50, 1, 1,50 ve 2 M) ve liç süresinin (15, 30, 60, 120, 180 ve 240 dk) etkileri ortaya konmuştur. Sonuç olarak; kuvars içeriğinin yüksek olması, kalsinasyon işlemi sırasında istenmeyen CaSiO₃ minerali oluşmuş olsa da karbonatlı minerallerin selektif olarak cevherden uzaklaştırılması sağlanmıştır.

ABSTRACT

Keywords:

Phosphate,
Apatite,
Calcination,
Sucrose leaching,
Calcite,
Aragonite.

Phosphate ore is one of the most critical raw materials for all living things (plant, animal, and human), according to the European Commission report which explains the importance of economical and supply risk of raw materials. Therefore, the evaluation of low-grade phosphate ore is of vital importance. In this study, the selective removal of carbonate minerals (calcite and aragonite) from phosphate ore was investigated by using calcination-sucrose leaching processes. The sample used in this study was characterized by X-ray diffraction (XRD), Termogravimetric (TG), and X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy, respectively. The effect of calcination temperature (750, 850 and 900 °C) and calcination duration time (15, 30, 60, 90, and 120 min) were examined. Leaching tests were performed with various sucrose concentrations (0, 0.25, 0.50, 1, 1.50, 2 M) at different stirring speed (0, 150, 300, 450 rpm) during several times (15, 30, 60, 120, 180 and 240 min). As a result, the selective removal of carbonate minerals from phosphate rock was provided although unwanted CaSiO₃ mineral was formed during the calcination process due to its high quartz content.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: maltiner@cu.edu.tr • <http://orcid.org/0000-0002-7428-5999>

GİRİŞ

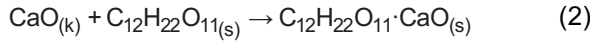
Avrupa Birliği Komisyonu tarafından 2017 yılında yayımlanan kritik hammaddeler raporu incelendiğinde fosfat cevherinin en önemli 21 kritik hammaddeden biri olarak görülmektedir. Dünyada üretilen fosfat cevherinin yaklaşık %85'i gübre olarak kullanılırken, geriye kalan %15'lik kısım fosforik asit ve elementel fosfor üretimi için hammadde olarak değerlendirilmektedir. Canlı yaşamının (bitki, hayvan ve insan) devamlılığı için oldukça hayati bir değeri olan fosfat cevherine olan talebin her geçen yıl artacağı tahmin edilmektedir (AB, 2017). Ancak, fosfat cevherinin içerdiği P_2O_5 miktarı her zaman direk olarak endüstrinin herhangi bir dalında herhangi bir işlem uygulanmadan kullanılabilecek değerde değildir. Bu nedenle; fosfat cevherinin kırma, öğütme, eleme, yüzey temizleme (scrubbing), ağır ortam ayırımı, kavurma, kalsinasyon, flotasyon ve liç işlemleri gibi çeşitli cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemleri ile endüstri tarafından talep edilen P_2O_5 değerine sahip olması sağlanmaktadır (Bulatovic, 2015).

Yukarıda verilen zenginleştirme yöntemlerinden hangisinin seçileceği fosfat cevherinin karakteristik özelliklerine göre belirlenmektedir. Örneğin; sedimanter kökenli fosfat cevherinin içerdiği karbonat miktarı zenginleştirme yöntemini oldukça etkilemektedir. Flotasyon işlemi sırasında apatit ve kalsit mineralleri benzer özellik göstermektedir olup, apatit mineralinin kalsit mineralinden verimli bir şekilde flotasyon ile ayrılması oldukça güçtür. Anyonik ya da katyonik toplayıcı kullanıldığında kalsit ve apatit mineral taneciklerinin davranışları neredeyse birbiri ile aynıdır. Yapılan çalışmalar kalsit ve apatit minerallerinin birbirinden düz flotasyon ile ayrılmasında etkin faktörlerin ortamın pH değeri ve sodyum silikat konsantrasyonu olduğunu göstermektedir. Ortamın pH seviyesi 9 olduğunda apatit mineralinin kazanma verimi kalsite göre daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Hanumantha vd., 1993). Ancak; yine de istenilen verimde ayırım apatit ve kalsit minerallerinin birbirinden ayırımı gerçekleşmemektedir. Önceki yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde kalsit ile apatit minerallerinin birbirinden ayrılmasında ters flotasyon işleminin oldukça yaygın bir şekilde uygulandığı görülmektedir (Mohammadkhani vd., 2011; Fang ve Jun, 2011; Abouzeid vd., 2009). Fosforik asit, sülfürik asit (Liang ve Zhang, 1983),

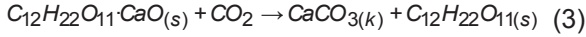
amonyum sülfat, potasyum tartarat (Smani vd., 1975), sodyum sülfat (Al-Fariss vd., 2014) ve hidroflosilik asit (Rule vd., 1982) gibi kimyasallarla, apatit mineralinin pH 5 seviyesinde bastırılması sağlamakta, toplayıcı olarak Na-oleat kullanılması durumunda kalsit minerali belirtilen pH seviyelerinde oldukça kolay yüzmektedir. Böylece; flotasyonla kalsit ile apatit minerallerinin ayırımı başarılı bir şekilde gerçekleşmektedir. Fosfat cevherinin bünyesinde bulunan kuvars mineralleri de flotasyon yöntemleri ile oldukça kolay bir şekilde ayrılmaktadır. Fosfat cevherinin bünyesinde manyetit, ilmenit gibi demirli safsızlıklar ise yüzey temizleme, gravite ayırma, manyetik ayırma ve flotasyon ile uzaklaştırılabilmektedirler.

Sedimanter kökenli fosfat cevherinin bünyesindeki kalsitin uzaklaştırılması için uygulanan bir diğer yöntem ise organik asit liçi yöntemidir. Bu çalışmalarda asetik asit (Şengül vd., 2006; Gharabaghi vd., 2009), süksenik asit (Ashraf vd., 2005), formik asit, laktik asit (Zafar ve Ashraf, 2007; Heydarpour vd., 2011), tartarik asit (Bakry vd., 2015), oksalik asit (Bakry vd., 2015), sitrik asit (Jian-rui ve Jie., 2016) ve fosforik asit (Ashraf vd., 2005; Soussi-Baatous vd., 2016) gibi organik asitler kullanılarak kalsitin selektif olarak çözünmesi sağlanmıştır.

Sonuç olarak; yukarıda bahsedilen zenginleştirme yöntemleri tek başına uygulanabildiği gibi, cevherin içerdiği safsızlık türüne ve miktarına bağlı olarak farklı akım şemaları oluşturularak zenginleştirme işlemleri gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmada ise; literatürde yapılan çalışmalardan farklı olarak karbonatlı minerallerin kalsinasyon ve sakkaroz liçi yöntemleri ile selektif olarak uzaklaştırılması araştırılmıştır. Uygulanan bu yöntemde organik asit ile karbonatlı kısmın uzaklaştırılması yerine; kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen kalsine ürünün içerdiği CaO'in sakkaroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ile çözünmesi ve suda-çözünabilir kalsiyum suktrat çözeltisine dönüşmesi sağlanmıştır. Cevherin bünyesindeki karbonatlı minerallerin kalsinasyon işlemi ile CaO'a dönüşümü ve elde edilen CaO'in kalsiyum suktrata dönüşüm mekanizması aşağıda verilen Eşitlik 1 ve Eşitlik 2 kimyasal reaksiyon gereği gerçekleşmektedir (Seil, 1943).



Bu çözeltiliye CO₂ gazı beslendiğinde ise sakkarozun tamamı geri kazanılmakta ve kalsiyum iyonlarının çöktürülmüş kalsiyum karbonat (ÇKK) olarak çökmesi sağlanmaktadır (Eşitlik 3). Bu yöntem kalsine dolomit cevherinden MgO elde edilmesi için uygulanmaktadır (Mantilaka vd., 2014).



Bu çalışma kapsamında Adıyaman bölgesinden getirilen fosfat cevheri farklı sıcaklık ve sürelerde kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Cevherin içerdiği karbonatlı minerallerin (kalsit ve aragonit) dekompoze olması sağlanmış ve CO₂ uzaklaştırılmıştır. İkinci aşamada ise; kalsine işlemi sonucunda elde edilen numunenin içerdiği kalsiyum oksit (CaO) sakkaroz liçi ile suda-çözünabilir kalsiyum sükrata dönüştürülerek çözeltiliye alınmıştır.

1. MALZEME VE YÖNTEM

Deneylerde kullanılan fosfat cevheri (100 kg) Adıyaman bölgesinde bulunan ve henüz işletilmeyen bir maden sahasından alınmıştır. Numunenin kimyasal içeriğinin belirlenmesi için temsili numune alma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çeneli kırıcı yardımı ile tane boyutu (d₁₀₀) 5 mm'nin altına indirilen numune konileme/dörtleme işlemine tabi tutulmuş ve numune miktarı azaltılmıştır. Temsili olarak hazırlanan numune gerçekleştirilecek olan deneyler öncesinde karakterizasyon analizleri için agat havan ile öğütülmüştür. Çalışmalarda kullanılacak olan cevherinin kimyasal içeriği ve bünyesinde bulunan minerallerinin belirlenmesi için sırasıyla X-ışını floresans (XRF, Minipal4) ve X-ışını difraksiyon (XRD, Rigaku Miniflex II) analizleri gerçekleştirilmiştir. Numuneye ait XRD grafiği Cu-K radyasyonu kullanılarak 15 ve 85° aralığında dk'da 2° tarama hızında taranmıştır. Elde edilen veriler PDXL programı kullanılarak değerlendirilmiş olup ve mineral tanımlaması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca; numunenin termogravimetrik analizi inert ortamda dakikada 15°C'lik sıcaklık artışıyla 1100 °C'ye kadar Mettler Toledo Flash DSC 3+ cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

1.1. Kalsinasyon

Sahadan getirilen numunenin karakteristik özellikleri belirlendikten sonra; kalsinasyon ve sakkaroz liç işlemleri için numune bilyalı değirmen kullanılarak öğütülmüştür. Yaş elek analizi ile numunenin tamamının -200 + 45 µm tane boyut aralığında hazırlanmıştır. Farklı sıcaklık (750, 850 ve 900 °C) ve sürelerde (15, 30, 60, 90 ve 120 dk) kalsinasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her bir deney için 10±0,01 g numune kullanılmıştır. Aşağıda verilen eşitlik kullanılarak kalsinasyon sonucu numunenin ağırlık kaybı değerleri belirlenmiştir.

$$X = \frac{a-b}{a} \times 100 \quad (4)$$

Burada X; ağırlık kaybı değeri (%), a; deneyde kullanılan numune miktarı (g), b; kalsinasyon işlemi sonucunda geriye kalan numune miktarı (g)'dir.

1.2. Sakkaroz Liçi

Deneylerde kullanılan sakkaroz (C₁₂H₂₂O₁₁) veya diğer adıyla çay şekeri Merck firmasından temin edilmiştir. Liç deneylerinde sakkaroz konsantrasyonu (0,25, 0,50, 1,00, 1,50 ve 2 M), reaksiyon süresi (5, 10, 15, 30, 60, 90, 180 ve 240 dk), ve karıştırma hızlarının (0, 100, 200, 300 ve 400 dev/dk) etkileri araştırılmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Katı/sıvı oranı her bir deney için sabit tutulmuştur (k/s oranı: 1:4). Her bir deney sonunda katı-sıvı ayrımı yapılarak çözünmeyen kısım karakterizasyon testleri için önceden 105 °C sıcaklığa getirilen etüvde değişmez ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Ağırlık tartımı yapılarak yukarıda verilen formül ile numunenin liç işlemi sonrasında kaybettiği ağırlık hesaplanmıştır. Elde edilen ürünün XRF ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

2. ARAŞTIRMA BULGULARI

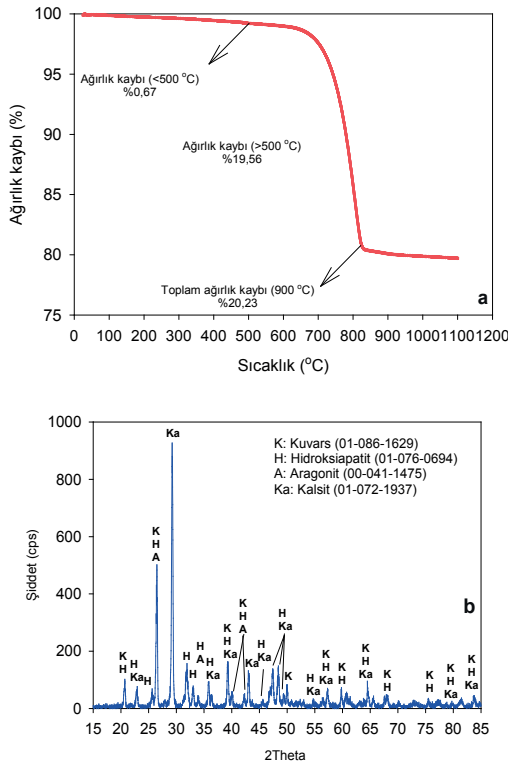
2.1. Karakterizasyon Testleri

Deneylerde kullanılan fosfat cevherinin kimyasal bileşimi Çizelge 1'de görülmektedir.

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan fosfat cevherinin kimyasal bileşimi

Element	Miktar (%)
SiO ₂	11,80
P ₂ O ₅	8,01
SO ₃	1,32
CaO	58,24
Fe ₂ O ₃	0,62
CuO	0,03
Kızdırma kaybı	20,23

Şekil 1(a)'da verilen TG analizi ise; numunenin ağırlık kaybı değerini göstermektedir. Bu grafik; 25 – 105 °C sıcaklıkları arasında oluşan kayıp numunenin bünyesindeki suyun buharlaşmasına işaret ederken, sırasıyla 105 – 500 °C ve 500 – 900 °C sıcaklıkları arasında oluşan kayıplar numunenin bünyesinde bulunan kristal suyu (hidroksit) ve karbonatların bozunarak açığa çıkmasına işaret etmektedir. Görüldüğü gibi; bu çalışmada kullanılan numunenin 500 °C'den daha düşük sıcaklıklardaki ağırlık kaybı değeri %0,67 olarak belirlenirken, 500 ile 900°C sıcaklıkları arasında numunede oluşan ağırlık kaybı değeri %19,56'dır. Bu değer, numunenin karbonatlı yantaş içeriğinin oldukça yüksek olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 1. Numuneye ait (a) TG grafiği (b) XRD grafiği

Numunenin XRD tanımlaması; TG grafiği ile oldukça uyum göstermektedir. Şekil 1 (b)'de görüldüğü gibi; numune ana mineraller sırasıyla kuvars, kalsit, aragonit ve hidroksiapatit mineralerinden oluşmaktadır. Cevher içindeki kalsit ve aragonit varlığı TG grafiğinde 500 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda oluşan ağırlık kaybı değerinin doğru olduğunu, aynı şekilde 500 °C'den daha düşük sıcaklıklarda oluşan kayıp ise hidroksiapatit mineralinin bünyesinde bulunan hidroksit kristalinin dekompoze olarak ortamdan uzaklaştığını göstermektedir.

2.2. Karakterizasyon Testleri

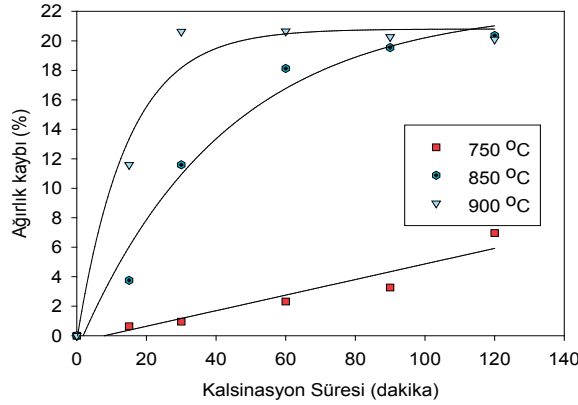
Fosfat cevherinin bünyesinde bulunan kalsit minerali kalsinasyon işlemi sırasında aşağıda verilen kimyasal reaksiyon gereği CaO ve CO₂'e dönüşmektedir. Bu reaksiyon Çizelge 2'de görülen entalpi ve entropi değerleri kullanılarak termodinamik açıdan değerlendirildiğinde; Gibbs serbest enerji (denge şartlarında $\Delta G=0$ olduğu kabul edildiğinde) değerine göre en düşük kalsinasyon sıcaklığının en az 841 °C olması gereklidir.

Ancak, bu çalışmada kalsinasyon işlemleri 750, 850 ve 900 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Termodinamik açıdan değerlendirildiğinde, belirlenen reaksiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli reaksiyon süresi hakkında bilgi verilmemektedir. Bu nedenle farklı sıcaklık ve sürelerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 2, fosfat cevherinin farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak ağırlık kaybı değerlerini göstermektedir.

Beklendiği gibi; kalsinasyon sıcaklığının artması ile birim zamanda açığa çıkan CO₂ miktarı da artmaktadır. Örneğin; 15 dk kalsinasyon işlemi gerçekleştirildiğinde fosfat cevherinin ağırlık kaybı 750 °C için %0,64, 850 °C için %3,75 ve 900 °C için %11,59'dur. Kalsinasyon sıcaklığı 750 °C ve süresi 240 dk olarak gerçekleştirilen deneylerde ağırlık kaybı değeri %6,96 olurken; bu değer diğer yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylere göre oldukça düşüktür. Şekil 2'de görülen sonuçların termodinamik açıdan yapılan değerlendirme (Çizelge 2) ile uyumlu olduğu kanaatine varılmıştır.

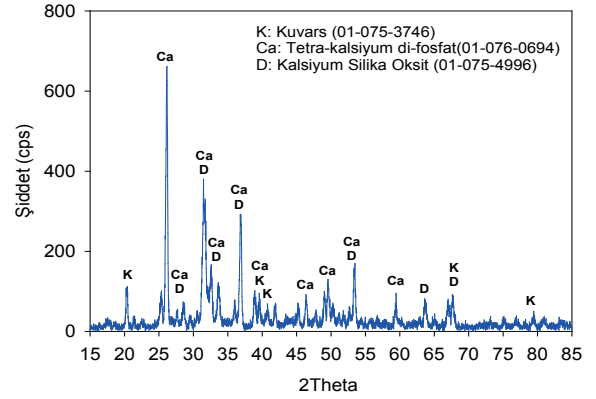
Çizelge 2. Kalsinasyon işleminin termodinamik değerlendirilmesinde kullanılan değerler

Bileşik	Entalpi (kJ/mol)	Entropi (J/mol·K)
CaCO ₃	-1207	92,40
CaO	-635,10	39,75
CO ₂	-394	213,4



Şekil 2. Farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen kalsinasyon testlerinde elde edilen sonuçlar

Teorik olarak hesaplanan kalsinasyon sıcaklığından (841 °C) daha düşük sıcaklıklarda kalsinasyon işleminin yapılması ile fosfat cevherinin bünyesindeki CO₂'in tamamının bozunarak açığa çıkması mümkün olmamıştır. Nitekim 850 °C ve 900 °C'de yapılan sıcaklıklarda 240. dk süre sonunda fosfat cevherinin ağırlık kaybı değeri sırasıyla %20,36 ve %20,22'dir. Bu değerler TG grafiğinde (Şekil 1) elde edilen değere oldukça yakındır. Kalsinasyon süresi 240 dk olduğunda; 850 °C sıcaklıkta cevherin bünyesindeki CO₂'in tamamı uzaklaştırılmaktadır. Sıcaklığın 850 °C'den 900 °C'e yükseltilmesi ise; kalsinasyon işleminin çok daha kısa sürede olmasını sağlamak ve 30 dk süre sonunda cevherin bünyesindeki CO₂'in tamamı açığa çıkmaktadır. Bu sebeple; 900 °C'de ve 30 dk süre ile yapılacak kalsinasyon işleminin bu çalışmada kullanılan numune için en uygun şartlar olduğu açıktır. Şekil 3'de ise; kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen yeni ürünün XRD grafiği görülmektedir. Beklendiği gibi; kalsit ve aragonit minerallerini temsil eden pikler kaybolmuştur.



Şekil 3. Kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen yeni ürünün XRD grafiği (kalsinasyon sıcaklığı: 900 °C, kalsinasyon süresi: 30 dk)

Benzer şekilde; hidroksiapatit mineralinin bünyesindeki kristal suyunun bozunarak açığa çıkması nedeniyle tetrakalsiyum difosfat mineraline ait yeni XRD pikleri tespit edilmiştir. Karbonatlı kısmın bozunarak açığa çıktığında kireç (CaO) pikinin gözlemlenmesi beklenirken, yüksek sıcaklıkta cevherin bünyesindeki kuvars ile yeni oluşan CaO tanecikleri sinterleşerek kalsiyum silikat oksit mineraline ait pik değerleri tespit edilmiştir. Ayrıca; yapılan XRF analizine göre numunenin P₂O₅ değeri %8'den %10,13'e yükselmiştir.

2.3. Sakkaroz Liçi

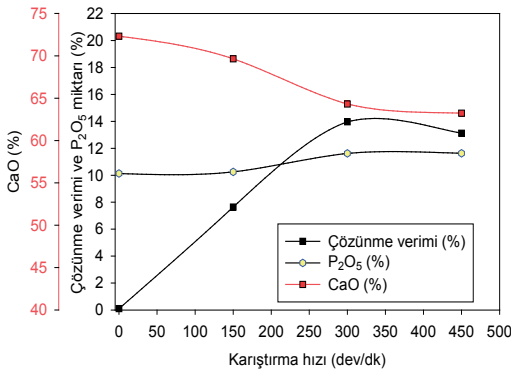
Bu aşamada; liç deneyleri, en iyi kalsinasyon koşullarında üretilen numuneler kullanılarak aşağıda belirtilen sıra ile gerçekleştirilmiştir.

Literatür incelendiğinde; kalsine dolomitin içeriğinde bulunan CaO'in selektif olarak sakkaroz ile başarılı bir şekilde çözültüye alındığı görülmektedir (Mantilaka vd., 2014).

2.3.1. Karıştırma Hızının Etkisi

Şekil 4, karıştırma hızının liç işlemine olan etkisini göstermektedir. Karıştırma hızının etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için karıştırma işlemi yapılmadan da kontrol amaçlı bir deney gerçekleştirilmiştir. Sakkaroz çözeltisi içinde eklenen fosfat cevherinin çözünmesi herhangi bir karıştırma işlemi olmadan gerçekleşmemiştir. Ağırlık kaybı değeri,

P_2O_5 ve CaO miktarında herhangi bir değişiklik olmamıştır. Buna karşın, çözelti 150 dev/dk ile karıştırıldığında, ağırlık kaybı değeri %8'e yaklaşırken; 300 dev/dk olduğunda bu değer yaklaşık %14 olmuştur. Daha hızlı karıştırma (450 dev/dk) ile yapılan deneyde ise; benzer sonuç elde edilmiştir. Bu nedenle; bu çalışma için en uygun karıştırma hızının 300 dev/dk olduğu tespit edilmiş olup, bir sonraki aşamada bu değer sabit olarak alınmıştır.



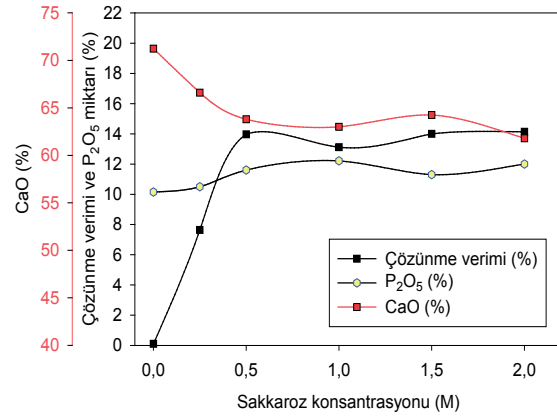
Şekil 4. Karıştırma hızına bağlı olarak cevherin çözünme verimi, P_2O_5 ve CaO miktarı (liç süresi: 30 dk, sakkaroz konsantrasyonu: 1 M, sıcaklık: 20 °C, katı-sıvı oranı: 1:4)

2.3.2. Sakkaroz Konsantrasyonunun Etkisi

Kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin içerdiği CaO'un selektif olarak çözeltilmeye alınmasında sakkarozun etkisinin belirlenmesi için değişik konsantrasyonlarında liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5'de sakkaroz konsantrasyonuna bağlı olarak numunenin çözünme verimi grafiği görülmektedir.

Sakkarozun etkisinin ortaya daha net bir şekilde konulabilmesi için sadece saf su ile de deney gerçekleştirilmiş olup, bu deney sonucunda cevherin çözünmediği ve P_2O_5 değerinde bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir. Sakkarozun ilavesi ile birlikte görüldüğü gibi cevher çözünmeye başlamış olup, ağırlık kaybı değeri kullanılan konsantrasyona bağlı olarak %8 ile %14 arasında değişmiştir. Ancak, çözelti içindeki sakkaroz konsantrasyonu 0,5 M'dan 2 M'a yükseldiğinde elde edilen sonuçlarda çok önemli bir değişiklik olmamıştır. Bu sebeple cevherin bünyesinden CaO'un selektif

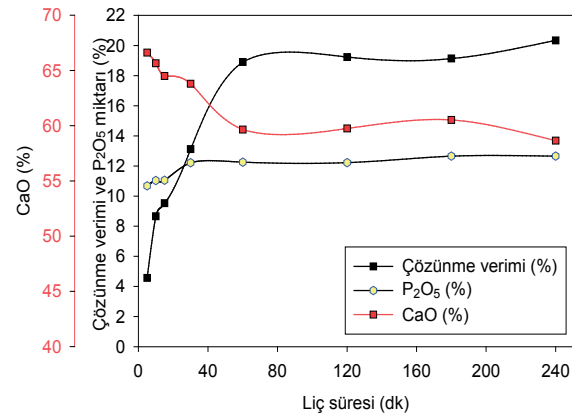
olarak uzaklaştırılabilmesi için en uygun değer olarak 0,5 M olarak belirlenmiştir.



Şekil 5. Sakkaroz konsantrasyonuna bağlı olarak cevherin çözünme verimi, P_2O_5 ve CaO miktarı (reaksiyon süresi: 30 dk, karıştırma hızı 300 dev/dk, sıcaklık: 20 °C, katı-sıvı oranı: 1:4)

2.3.3. Reaksiyon Süresinin Etkisi

Fosfat cevherinden CaO'un selektif olarak çözeltilmeye alınması işleminde reaksiyon süresinin etkisinin belirlenmesi için sırasıyla 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 ve 240 dakikalarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6'da görülmektedir.



Şekil 6. Liç süresine bağlı olarak cevherin çözünme verimi, P_2O_5 ve CaO miktarı (sakkaroz konsantrasyonu: 0,5 M, karıştırma hızı 300 dev/dk, sıcaklık: 20 °C, katı-sıvı oranı: 1:4)

Şekil 6'dan da görüldüğü gibi; 60. dk sonunda yapılan deneylerde elde edilen çözünme verimi, P_2O_5 ve CaO miktarlarında bir değişim olmamıştır. Bu nedenle, en uygun süre 60 dk olarak belirlenmiştir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada fosfat cevherinin bünyesinde bulunan karbonatlı minerallerin (kalsit ve aragonit) selektif olarak uzaklaştırılması araştırılmıştır. Deneyler öncesinde numunenin karakterizasyon analizleri XRF, XRD ve TGA analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Cevherin mineralojik ve kimyasal analiz incelemelerinden hidroksiapatit, kuvars, kalsit ve aragonit minerallerinden oluştuğu belirlenmiştir. Kalsinasyon ile bünyesinde bulunan CO₂ bozunarak açığa çıkarken, bunu takiben ise sakkaroz ile CaO içeriğinin selektif olarak çözünmesi sağlanmıştır. En uygun kalsinasyon sıcaklığı ve süresi sırasıyla 900 °C ve 30 dk olarak belirlenmiştir. Kalsine işleminden uygulanan sakkaroz için ise en uygun deney şartları sırasıyla: 0,50 M sakkaroz, 1:4 katı:sıvı oranı, 300 dev/dk karıştırma hızı, 30 dk reaksiyon süresi ve 20 °C çözünme sıcaklığıdır. Ancak; çalışmada kullanılan cevherin kuvars içeriğinin çok yüksek olması, kalsinasyon işlemi sırasında oluşan CaO'un bir kısmının SiO₂ ile bağ yaparak CaSiO₃'ün oluşumuna neden olmuştur. Bu çalışma kapsamında kuvarsin uzaklaştırılması hedeflenmediğinden, bu konu ile ilgili bir aşama gerçekleştirilmemiştir. Bu sebeple; elde edilen nihai ürün endüstri tarafından istenilen >%30 P₂O₅ içeriğine sahip değildir. Literatürde kuvarsin ters flotasyon ile kolaylıkla apatit-kalsit içeriğinden ayrılabilirdiği görülmektedir. Apatit ve kalsit minerallerinin flotasyon işleminde benzer özellik göstermesi nedeniyle, bu çalışmada uygulanan yöntemin apatit-kalsit minerallerinin ayırımı için flotasyon işlemine alternatif olabileceği düşünülmektedir. Ancak, cevherin bünyesindeki kuvarsin öncelikle flotasyon işlemi ile ortamdan uzaklaştırılması gereklidir.

KAYNAKLAR

Abouzeid, A. Z., Negm, A. T., Elgillani, D. A., 2009. Upgrading of Calcareous Phosphate Ores by Flotation: Effect of Ore Characteristics. *International Journal of Mineral Processing*, 90 (1-4), 81-89.

Al-Fariss, T. F., Arafat, Y., El-Aleem, F. A., El-Midany, A. A., 2014. Investigating Sodium Sulphate as a Phosphate Depressant in Acidic Media. *Separation and Purification Technology*, 124, 163-169.

Ashraf, M., Zafar, Z. I., Ansari, T. M., 2005. Selective Leaching Kinetics and Upgrading of Low-grade Calca-

reous Phosphate Rock in Succinic Acid. *Hydrometallurgy*, 80 (4), 286-292.

Ashraf, M., Zafar, Z. I., Ansari, T. M., Fiaz, A., 2005. Selective Leaching Kinetics of Calcareous Phosphate Rock in Phosphoric Acid. *J. Appl. Sci*, 5, 1722-1727.

Avrupa Birliği Komisyonu, 2017. Study on the Review of the List of Critical Raw Materials Written by Deloitte Sustainability British Geological Survey Bureau de Recherches Géologiques et Minières Netherlands Organisation for Applied Scientific Research.

Bakry, A. R., Abdelfattah, N. A., Farag, A. B., Elwy, A. M., 2015. Upgrading of Abu-Tartur Calcareous Phosphate via Selective Leaching by Organic Acids. *International Journal of Scientific Engineering Research*, 6 (10), 57-65.

Bulatovic, S. M., 2015. Flotation of Phosphate Ore in *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice Flotation of Industrial Minerals*. ed. By S.M. Bulatovic (Elsevier, Amsterdam), Chapter 26, 1-19.

Fang, G., Jun, L., 2011. Selective Separation of Silica from a Siliceous-calcareous Phosphate Rock. *Mining Science and Technology (China)*, 21 (1), 135-139.

Gharabaghi, M., Noaparast, M., Irannajad, M., 2009. Selective Leaching Kinetics of Low-grade Calcareous Phosphate Ore in Acetic Acid. *Hydrometallurgy*, 95 (3-4), 341-345.

Hanumantha K., Forsberg K. S. E., 1993. *Pulp Chemistry in Apatite – Sodium Oleate – Sodium Silicate Flotation System: Beneficiation of Phosphate Theory and Practice*. Society for Minerals, Metallurgy and Exploration Inc., Littleton, Co.

Heydarpour, T., Rezai, B., Gharabaghi, M., 2011. A Kinetics Study of the Leaching of a Calcareous Phosphate Rock by Lactic Acid. *Chemical engineering research and design*, 89 (10), 2153-2158.

Jian-rui, W., Jie, Z., 2016. Study on the Selective Leaching of Low-Grade Phosphate Ore for Beneficiation of Phosphorus and Rare Earths using Citric Acid as Leaching Agent. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 89 (7), 1196-1205.

Liang W., Zhang Y. W., 1983. A New Process for Beneficiation and Concentration of Sedimentary Phosphate in Southwest China. In: *Processing of IFA/CNCCC Technical Seminar on Phosphate*, 17-36.

Mantilaka, M., Rajapakse, R., Karunaratne, D., Piltawala, H. 2014. Preparation of Amorphous Calcium

Carbonate Nanoparticles from Impure Dolomitic Marble with the Aid of Poly (acrylic acid) as a Stabilizer, *Advanced Powder Technology*, 25, 591-598.

Mohammadkhani, M., Noaparast, M., Shafaei, S. Z., Amini, A., Amini, E., Abdollahi, H., 2011. Double Reverse Flotation of a Very Low Grade Sedimentary Phosphate Rock, Rich in Carbonate and Silicate. *International Journal of Mineral Processing*, 100 (3-4), 157-165.

Rule A. R., Larson D. A., Dallenbach C. B., 1982. Application of Calcite – Silica Flotation Techniques to Western Phosphate Minerals. U.S. Bureau of Mines, R.I. No. 8728.

Seil, G. E., 1943. Study of Literature on Separation of Magnesia from Lime in Dolomite and Similar Materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 26 (7), 218-236.

Smani, S.M., Blazy, P., Cases, J.M., 1975. Beneficiation of Sedimentary Moroccan Phosphate Ores. *Trans SME-AIME*, 258 (2):168–182.

Soussi-Baatout, A., Ibrahim, K., Khattech, I., Jemal, M., 2016. Attack of Tunisian Phosphate Ore by Phosphoric Acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124 (3), 1671-1678.

Şengül, H., Özer, A. K., Gulaboglu, M. S., 2006. Beneficiation of Mardin-Mazıdaği (Turkey) Calcareous Phosphate Rock Using Dilute Acetic Acid Solutions. *Chemical Engineering Journal*, 122 (3), 135-140.

Zafar, Z. I., Ashraf, M., 2007. Selective Leaching Kinetics of Calcareous Phosphate Rock in Lactic Acid. *Chemical Engineering Journal*, 131 (1-3), 41-48.



Orijinal Araştırma / Original Research

ÇİMENTO ÜRETİMİNDE KİL TAŞINA ALTERNATİF BİR HAMMADDE: META ŞİST

METASCHIST: A RAW MATERIAL ALTERNATIVE TO CLAYSTONE IN CEMENT PRODUCTION

Abdul Vahap Korkmaz^{a,*}, Hasan Hacifazlıoğlu^{a,**}

^a İstanbul Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Avcılar/İstanbul, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 19 Aralık / December 2018

Kabul Tarihi / Accepted : 12 Mart / March 2019

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Meta şist,
Kil taşı,
Klinker,
Çimento,
Pişebilirlik,
Öğütme.

Bu bilimsel çalışmada, çimento üretiminde ana girdi olarak kullanılan kil taşına alternatif olarak meta şistin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda meta şist ve kil taşı sahalarından alınan ham maddelerle ayrı ayrı klinkerler üretilerek kaliteleri belirlenmiştir. Yapılan testler sonucunda kil taşının yüksek SiO₂ içermesi (silikat modülü 3,97) nedeniyle endüstride kullanılabilmesi için düzenleyici ham maddelere (demir cevheri, boksit vb.) ihtiyaç duyulacağı anlaşılmıştır. Diğer taraftan, meta şist numunesi ile düzenleyici maddeye gerek kalmadan birebir farin kompozisyonu oluşturulabildiği görülmüştür. Hazırlanan farin kompozisyonunda silikat modülü düşük (2,07); fakat alüminyum modülü yüksek (2,43) çıkmasına rağmen çimento kalite parametrelerinin içerisinde olduğu bulunmuştur. Ayrıca, meta şistin kil taşına göre daha kolay pişebildiği serbest kireç içeriğinin ise daha düşük olduğu (< 1) tespit edilmiştir. Yapılan detaylı mineralojik araştırmalar sonucunda meta şistin kil taşına göre yaklaşık %13 daha düşük kuvars içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Kuvars içeriğinin öğütülebilirlik, pişebilirlik ve aşınma gibi pek çok üretim prosesi üzerine olumsuz etkilerinin bulunduğu düşünüldüğünde meta şist kullanımı ile çimento üretiminin daha ekonomik ve kaliteli olmasının nedeninin temel olarak mineralojik yapısından kaynaklandığı söylenebilmektedir.

ABSTRACT

Keywords:

Meta schist,
Claystone,
Clinker,
Cement,
Burnability,
Grinding.

The possibility of using metaschist as an alternative to claystone which is used as the main input in cement production has been investigated. In the experimental work, the metaschists and claystone were used to produce cement separately from the raw materials from their fields, and their qualities were determined. As a result of the tests carried out, it was understood that corrective ingredients (iron ore, bauxite etc.) would be needed in order to use the claystone because of its high SiO₂ (silicate modulus 3.97) content. On the other hand, with the metaschist sample, it has been shown that it can form a raw meal composition singularly without the need for any corrective ingredients. Although, in the raw meal composition, the silicate module was found to be low (2.07) the aluminum module was high (2.43), They were found to be within the cement quality parameters. As a result of detailed mineralogical studies, it has been determined that the metaschist has a quartz content about 13% lower than claystone. Knowing that the quartz content is considered to have adverse effects on many production processes such as grindability, burnability and abrasion, it can be argued that the use of metaschists results in the production of cement being more economical and of good quality due to its mineralogical structure.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: av.korkmaz@hotmail.com • <https://orcid.org/0000-0001-8691-1937>

** hasanah@istanbul.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-1651-7779>

GİRİŞ

Bir çimento fabrikası kurulurken her şeyden önce kullanılacak hammaddelerin temini, temin yeri, temin şekli, temin maliyeti gibi konularda gerekli araştırma ve fizibilite çalışmaları yapılmaktadır. Girdilerden, özellikle ana ham madde girdileri ekonomik açıdan çok daha önemlidir. Zira kullanım oranları fazla olan ana girdiler fabrikaya ne kadar yakın olursa üretim maliyeti de o kadar düşük olacağından kar marjı da o denli yüksek olmaktadır. Ana girdiler kalker ile kil veya bunlar yerine kullanılabilir yine kalker ve kil esaslı maddelerdir. Girdilerin yapısında, klinker kompozisyonunu oluşturacak yeteri kadar Fe_2O_3 yoksa Fe_2O_3 içeren, yine yeteri kadar SiO_2 yoksa SiO_2 içeren ve yeteri kadar Al_2O_3 yoksa Al_2O_3 içeren malzemeler düzeltici olarak kullanılmaktadır. Zira bu girdilerden Fe_2O_3 (demir cevheri), Al_2O_3 (boksit cevheri) içerenler pişmeyi kolaylaştırıcı yönde, SiO_2 içerenler (silis kumu) ise pişmeyi zorlaştırıcı yönde etki yaptığından direkt maliyeti etkilemektedir. Hangi girdilerin hangi oranlarda kullanılacağı düzeltici maddelerin kullanılıp kullanılmayacağını saptamadan önce aşağıda belirtilen ana öğelerin belirlenmesi gerekmektedir (Yeğinobalı, 2003);

- Hangi tip çimento veya çimentoların üretileceği,
- Hangi standart veya standartlara uygun çimento üretileceği,
- Üretilen klinker veya klinkerlerin kireç doygunluk faktörü (LSF) değerinin ne olacağı ve hedef LSF değerinin belirlenmesi,
- Optimum pişme şartlarının oluşabilmesi için klinkerde bazı modüllerin ön görülmesi (sıvı faz, silikat modülü, alüminyum modülü vb.) gerekir.

Çimento üretim aşamalarının ilk adımı hammadde ocakları ve prosesleridir. Teknik olarak, bir çimento üreticisi istenen sonucu elde etmek için farklı bileşimli ham maddeleri harmanlayarak klinker bileşimi üzerinde tamamen denetime sahip olabilmektedir. Bununla birlikte, pratikte klinker bileşimi büyük ölçüde farin miktarını oluşturan mevcut ham maddelerin bileşimleriyle belirlenmektedir. Bu nedenle çimento sektöründe taş ocağı yönetimi çok hassas ve sürekli gözetim isteyen bir iştir. Eğer ham madde ocağı planlı bir şekilde işletilemez ya da çabuk tükenirse çimento üretmek imkânsız hale gelebilmektedir. Bu nedenle çimento üretimi için gerekli olan tüm ham maddeleri

en optimum şekilde kullanmak gerekmektedir (Onaka, 2000).

Bu çalışmada kil taşına alternatif olarak Türkiye'de 700 milyon tonun üzerinde rezervi bulunan meta şist (Helvacı ve Alaca, 1991; Şişman, 2012) ham maddesinin çimento sektöründe kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kil taşı ve meta şist için Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği (TÇMB) arge laboratuvarı ile ortak çalışma yapılmış ve yapılan analizlerin sonuçları karşılaştırmalı olarak çalışmada verilmiştir.

1. ÇİMENTO HAMMADDE KAYNAKLARI

Portland çimento üretim prosesleri aşamasında klinkerleşmenin gerçekleştirilebilmesi için kireç karbonatının ($CaCO_3$) yaklaşık %75'i silisyum oksit (SiO_2), alüminyum oksit (Al_2O_3) ve demir oksit (Fe_2O_3) içeren killerin %20'si ve magnezyum karbonat, kükürt ve alkalilerin %5'i fırın içerisinde reaksiyona girmektedir. Bu karışıma giren temel elementler kireç, silika, alümin ve demir doğada bol miktarda ve yaygın olarak dağılmıştır. Mineraller birçok çeşit kayaçta değişik şekillerde ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, teorik olarak, benzer kimyasal yapılara sahip ham maddeler ile tatmin edici bir Portland çimento karışımının, sonlu sayıda değişik oranlar ile hazırlamak mümkündür. Ham madde karışım ve harmanlama maliyetlerini mümkün olduğunca düşürme isteği, çimento üretimi için en önemli hedeflerden biri olup kimyasal bileşimi göz ardı ettirmemesi gerekmektedir. Aksi takdirde kimyasal bileşimi uygun olan malzemeleri bulup bir araya getirme imkanı çok azalmakta ve bazılarının üretim ve işletme maliyetleri artabilmektedir (Tsvivilis vd., 1999).

Galbenis vd., (2006), inşaat atıkları ve beton binaların yıkım atıklarının Portland çimento üretiminde ana ham maddelere alternatif olarak kullanılabilirlikleri konusunda araştırmalar yapmıştır. Yunanistan Atina Bölgesinde oluşan bina ve inşaat atıkları Portland çimento üretiminde ana ham madde olarak değerlendirilmiştir. Atıklar çimento ham maddesinin ihtiyaç duyduğu silisyum ve kalsiyum oksit içerikleri göz önüne alınarak seçilmiştir ve bu kapsamda kimyasal analizler yapılmıştır. Öncelikli olarak mevcut kullanılan çimento ham maddeleri

referans alınarak 6 adet farklı ham madde karışım örnekleri hazırlanmıştır. Hazırlanan ham madde karışımları 1400°C fırında kalsine edilmiş ve pişen klinkerin serbest kirecine bakılarak örneklerin pişirilebilirlikleri kontrol edilmiştir. Pişirilebilirlik sonucunda ham madde karışım örneklerinin klinker özelliklerini olumsuz etkilemediği ve standart klinker üretildiği görülmüştür. Ayrıca, üretilen klinkerlerin (1450°C 'de sinterlenmiş) ana bileşenlerinin (C_3S , C_2S , C_3A ve C_4AF) oluşumu X-Işını Kırınımı (XRD) ile desteklenmiştir. Araştırmaya göre inşaat atıkları ve beton binaların yıkım atıklarının Portland çimento üretiminde ana ham maddelere alternatif olarak kullanılabilmesi sonucuna varılmaktadır.

Krammart ve arkadaşlarının (2004), yaptıkları bir çalışmada çimento ham maddelerini kentsel katı atık külleri ve kalsiyum karbür atıklarıyla kısmen değiştirerek üretilen çimento özellikleri incelemiştir. Çimento ham maddelerinin bir parçası olarak belediye katı atık yakma kazanı ve kalsiyum karbür atıklarının kullanımı üzerine bir araştırma gerçekleştirilmiştir. Çimento ham maddesine atıklar %5 ve %10 oranlarında ikame edilmiştir. Bu şekilde üretilen çimentolardan örnekler alınarak laboratuvar tarafından analizleri yapılmıştır. Örnek çimentolarla üretilen harçların kimyasal bileşimi, priz süresi, basınç dayanımı ve sülfat çözeltisindeki genleşmesi test edilmiş ve kompozit çimentodan yapılmış örneklerle karşılaştırılmıştır. Üretilen çimento örneklerinin çimento standartları ile benzer olduğu görülmüştür. Bu şekilde üretilen çimentoların klinker fazlarına bakıldığında mevcut standart klinkerden C_3S miktarının düşük, C_2S miktarının ise yüksek olduğu görülmüştür. Çimento harçlarının basınç dayanımları kontrol çimentosunun basınç dayanımına yakın olduğu belirlenmiştir. Kontrol çimentosu ile karşılaştırıldığında, düşük sodyum sülfat solüsyonundaki çimentosu ve çimentosunun performansı C_3S ve C_3A 'nın düşük olması nedeniyle daha üstün olabileceği sonucuna varılmaktadır.

Crumbie vd., (2006), Çimento üretiminde kullanılan analiz yöntemleri incelenmiş ve çimento içerisinde bulunan demir oksitinin bu metotlarla nasıl bulunacağı araştırılmıştır. Bu çalışmada, Portland çimento klinkerindeki ana mineralojik fazların miktarlarını değerlendirmek

için farklı teknikler kullanılmıştır. Kantitatif XRD analizi (Rietveld) ile ölçülen miktarlar, Bogue hesaplamasına kıyasla farklılıkları göstermiş ve bu, bazı klinkerler içindeki ferrit fazı için özellikle dikkat çekmiştir. Ana klinker fazlarındaki elemental ikame miktarı, SEM-EDS mikro analizleri ile belirlenmiş ve sonuçlar, belirlenen demir oksit miktarlarının alit, belit ve alümin fazlarına dahil edilebileceğini göstermiştir. Bu nedenle, Bogue hesaplamasından dolayı önemli miktarda ferrit fazı beklense bile, klinker üretimi sırasında ferritin daha az veya hiç oluşmayacağı sonucuna varılmaktadır.

Tsakiridis ve arkadaşları (2004), Portland çimento klinkeri üretimi için çimento ana ham maddesine kırmızı çamur ilavesinin çimento özelliklerinde ortaya çıkarabileceği değişiklikleri incelemiştir. Bu araştırmanın amacı, Portland çimento klinkerinin üretiminde alümina üretimi için boksitten elde edilen kırmızı bir çamurun, alkali bir sızıntı atığının eklenmesinin çimento üzerindeki tesiri araştırılmıştır. Bu nedenle, iki örnek hazırlanmış; birincil hammadde olan örnek bir referans numunesi olarak seçilmiş ve bir diğeri %3,5 kırmızı çamur olarak seçilmiştir. Ham karışımın reaktivitesi üzerindeki etki, 1350, 1400 ve 1450°C'de sinterlenmiş numunelerde reaksiyona girmemiş kireç içeriğine dayanarak değerlendirilmiştir. Ardından, klinkerler sinterlenerek 1450°C'de üretilmişlerdir. Kimyasal ve mineralojik analizlerin sonuçları ve mikroskopik inceleme sonuçları, kırmızı çamurun bu şekilde üretilen Portland çimento klinkerinin mineralojik özelliklerini etkilemediğini göstermiştir. Ayrıca, her iki klinker de öğütülebilirlik, priz süresi, basınç mukavemeti ve genleşebilirlik belirlenerek test edilmiştir. Hidrasyon ürünleri 2, 7, 28 ve 90 günlük XRD analizi ile incelenmiştir. Fiziko-mekanik testlerin sonuçları kırmızı çamurun eklenmesinin üretilen çimentonun kalitesini olumsuz etkilemediğini göstermektedir.

1.1. Kalker

Kireç taşı esasen mineral kalsit formundaki kalsiyum karbonattan ($CaCO_3$) oluşan tortul bir kayadır. Çoğunlukla açık, sıcak ve sığ deniz sularında kabuk, mercan, algal ve fekal enkaz birikiminden karbonat çökeltmesi sonucu oluşan

kimyasal bir tortul kayadır. Kimyasal içeriğinde en az %90 CaCO₃ bulunmaktadır (Puertas vd., 2008).

Çimento fabrikalarının ana ham madde kaynağı kalker olduğundan dolayı üreticiler tarafından kalker ocağının yüksek rezervlere sahip olması istenmektedir. Kalker çoğu oluşum ve diğer jeolojik özelliklerine göre az miktarda magnezyum karbonat ile çok az miktarda da bazı yabancı maddeler içermektedirler (Çizelge 1). Çimento üretim kalitesini olumsuz etkilememesi için kireçtaşı bünyesinde bu maddelerin (magnezyum ve diğer yabancı maddeler, silis, alümina, demir, alkaliler ve kükürt) %5' ten fazla olması istenmemektedir. (Taylor, 1997).

Çizelge 1. Kalsiyum karbonat içeriğine göre kireç taşlarının sınıflandırılması (DPT, 2001)

Derecesi	CaCO ₃	CaO
	%	%
Çok yüksek saf kireç taşları	98,52'den fazla	55,2'den fazla
Çok saf kireç taşları	98,5-97,0	55,2-54,3
Orta saf kireç taşları	97,0-93,5	54,3-52,4
Az saf kireç taşları	93,0-85,0	54,2-47,6
Saf olmayan kireç taşları	85'den az	47,6'dan az

1.2. Kil Taşı

Kil taşı teriminin endüstriyel sahada belirli sınırlarda tespit edilerek kimyasal özellikleri belirlenmiş ve farklı sahalarda endüstriyel ham madde olarak geniş kullanım alanları bulmuştur. Kil taşı yer bilimciler tarafından killi kayalar ve killer olmak üzere farklı iki grupta toplanmıştır. Bu yönden kil taşı, kil kökenli minerallerden meydana gelmiş kayalar olarak tanımlandığı gibi literatürde 2 µm'den daha küçük tane boyutundaki partiküllerden ibaret kayalar veya çökeller olarak isimlendirilirse de her küçük boyutlu parça kil taşı değildir (Hassan, 2001).

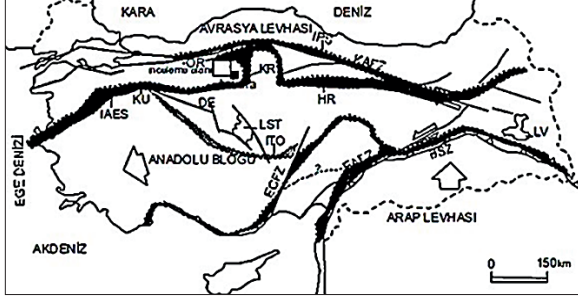
Çimento sektöründe ham madde olarak kullanılan killer alterasyon ürünü metal oksitlerin taşınıp depolanma havzasında yığılmasından

veya yerinde alterasyon örtüsü halinde neojen, pliyo-kuvaterner yaşlı alüvyonlarda, neojen havzalarının üst düzeylerindeki karasal koşullarda oluşmuş çoğu killi ve kireçli topraklardır. Kil minerallerini diğer minerallerden ayıran en önemli özellik kimyasal içeriklerinde alüminyum oksit (Al₂O₃) bulunması ve sulu alüminyum silikatlardan meydana gelerek yüksek oranlarda silisyum oksit (SiO₂) ve demir oksit (Fe₂O₃) içermesidir (Hassan, 2001).

1.3. Meta Şist

Killer, hafif bir basınç ve sertleşmeden sonra kil taşı (argilolite) haline, basınçların çok şiddetli olduğu zamanda da şistlere dönüşür. Yani, kil taşları tortul iken şistler metamorfik kayalardır ve genel olarak kil taşının başkalaşımından oluşurlar. Birçok şist çeşidi vardır. İçerisindeki kilin oranına göre meta şist; marn ve kalker oranına göre marnlı şist ve kalk şist adını alırlar. Şistlik ve şistleşme metamorfik kayalara has özelliklerdir. Metamorfiklerin nerede ise %80 'i farklı ön adlar ile tanımlanan şist türleridir. Şistleşme özelliği gösteren Al ve Fe bakımından zengin olan killere ise meta şist adı verilmiştir. Meta şistlerin Al içerikleri minimum %16 hatta %20' lere kadar yükselmektedir (Correns, 1967).

Bir kontak metamorfik ürün olan meta şist, şist ve sıvı magmanın reaksiyonu sürecinde şistten çözünerek oksit çözeltilerin ve alterasyon sonucu bozulmadan kalan minerallerin yeniden kristalleşmesi sonucunda meydana gelmiştir. Özellikle kalker ve metamorfik kayaların dokanaklarında kontak kurmuşlardır. Oluşumu sırasında içerisinde alümina bakımından zengin tortular kalmıştır ve bu nedenle alümina bakımından zengin kayalardır. Genellikle uzun ve geniş yataklara sahip olmaları nedeniyle rezervleri yüksektir. Meta şistin bulunduğu damarlarda az da olsa alüminaya demir de eşlik eder. Meta şist yataklarına dünya üzerinde başta Amerika, Hindistan, İngiltere olmak üzere daha birçok ülkede rastlanmaktadır (Butler, 1936). Türkiye' de ise Ankara, Eskişehir, Samsun, Bursa ve Tokat başta olmak üzere birçok yöremiz zengin meta şist yataklarına sahiptir (Şekil 1) (Gökten ve Baran, 1999).



Şekil 1. Meta şist araştırma alanının yer bulduru haritası (Gökten, 2009)

Türkiye’de özellikle seramik, çimento ve refrakter ürünler için kil rezervlerinin yaklaşık 200 milyon tondan fazla olduğu tahmin edilmektedir. Bu rezervlerin neredeyse yarısı bugün çimento ve seramik endüstrisinde kullanılamaz. Bu verimsiz killer ancak yapılan arge çalışmalarından sonra kullanılacak ya da alternatif kil ham maddeleri araştırılacaktır. Dolayısıyla sektör için bugün de yarın da mutlaka alternatif olabilecek ve kaliteli kil ve türevlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Moir, 2003).

2. MATERYAL VE METOT

Deneyisel çalışmalarda, Karadeniz Bölgesinde faaliyet gösteren bir çimento fabrikasının çimento hammaddeleri kullanılmıştır. Çimento ham maddesi olan kil taşı ve meta şist ile laboratuvar bazında ayrı ayrı çimento üretimi yapılmıştır. Ana ham madde olarak ise kalker kullanılmıştır. Meta şist ve kil taşı numuneleri, sahalardaki 5 farklı zondan alınıp, eşit oranlarda karıştırıldıktan sonra kompozit/karma Portland çimento numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu numunelerle laboratuvar ölçeğinde çalışmalar yürütülmüştür.

2.1 Materyal

2.1.1. Meta Şist

Çalışmalarda kullanılan metaşist numunesi, ocak zonlarından konileme-dörtlemeyöntemi ile alınmış, TÇMB arge laboratuvarında XRF (Atomika teknik panalytical axios modeli) metoduyla kimyasal analizi yapılmış ve deneylerde bu kompozit meta şist numunesi kullanılmıştır (Şekil 2). Kullanılan meta şistin yoğunluğu $1,77 \text{ g/cm}^3$ tür.



Şekil 2. Meta şist numuneleri görüntüleri

2.1.2. Kil Taşı

Çalışmalarda kullanılan kil taşı numunesi, Karadeniz Bölgesinde faaliyet göstermekte olan bir çimento fabrikasına ait hammadde ocaklarından temin edilmiştir. Kil taşı ocak zonlarından konileme dörtleme yöntemi ile alınan numune, TÇMB arge laboratuvarında XRF (Atomika teknik panalytical axios modeli) metoduyla kimyasal analizi yapılmış ve deneylerde bu kompozit kil taşı numunesi kullanılmıştır. Kullanılan kil taşının yoğunluğu $1,67 \text{ g/cm}^3$ tür.

2.1.3. Kalker

Çalışmalarda kullanılan kalker örneği, Tokat Artova yöresinde bulunan kalker ocaklarından temin edilmiştir. XRF (Atomika teknik panalytical axios modeli) metoduyla kimyasal analizi yapılarak deneylerde bu örnek kullanılmıştır. Kullanılan kalker numunesinin özgül kütlesi $2,50 \text{ g/cm}^3$ tür. Kalker numunesinin kimyasal analiz sonucu Çizelge 2’de verilmiştir.

2.2. Metot

Analiz kapsamında, laboratuvar koşullarında bir adet klinker numunesi üretilmiştir. Elde edilen klinker numunesinin kimyasal, mineralojik ve mikroskobik analizleri yapılarak pişebilirlik özellikleri belirlenmiştir. Hammaddenunyelerinin kimyasal analizleri TS EN 196-2, Alev Fotometre, UV Spektrofotometre, XRF ve ICP-OES metodu/ yöntemi/ cihazı kullanılarak yapılmıştır. X-Işınları Biriminde meta şist, kalker ve kil numunelerinin difraktogramları çekilmiş, mineralojik analizleri yapılmıştır. Farin numunesi 1200-1300-1350-1400 ve 1450°C sıcaklıklarda programlı ısıtmaya

tabi tutularak her sıcaklıkta Serbest CaO oranları ölçülmüştür. 1450°C sıcaklıkta üretilen klinker numunesinin kimyasal özellikleri ile modülleri ve faz yüzdeleri hesaplanmıştır. Polarize ışık mikroskobu yardımıyla nokta sayımı yöntemi ile faz miktarı tayini yapılmıştır.

2.2.1. X Işınları Spektrometresine (XRF) Örnek Hazırlanması ve Analizi

Çimento klinkeri ve çimento ham madde numunelerinin kimyasal analizleri XRF metoduyla tespit edilmiştir. Tartılan 0,6 gram öğütülmüş numune, 0,03 gram lityum iyodür ve 4,6 gram dilyum tetraborat platin kroze içine yerleştirilmiştir. Bir spatula malzeme ile kroze içinde karıştırılarak homojen bir karışım haline getirilmiştir. Eritiş cihazı için hazırlanan kroze içerisindeki homojen malzeme tablet kalıba yerleştirilmiştir. Dört aşamalı çalışan eritiş cihazı ilk 10 dakika ısıtma, 5 dakika eritme, son 5 dakika soğutma ve boşaltma programlarında çalışır. Eritiş cihazında oluşturulan cam tabletler X-ışını floresans spektrometresinde okutularak kimyasal içerik sonuçları bilgisayarda kayıt altına alınmıştır (TS EN 196-2, 2014).

2.2.2. XRD Yöntemi

Çalışmada kullanılacak çimento ham maddelerinin mineralojik yapısı TÇMB Arge Laboratuvarında XRD (X-Ray Diffraction) metodu kullanılarak incelenmiştir (Cetmeli, 2017).

Cihaz bakır hedefli X-ışını tüpüne ve tüpteki ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna sahiptir. Cihazda, monokromatize X-ışını elde edilmesini sağlayan, yüksek çözünürlükte Grafit Monokromatör kullanılmaktadır. D8 advance XRD cihazında bulunan çapraz ışın optik mekanizması (CBO), yeni bir ayar ve düzenleme yapılmaksızın, odak ya da paralel ışın geometrisinde çalışabilme imkânı sağlar. Rutin olarak kullanılan "Bragg-Brentano odak ışın geometrisi" yöntemi ile iyi kristallenmiş ve düzgün yüzeyli örneklerden oldukça güçlü kırınım bantları elde edilmesine karşın; yüzeyi pürüzlü, zayıf kristallenmiş örneklerin ve özellikle ince filmlerin faz tanımlamalarında "Paralel odak ışın geometrisi" kullanılmaktadır. Toz örneklerin ya da ince filmlerin X-ışını kırınım deseni elde

edildikten sonra yapılan kalitatif analizlerde, ICDD kartlarında bulunan yaklaşık 200000 civarında madde ile karşılaştırma yapılarak fazlar belirlenmektedir (Cetmeli, 2017).

2.2.3. Rietveld Metodu ile Tam Kantitatif Faz Miktarı Analizi

Rietveld analizi, mineral fazları kalitatif (nitel) olarak bilinen malzemenin fazlarının kantitatif (nicel) olarak belirlenebilmesi için kullanılan yazılım destekli bir hesaplama metodudur (Cetmeli, 2017).

Rietveld analizinde uygulanan adımlar;

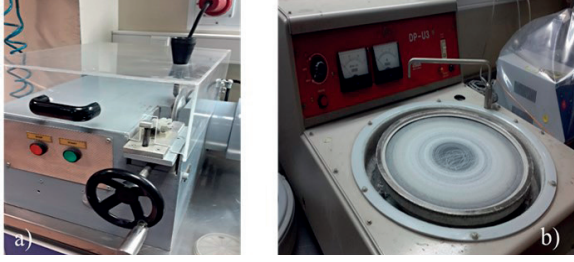
Numunenin belirlenebilen tüm mineral fazları ve teorik yapıları belirlenir. Başlangıç noktası olarak, faz içeriği varsayımı ve yapısal parametreler ile teorik kırınım deseni hesaplaması yapılır. Hesaplanan ve ölçülen kırınım deseni arasında karşılaştırma yapılarak en iyi uyum sağlanır. Sapmayı minimize etmek için her bir fazın yapısal parametreleri ve ölçeklerinde tekrarlı değişim ve hesaplamalar yapılır (Tüm fazların toplamı ile % 100'e ulaşılmalıdır). Tekrarlı hesap çevrimine belirlenen yaklaşım kriterine ulaşılan dek devam edilir (Hesaplanan ve ölçülen kırınım desenleri arasında en iyi örtüşme sağlanmalıdır) (Cetmeli, 2017).

2.2.4. Optik Polarize Mikroskop Yöntemi

Klinker numuneleri optik polarize mikroskopta incelenerek; ham karışımın öğütülmesi, klinkerin pişme kalitesi, fırının yapısı (indirgen yükseltgen koşulların etkisi vb.), soğutma hızı konularında bilgi edinilebilir. Klinker miktarı tayini, alit ve belit minerallerinin boyutsal analizleri yapılabilir. Kireç doygunluk faktörleri (LSF) ve modüller (ALM, SM) hesaplanır. Kimyasal bileşenler ile kullanılarak potansiyel faz miktarları (C_3S , C_2S , C_3A ve C_4AF) hesaplanır (Güllü, 2006).

Klinker granülleri elmas testere ile kesit elde edilecek şekilde kesilirler. Klinker granülleri polystre içerisine gömülerek sabitlenirler. Polyester içerisinde donan klinkerin yüzeyleri zımparalanır. Alüminyum pasta yardımıyla zımparalanmış yüzey parlatılır. Hidroflorik asit buharına tutularak kesit yüzeyin renklendirilmesi

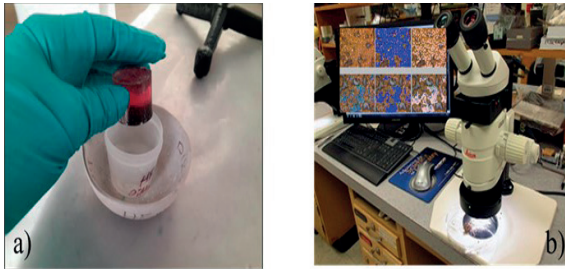
sağlanır (Güllü, 2006). Şekil 3'de klinkerin elmas testere kesme işlemi ve yüzey zımparalama işlemi görülmektedir.



Şekil 3. Elmas testere yöntemi (a) Yüzey zımparalama yöntemi (b).

2.2.5 Optik Mikroskop İncelemelerinde Fazların ve Porozitenin Renk Dağılımının Belirlenmesi

Hazırlanan klinker parlak kesit numuneleri etil alkol içinde %1 HNO₃ çözeltisi kullanılarak dağlanmıştır. Dağlama işlemiyle alit ve belit fazlarının renk ve geometrilerinin belirginleşmesi sağlanmıştır. Nitrik asit çözeltisinde dağlama yapıldığında alit ve belit fazları belirginleşmekte, ayrıca ara fazlar bir bütün olarak ortaya çıkmaktadır, ancak ara fazların kendi arasındaki dağılımı nitrik asit dağlaması ile net olarak belirlenmemektedir. Bu nedenle, C₃A ve C₄AF ara fazlarının birbirinden ayırt edilebilmesi için farklı kimyasallarla dağlama yapılması gerekmektedir (Felekoğlu vd., 2005). Şekil 4'te klinker kesit yüzeyinin renklendirme ve optik mikroskop görüntüleme işleri verilmektedir.



Şekil 4. Kesit yüzeyi renklendirme işlemi (a) Optik mikroskop görüntüleme işlemi (b)

Parlak kesitleri hazırlanan farklı boyut ve görünümdeki klinker granüllerden bir kesit alınarak yüzeyleri HF asit buharı ile temas ettirililip dağlanmıştır. Dağlama sonucunda her

klinker fazının kendine has renkte [(alit (C₃S) kahverenkli, belit (C₂S) mavi, sıvı faz (C₃A + C₄AF) zemindeki koyu gri+ beyaz renkli kısım ve yine serbest kireç beyaz renkte ortaya çıkması sağlanmıştır)]. Polarize mikroskop cihazında, nokta sayma yöntemi ile alit (C₃S), belit (C₂S) ve sıvı faz (C₃A+C₄AF) oranları bulunmuştur. Bogue formülüne göre daha sağlam ve güvenilir bir yöntemdir.

2.2.6. Bogue Formülleri

Klinkerlerin ana bileşenlerinin bulunmasında Bogue formülü kullanılmaktadır. Farin, klinker ve çimento fazlarının ve modüllerinin hesap edilmesi için numunelerin kimyasal içeriklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu da günümüz teknolojisinde numunelerin XRF cihazında okutulması ile mümkün olmaktadır (Güllü, 2006). XRF metoduyla kimyasal içerikleri tespit edilen klinker ve çimento numunelerinin Bogue formülü kullanılarak C₃S, C₂S, C₃A ve C₄AF % oranları hesaplanmıştır.

Tri Kalsiyum Silikat (C₃S);

$$C_3S = 4,07C - 7,6S - 6,72A - 1,43F - 2,85S \quad (1)$$

Di Kalsiyum Silikat (C₂S);

$$C_2S = 2,87S - 0,754C \quad (2)$$

Tri Kalsiyum Alüminat (C₃A);

$$C_3A = 2,65A - 1,69F \quad (3)$$

Tetra Kalsiyum Alumino Ferrit;

$$C_4AF = 3,0432F \quad (4)$$

2.2.7. Sıvı Faz

Genellikle klinkerde oluşan sıvı fazın miktarını demir, alümina, magnezyum ve alkaliler gibi düşük ısıda ergiyen elementler belirlerler. Döner fırın içerisinde yüksek seviyelerde bu tür oksitler mevcutsa klinkeri oluşturan bileşenleri meydana getirirken oluşan tepkimeler çok daha basit gerçekleşir. Sıvı fazın ideal değeri %25-26 arasındadır. Sıvı faz bu değerler arasında olduğunda, yakıttan optimum düzeyde tasarruf edilir ve üretilen klinker çimento değirmenlerinde kolayca öğütülerek en az enerji sarfiyatı sağlanır (Öney, 1999).

Lea-Parker formülüne göre sıvı faz miktarı aşağıda hesaplanmıştır. 1450°C ve alüminyum modülünün 1,38'den yüksek olduğu durumlarda sıvı faz formülü:

$$Lf = 3,0Al_2O_3 + 2,25Fe_2O_3 + K_2O + Na_2O + MgO \quad (5)$$

1450 °C ve alüminyum modülünün 1,38'den düşük olduğu durumlarda;

$$Lf = 8,5Al_2O_3 - 5,22Fe_2O_3 + K_2O + Na_2O + MgO \quad (6)$$

2.2.8. Kızdırma Kaybı Tayini

Ağırlığı önceden bilinen (1 ± 0.05 g) bir çimento numunesinin çok yüksek sıcaklıkta (975 ± 0.25 °C) kızdırılması sonunda meydana gelen ağırlık kaybına, "kızdırma kaybı" denilmektedir ve bu değer % olarak ifade edilmektedir (Kaya, 2010). Bu tayinde sırasıyla şu basamaklar izlenmiştir. Sabit tartıma getirilmiş kroze, rutubeti alınmış ham madde numunesinden 0,0001 hassasiyetle 1,00 g (m_1) alınmıştır. 975°C \pm 25 °C sıcaklıktaki fırında 15 dakika kızdırılmıştır. Desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur ve tartılmıştır. Yeniden 5 dakika kızdırılarak oda sıcaklığına kadar soğutulup tekrar tartılmıştır. Bu işleme sabit tartıma (m_2) ulaşıncaya kadar devam edilmiştir (TS EN 196-2, 2014).

Hesaplama:

$$\text{Kızdırma kaybı} = \left[\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right] \times 1000 \quad (7)$$

m_1 : Deney numunesi kütlesi (g)

m_2 : Kızdırılmış deney numunesinin sabit tartıma geldikten sonraki kütlesi (g)

2.2.9. Silikat Modülü (SM)

Klinker ürün kalitesini belirleyen en kritik modüllerden biridir. Bu modül, çimentodaki SiO₂ miktarının, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ toplamına bölünmesiyle bulunur.

$$\text{Silikat Modülü (SİM)} = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (8)$$

Ham maddeler için SİM hedef bir değer belirlemek imkânsızdır, ancak bu modülün

mümkün olduğunca 2,-2,5 arasında olması kabul görür. Çimento ham maddelerinin mineralojik bileşimindeki farklılıklar nedeniyle, farin ve diğer kimyasal özellikler kalite modüllerinin fabrikaların kendine has değişiklik göstermesine yol açmaktadır (Korkmaz, 2017).

2.2.10. Alüminyum Modülü (ALM)

Alüminyum modülü, çimentoda ihtiyaç duyulan alüminyum oksit bileşeninin demir oksit bileşenine bölünmesi sonucu bulunup eşitlik 2.3' te verilmiştir.

$$\text{Alüminyum Modülü (ALM)} = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (9)$$

Genellikle yüksek alit içerikli kaliteli bir klinker elde etmek ve en düşük işletme ve üretim maliyetli ürün üretmek amacıyla, alüminyum modülünün 1,4-2,2 civarında olması istenir (Wilcox, 1995).

2.2.11. Kireç Doygunluk Faktörü (LSF)

Tüm çimento üreticilerin ortak amacı olabildiğince yüksek C₃S içerikli yani yüksek kaliteli klinker elde etmektir. Bu ise kullanılan toplam malzemenin ham madde karışımına ve üretim şartlarına göre değişen bir durumdur. Çimento üretimi için CaO olmazsa olmaz bir kimyasal oksit olup tenörünün çok özenle hesap edilmesi gerekmektedir. LSF değerlerinin hesaplama formülleri Eşitlik 10 ve 11'de verilmiştir.

Eğer Alüminyum Modülü > 0.64

$$LSF = \frac{CaO}{2,8SiO_2 + 1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3} \quad (10)$$

Eğer Alüminyum Modülü < 0.64

$$LSF = \frac{CaO}{2,8SiO_2 + 1,1Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3} \quad (11)$$

3. BULGULAR

3.1. Ham maddelerin Kimyasal ve Mineralojik Özellikleri

Ham maddelerin kimyasal içeriklerinin belirlenmesi için XRF cihazında oksit oranları

tespitedilmiştir. Bogue formülünden yararlanarak çimento ana ham maddelerinin silikat modülleri ve alüminyum modülleri hesaplanmıştır. Her bir ham madde için kızdırma kaybı analizi yapılarak sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir (TS EN 196-2).

Kimyasal analizler çimento ham maddelerinin farklı ham maddelerin bir araya getirilmesi ile oluşturulan farin karışımlarının kimyasal kompozisyonunun belirlenmesinde ve döner fırında ısı işlem sonrasında elde edilen çimento klinkerinin içeriğinin bilinmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. CaO, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃'ün belirli proses şartlarında birleşerek klinkeri oluşturdukları bilinmektedir. Bunlardan birinin eksikliği veya fazlalığı klinkerin istenene uygun ve tam oluşmasını engeller. Üretilcek çimentonun cinsi ve özelliklerine göre oksit oranları ve dolayısıyla kireç standardı ayarlanmalıdır. Kalker, meta şist ve kil taşı ham maddelerinin kimyasal içeriklerinin Portland çimentosu üretimi için uygun olduğu görülmektedir (Çizelge 2).

Çizelge 2. Ham maddelerin kimyasal analiz sonuçları

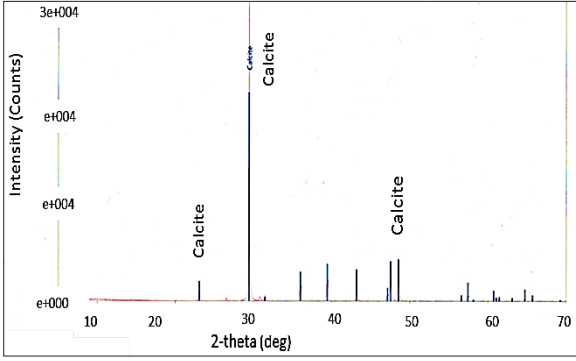
İçerik	Metaşist	Kil taşı	Kalker	Alçıtaşı
	%	%	%	%
SiO ₂	56,02	65,83	0,24	0,69
Al ₂ O ₃	16,07	11,44	0,07	0,35
Fe ₂ O ₃	7,81	4,98	0,05	0,14
CaO	2,26	4,01	55,45	34,1
MgO	3,06	1,88	0,49	0,65
SO ₃	0,02	0,17	< 0,01	42,4
Na ₂ O	1,3	2,6	< 0,01	0
K ₂ O	2,65	1,46	0	0,05
TiO ₂	1,04	0,65	0	0
P ₂ O ₅	0,15	0,12	0	0,01
Cr ₂ O ₃	0,01	0,03	0	0
Mn ₂ O ₃	0,14	0,09	0	0
KK	8,54	6,24	43,68	21,6
Toplam	99,07	99,5	99,98	99,99
SM	2,34	4,01	2	-
ALM	2,05	2,3	1,4	-

Çimento üretiminde ham madde kompozisyonu ve homojenliği üretim prosesinin ekonomisini ve çimentonun kullanım aşamasında kalitesini etkileyen önemli bir faktördür. Bu nedenle, çimento ham maddelerinin istenilen kimyasal kompozisyonda ve homojen olarak üretilmesi, üretim aşamalarında üretilen çimento türüne bağlı olarak bu özelliklerin üretim aşamalarında da korunması sağlanmalıdır. Çimento üretiminde kullanılan ham maddelerin kompozisyonu ve homojenliği, gerek üretim prosesi sırasında (kolay öğütülebilme, kolay pişme vb.), gerekse kullanım aşamasında istenen (dayanım, donma süresi, tepkime süresi vb.) özelliklere etkileriyle ve üretilen farklı tip çimentoların istenen mineral faz oranlarının elde edilmesi için ham madde kompozisyonunun ve homojenliğinin önemi büyüktür (Gouda, 1981).

Ocaktan beslenen kalker malzemesi içerisinde bulunan ve kalker damarlarından gelen silis ve alüminyumlu süreksizler çimento ham madde karışım oranlarını değiştirirler. Düzgün bir ham madde karışımı yapmak ve değirmene stabil bir ham madde karışımı beslenmesi için özellikle basamak basamak ya da damar damar tüm ocaklar taranıp numuneler alınarak bu numunelerin XRD' de tanımlanması çok önemli ve faydalıdır (Cetmeli, 2016).

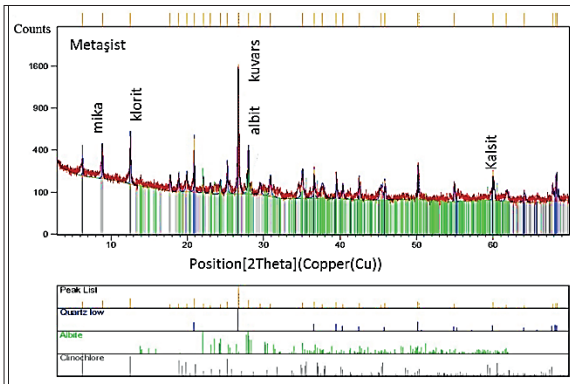
Yüksek çözünümlü X-Işınları Difraktometre kullanılarak, ocaktan alınan çimento kalker numunesi için mineralojik analiz yapılmıştır. Deneylerde kullanılan kalker numunesinin XRD analizi sonucunda bileşenin kalsit (CaCO₃) minerali olduğu saptanmış olup başka bir minerale rastlanmamıştır (Şekil 5). Numunenin alındığı kalker ocağı içerisinde silisli yapılar özellikle metmorfizmaya ve alterasyona uğramış damarlarda çok az miktarlarda bulunmaktadır. Yapılan kimyasal analiz sonuçlarında (XRF) kalker damarları içerisinde silisli yapılar %5'i geçmemektedir.

Ocağın farklı zonlarından alınan meta şist ve kil taşı kompozit numunelerinin Şekil 6 ve Şekil 7'de verilen XRD grafikleri incelendiğinde her ikisinde başlıca kalsit (CaCO₃), kuvars (SiO₂), klorit [(Mg,Al,Fe)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈], albit NaAlSi₃O₈, muskovit [(K,Na)Al₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂] ve montmorillonit NaO.3(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂.8H₂O minerallerini içerdiği belirlenmiştir.

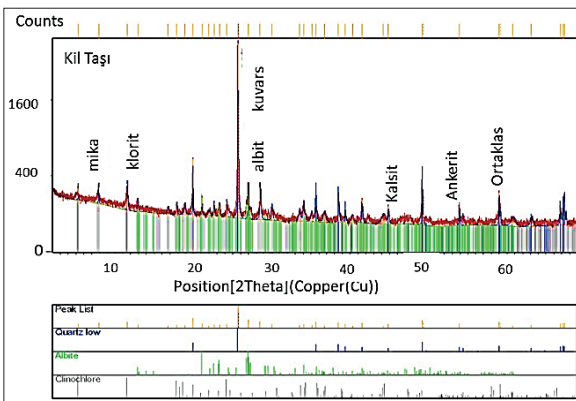


Şekil 5. Kalker ham maddesinin XRD grafiği

Bu minerallerin yanında meta şistin ortoklas (KAlSi_3O_8) ve ankerit $[\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2]$ içerirken, kil taşının ise anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) mineralini de içerdiği görülmektedir. Pik şiddetlerinin değerlendirilmesi sonucunda meta şist birimin kuvars, muskovit ve ortaklas bakımından yüksek tenöre sahip olduğu söylenebilir, kuvars, kalsit, albitin pişmeyi zorlaştırıcı ve muskovit, klorit ve montmorillonit grubu kil minerallerinin pişmeye olumlu etkileri bulunan mineraller olduğu bilinmektedir.



Şekil 6. Meta şist ham maddesinin XRD grafiği



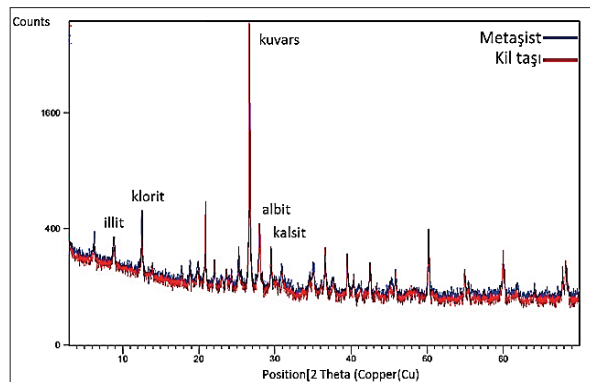
Şekil 7. Kil taşı ham maddesinin XRD grafiği

Şekil 7'deki kil taşı XRD grafiğinden de görüleceği üzere kil taşı örneğinde bulunan kuvars miktarının meta şist örneğinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Diğer taraftan Rietveld yöntemi ile sonuçlar değerlendirildiğinde kil taşıdaki kuvars miktarının meta şiste oranla %13 daha fazla olduğu görülmektedir (Çizelge 3).

Çizelge 3. Rietveld yöntemi ile mineral %' leri ve karşılaştırılması

Mineral Adı	Meta şist	Kil taşı	Mt-Kt Farkı
	%	%	%
Kuvars	31,7	44,9	-13,2
Kalsit	2,1	7,4	-5,3
Klorit	25,3	12,3	13
Muskovit	15	8,3	6,7
Montmorillonit	6,9	3,4	3,5
Albit	10	16,3	-6,3
Ortaklas	5,7	0	5,7
Ankerit	3,3	0	3,3
Anortit	0	7,4	-7,4

Buradan hareketle kil taşı mineralinin pişmesi için gerekli yakıt miktarının meta şistten daha fazla olacağını ve ayrıca kil taşı mineralinin öğütülmesinin ise meta şistten daha zor olacağını söyleyebiliriz. Meta şist ve kil taşının karşılaştırmalı grafikleri Şekil 8'de ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 8. Meta şist ve kil taşı hammaddelerinin karşılaştırmalı XRD Grafiği

Çimento üretiminde kullanılan ham maddenin içindeki silis pişirme şartlarında reaksiyona girebilecek aktif silikatlar şeklinde olmalıdır. Var olan silisin kuvars şeklinde olması hiçbir zaman istenmez. Zira kuvarsta "SiO₄" kristalleri tetraederler halinde olup, serbest bağlar kendi aralarında kenetlenip, çok sağlam bir kristal yapı oluştururlar. Bu durumda serbest bağlar azaldığından kuvarsın kimyasal reaksiyona girme kabiliyeti azalır. Kuvarısı nispeten reaksiyona sokabilmek için, çok ince öğütme, yüksek sıcaklık ve uzun pişirme süresi gereklidir ki bunların hepsi de maliyeti artırıcı unsurlardır (Altun vd., 2001).

Meta şist kompozisyonu mineralojik açıdan kil taşı kompozisyonu ile kıyaslanarak ayrı ayrı XRD grafiklerinin pik şiddetleri incelendiğinde kil taşı kompozisyonunda pişme güçlüğüne yol açan kuvars ve kalsit miktarının meta şist kompozisyonundan daha fazla bulunduğu; bunun yanı sıra kil taşı kompozisyonunda pişmeye olumlu etkileri bulunan muskovit, klorit minerallerinin ise meta şist kompozisyonuna göre daha az bulunduğu görülmüştür.

Çimento üretiminde kullanılacak kilin kimyasal bileşiminde Al₂O₃ / Fe₂O₃ oranı 2/1 civarında olmalıdır. % SiO₂ miktarı yüksek olan killerde kesinlikle kuvars veya kalsedon halinde serbest silis bulunmaktadır. Ham madde ve dolayısı ile farinde serbest silis miktarı (kuvars) kil taşı kompozisyonunda olduğu gibi yüksekse ya da farinde silis kaynağı olarak kum kullanılıyorsa, kırıcıdan başlayarak fırın sistemine kadar pek çok sorunla karşılaşılır. Örneğin çimento üretim prosesinde öğütme ve pişme güçlüğü yaratır. Kuvarısı nispeten reaksiyona sokabilmek için, çok ince öğütme, yüksek sıcaklık ve uzun pişirme süresi gereklidir ki bunların hepsi de maliyeti artırıcı unsurlardır (Altun vd., 2001).

3.2. Hammaddelerle Hazırlanan Farinlerin Özellikleri

TÇMB arge laboratuvarında 1 kg kil taşı, 1kg meta şist ve 1 kg kalker numuneleri kullanılarak LSF: 98 olacak şekilde farin ham madde kompozisyonları hazırlanmıştır. Kil taşı ile hazırlanan farin kompozisyonuna kil-farin; meta şist ile hazırlanan farin kompozisyonuna ise meta-farin adı verilmiştir. Kimyasal içerikleri

bilinen ham maddelerle oluşturulan (Çizelge 4) farin kompozisyonlarının Bogue formülünden yararlanılarak silikat modülleri (SM) ve alüminyum modülleri (ALM) hesap edilmiştir. Hazırlanan farin ham madde kompozisyonlarına ait karışım oranları Çizelge 4'de verilmiştir.

Çizelge 4. Farin numuneleri kompozisyonları

İçerik	Kil-Farin	Meta-Farin
	%	%
LSF	98	98
Kalker	78	76,34
Meta şist	0	23,66
Kil	19	0
Demir	2	0
Boksit	1	0

Kil-farin hammadde kompozisyonunun silikat modülü (SM=3,96) çok yüksek olduğu için laboratuvar şartlarında pişirilmesi çok zordur. Kil taşı bünyesindeki yüksek silisi pişirmek için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Bu nedenle silikat modülünün düşürülmesi ve pişmenin kolaylaştırılması için kil-farin kompozisyonuna demir cevheri ve boksit cevheri ilave edilmiştir. Bu sayede yeni bir farin ham madde kompozisyonu oluşturulmuş ve deneylerde bu kompozisyon kullanılmıştır. Laboratuvar şartlarında hazırlanan her iki farin kompozisyonlarına ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 5' de verilmiştir.

Farinin iyi homojene olabilmesi için değirmende yeterince öğütülmesi gerekmektedir. Kil farin numunesinin SM yüksek olduğundan dolayı pişmeyi kolaylaştırmak için daha ince öğütülmesi gerekecek bu nedenle öğütme maliyeti ekstra artmış olacaktır. Kil farin yeterince ince öğütülmez ise, klinker tam pişmeyecek, pişme zorlaşacağından yakıt tüketimi artacak, üstelik klinkerde serbest kireç (CaO) oranı da artacağından kalitesiz bir klinker üretimi olacaktır. Bu nedenle kil farinin çimento üretim prosesinde en doğru biçimde homojenizasyon yapılması büyük önem taşımaktadır.

Hammadde kompozisyonları oluşturulurken LSF değerleri 98 olarak belirlenmiş ve Bogue formülünde hesaplamalar buna göre yapılmıştır. Normal kalitede bir klinkerden beklenen

LSF değeri 95–98 arasında seyrederek. LSF değerlerinin 100 ün üzerinde olması, ortamda reaksiyona girmemiş serbest kireç bulunduğuna işarettir. Bunun sebebi LSF in 100'e eşit olması durumunda diğer tüm oksitler kalsiyum oksitle reaksiyona girmesi ve fazla kalan kireçlerin serbest halde bulunmasıdır. Her zaman sistemde biraz reaksiyona girmemiş serbest kireç kalır ve LSF değeri de 100 ün altında çıkar. Yüksek LSF değeri yakıt tüketimini artırır çünkü kireç pişmeyi zorlaştıran bir elementtir, bu özelliğinden dolayı da fırın içerisinde oluşan anazast zayıf olur (Öztürk, 2016). Klinker daha düşük sıcaklıklarda pişirilir ve bu da yakıt tasarrufu demektir yani maliyeti düşürecektir. Eğer demir oksit fazla kullanılırsa modül düşük olur ve buda klinkerin iyi pişmesi demektir (Öztürk, 2016).

Çizelge 5. Farin kompozisyonlarının kimyasal analiz sonuçları

İçerik	Kil-Farin	Meta-Farin
	%	%
SiO ₂	13,46	13,44
Al ₂ O ₃	3,19	3,72
Fe ₂ O ₃	2,09	1,89
CaO	42,08	42,63
MgO	1,86	0,90
SO ₃	0,17	0,19
K ₂ O	0,56	0,64
Na ₂ O	0,24	0,05
KK	33,85	34,33
Toplam	98,50	98,79
LSF	98,29	98,22
SM	2,55	2,34
ALM	1,53	1,97

3.3. Farinlerin Pişirilebilirlik Test Sonuçları

Pişirilebilirlik testleri TÇMB Arge Laboratuvarında yapılmıştır. İnceliğin pişebilirlik özelliği üzerindeki direkt etkisi bilindiğinden ham madde numuneleri 45 mikron elek bakiyesi %20±2 olacak şekilde öğütülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım belirlenen 45 mikron inceliğini sağlamakla birlikte, tane boyut dağılımında farklılıklar

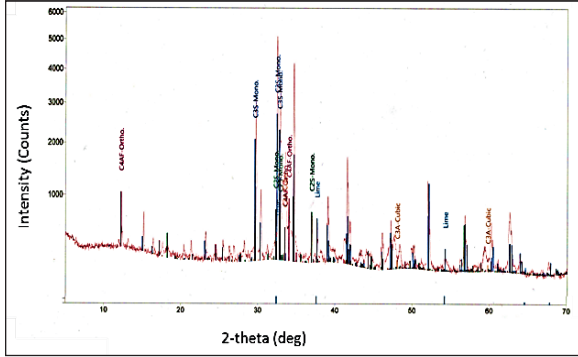
gözlenebilmektedir. Pişebilirlik incelemesi için farin hazırlanmasında; optimum kalitede klinker parametrelerinden LSF 98 esas alınmış ve malzeme karakteristiğine bağlı olarak bir karışım hazırlanmıştır. Pişirilebilirlik testleri sonucunda oluşturulan klinkerlerin kimyasal analizleri yapılmıştır. Laboratuvar şartlarında oluşturulan klinker numuneleri analizlerinin sonuçları ve çimento modülleri Çizelge 6'da verilmiştir.

Çizelge 6. Klinkerlerin kimyasal analiz sonucu

İçerik	Kil Klinker	Meta Şist Klinker
	%	%
SiO ₂	20,93	21,17
Al ₂ O ₃	5,34	6,07
Fe ₂ O ₃	3,37	2,97
CaO	65,27	67,67
MgO	1,35	1,15
SO ₃	1,23	0,08
K ₂ O	0,70	0,50
KK	0,42	0,30
Toplam	98,61	99,91
LSF	97,28	98,22
SM	2,40	2,34
ALM	1,58	1,90
Likit Faz	24,69	28,37
S.CaO	3,62	1,60

Elde edilen klinkerizasyon numunesinin mineralojik analizi yapılmış ana klinker fazlarının meydana geldiği görülmüştür. Meta şist klinkerinin serbest kireç değerinin 1,60 olması hazırlanan farinin kolay pişme karakterine (% S.CaO < 2,00 olmalı) sahip olduğunu göstermektedir. Kullanılan meta şist numunesine ait mineralojik sonuçlar da meta şist ile oluşturulan farinin kolay pişme özelliğini teyit etmektedir. Pişebilirlik testinde meta şist ham maddesi ile pişirilen klinkerin kil taşı ham maddesi ile pişirilen klinkerden daha kolay piştiği serbest kireç değerlerinden de açıkça görülmektedir. (Çizelge 6-7). Meta şistli klinker Şekil 9'dan görüleceği üzere başlıca 4 ana faz bileşeni ile toplam % 2-6 oranında ikincil bileşiklerden

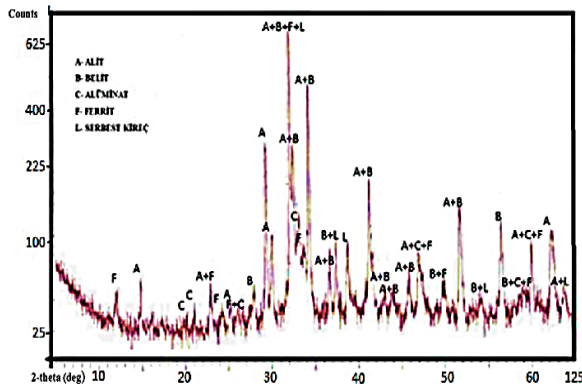
oluşturmuştur. Meta şistli klinker, saf bileşiklerden değil, karışık kristal fazlardan meydana gelmiştir. Şekil 9' da klinkerin, oluşum sırasına göre C_3S , C_2S , C_4AF , C_3A ve çok az miktarda da serbest kireçten meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 9. Meta şist hammadde katkı klinker XRD grafiği

Şekil 10'da meta şist klinkerinde olduğu gibi kil taşı klinkeri de başlıca 4 ana faz bileşeni ile toplam %2-5 oranında ikincil bileşiklerden oluşmuştur. Kil taşı klinkeri, saf bileşiklerden değil, karışık kristal fazlardan meydana gelmiştir. Şekil 10'da klinkerin, oluşum sırasına göre C_3S , C_2S , C_4AF , C_3A ve serbest kireçten meydana geldiği görülmektedir.

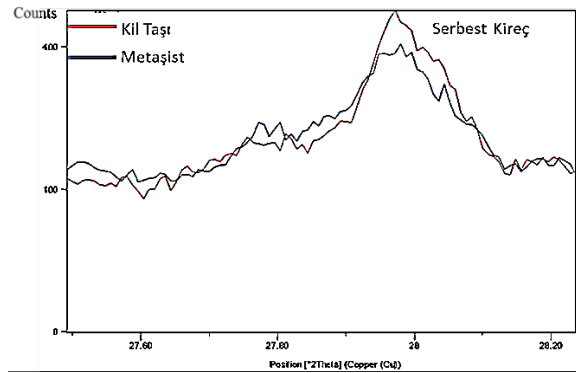
Kil taşı klinkerinin XRD grafiği sonucuna göre meta şist klinkerinin faz oranları ile karşılaştırıldığında oluşan klinker ana faz bileşen oranları özellikle C_3S başta olmak üzere daha düşüktür. Bu nedenle klinker faz grafikleri sonuçlarından meta şistli klinkerin pişme kalitesinin daha yüksek olduğu rahatlıkla söylenebilir.



Şekil 10. Kil taşı katkı klinker XRD grafiği

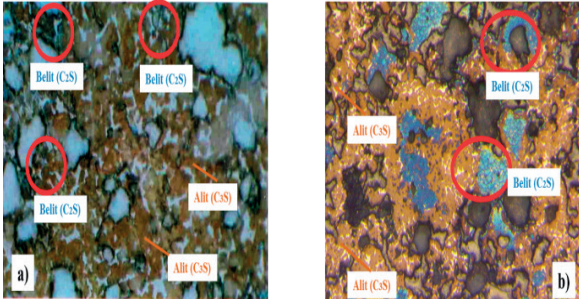
Kil taşı klinker fazları normal standartlardaki pişme kalitesi değerlerini karşılamaktadır. Fakat serbest kireç miktarı yine meta şistli klinkere göre yüksektir. Bu da meta şist mineraline göre kil taşının daha zor piştiğini CaO 'in tam bağlanamayıp serbest kaldığını göstermektedir (Şekil 11).

Klinkerleşme olması kaydıyla çok pişirmeye göre, az pişirmenin kaliteyi daha iyi yönde etkilediği bilinmektedir. Serbest CaO , klinkerin öğütülmesini zorlaştırdığı gibi 28 günlük çimento dayanımlarını da oldukça zayıflatmaktadır. Ayrıca çimento değirmeni öğütme kapasitesini düşürerek enerji maliyetlerini arttırmaktadır (Cetmeli, 2017).

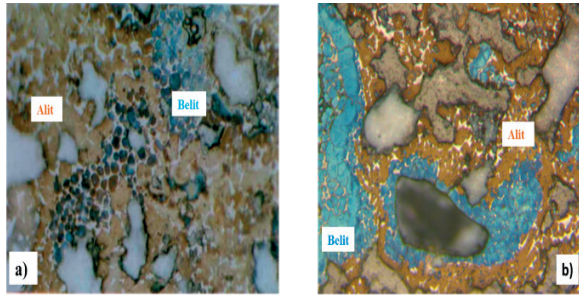


Şekil 11. Metaşistli klinker ve kil taşı klinker XRD grafiği $S.CaO$ karşılaştırması

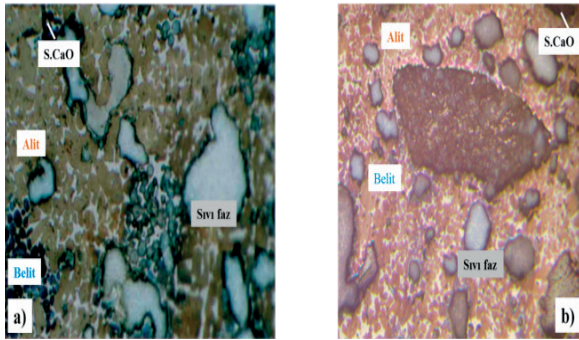
Meta şistli ve kil taşı klinkerlerden alınan numunelerle optik mikroskop görüntüleri çekilmiş olup Şekil 12'de gösterilmiştir. Alit kristalleri kahverengi ile renklendirilmiş ve genel olarak yoğun bir yapı göstermektedir. (Şekil 12). Alit fazının yoğun olması ham karışımın kireççe zengin olmasından kaynaklanmaktadır. Meta şist klinkerinin alit kristallerinin boyutları kil taşı klinkeri boyutlarından daha küçük ve düzgün şekillidir. Alit kristal şekillerinin iyi bir pişmeyi gösterir nitelikte olması alitlerin belirgin şekilli olması pişmenin ve soğutmanın iyi yapıldığını göstermektedir. Şekil 12'de görüldüğü gibi meta şist klinkerinin alit yapısı kil taşı klinkerine göre daha belirgindir. Bu da meta şistli klinkerinin kil taşı klinkerine göre daha iyi piştiğini, alit minerallerinin daha yüksek olduğunu gösterir.



Şekil 12. Kil taşlı (a) ve Meta şistli (b) klinkerin alit minerallerinin karşılaştırılması



Şekil 13. Kilaşlı (a) ve Meta şistli (b) klinkerin belit minerallerinin karşılaştırılması



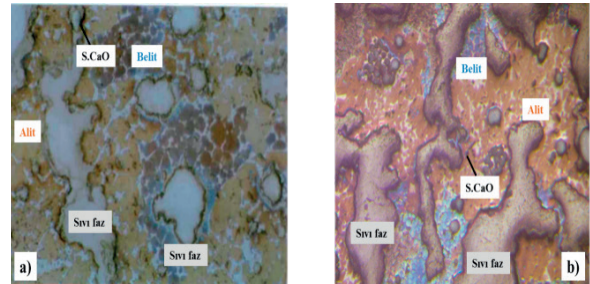
Şekil 14. Kil taşlı (a) ve Meta şistli (b) klinkerlerin belit klinker yapısı optik mikroskop görüntüsü

Klinker faz dağılımına genel olarak bakıldığında alit mineralinin daha yoğun olduğu, belit mineralinin ise daha az olduğu görülmektedir (Şekil 13). Özellikle kil taşlı örneklerde belit mineralinin (mavi renkli) meta şistli klinkerden daha yoğun olduğu ve kümelenmiş halde bulunduğu görülmektedir. Bu durum ayrıca kil taşının meta şist ham karışımına göre daha az homojene edildiğini gösterir. Belit fazının yoğun olması öğütülebilirliği olumsuz etkiler. Belit mineralleri bazı bölgelerde kümelenmiş halde bulunmasının yansısı büyük bir bölümünde

alitlerin arasında dağılmış haldedir. Bu durum kil taşı ham karışımında iri taneli mineraller bulunduğunu ve tam homojene edebilmek için daha ince öğütülmesini gerektirmektedir.

Meta şistli klinker ve kil taşlı klinker numuneleri detaylı incelendiğinde, meta şistli klinkerde sıvı fazın (gri kısım) ince kristalize olduğu, C_3A ve C_4AF yapılarının görünür yapıda ve ince kristalize olduğu saptanmıştır. Meta şist klinkerinde C_3A fazı numunede genel olarak kübik yapılı olup, az miktarda ortorombik C_3A minerallerinin var olduğu söylenebilir. Sıvı fazın ince kristalize olması, soğutmanın yeterli hızda yapıldığını ve kristallerin istenen şekilde oluştuğunu destekler niteliktedir. Kil taşı klinkerinde sıvı faz daha kalın ve dağınık kristalize olmuştur. Meta şist numunesinde bulunan serbest kireç mineraline kil taşı klinkerinde bulunan serbest kireç miktarına daha az rastlanmaktadır (Şekil 14). Bu da meta şistli klinkerin kil taşı klinkerine göre daha kolay piştiğini ve daha kaliteli klinker olduğunu göstermektedir. Ayrıca TÇMB laboratuvarında yapılan serbest kireç yaş analiz ve mineralojik analiz sonuçları bunu desteklemektedir (Çizelge 7).

Meta şistli klinker ve kil taşlı klinker granüllerinin kristal boyutları incelendiğinde genelde meta şistli klinkerde alit ve belit kristallerinin normal boyutlu fakat kil taşlı klinkerin değişken boyutlu (5-40 mikron), belit kristallerinin normal boyutlu olduğu (25-30 mikron) olduğu görülmüştür (Şekil 15). Değişken boyutlu alit kristalleri ham karışımın yeterince homojene olmamasından ileri gelir. Ancak kil taşlı klinkerde bazı granüllerde büyük boyutlu alit ve belit kristalleride gözlenmiştir. Bu nedenle prosesinde yapılacak iyileştirmelerle pişme yeteneği artırılabilir. Meta şist klinkeri ise yeterli pişme yeteneğine sahiptir.



Şekil 15. Kil taşlı (a) ve Meta şistli (b) klinkerin klinker sıvı faz yapısı optik mikroskop görüntüsü

İyi kalitede çimento klinkeri üretmek için klinkerin pişirilmesinde, bir yandan çok miktarda alit oluşumunu sağlarken öte yandan da alit kristallerinin büyümesini, irileşmesini kontrol altına almak gerekmektedir. Böylece belli bir ham madde karışımı için kristal büyüklüğünü minimize edip, uygun kompozisyon oluşumunu sağlayacak bir fırın rejimi optimizasyonuna gitmek gerekir (Çimsa, 2017). TÇMB Arge Laboratuvarında optik mikroskop altında klinkerlerin faz oranları tespit edilmiştir (Çizelge 7).

Çizelge 7. Kil taşlı ve Meta şistli klinkerlerin Bogue ve optik mikroskop faz tayin sonuçları

İçerik	Kil-klinker Bogue	Kil-klinker Optik
	%	%
Alit C ₃ S	51,22	51,97
Belit C ₂ S	21,37	26,09
(C ₃ A+C ₄ AF+Serbest CaO+Alkali Sülfat)	18,7	16,91

İçerik	Meta-klinker Bogue	Meta-klinker Optik
	%	%
Alit C ₃ S	54,28	54,68
Belit C ₂ S	16,55	17,31
(C ₃ A+C ₄ AF+Serbest CaO+Alkali Sülfat)	11,04	31,01

Meta şist ve kil taşı ile laboratuvar şartlarında oluşturulan klinkerler karşılaştırıldığında meta şistli klinkerlerin C₃S miktarının daha fazla ve C₂S miktarının ise daha az olduğu görülmektedir. Yapılan klinker faz tayini sonuçlarına göre meta şist ile oluşturulan klinkerlerin kil taşı ile oluşturulan klinkere göre daha kaliteli ve üretilecek çimentoların dayanımlarının ise daha yüksek olabileceği söylenebilir (Çizelge 7). Alit kristallerinin ebadı sadece öğütme maliyetini etkilemeyip (büyük kristalleri ufaltmak için fazla enerji gerekir), çimento dayanımını da etkilemektedir. Hidratasyon için daha büyük bir yüzey meydana getirmesinden dolayı aynı kimyasal bileşimdeki iki çimentodan, alit kristal ebadı daha küçük olanın dayanımının daha yüksek olduğu bilinmektedir (Güllü, 2006).

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çimento üretiminde meta şistin kil taşına alternatif olarak kullanılıp kullanılmayacağına araştırıldığı bu çalışmada, ocaklardan üretilen ham madde numuneleri ayrı ayrı harmanlandıktan sonra kompozit numuneler haline getirilmiş ve bu numuneler üzerinde laboratuvar ölçeğinde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Yapılan deneyler neticesinde, çimento üretiminde meta şistin, kil taşına alternatif olarak kullanılabileceği ve ayrıca kil taşına göre gerek ekonomik açıdan ve gerekse çimento kalitesi açısından daha avantajlı olduğu tespit edilmiştir.

Numunelerin temin edildiği ocaklardaki meta şist damarlarının kimyasal yapısı kil taşına göre daha homojen olup, çimento üretimi için daha elverişlidir. Yapılan kimyasal analizler göstermiştir ki, meta şist ham maddesi kil taşına göre “demir” ve “alüminyum” yönünden oldukça zengindir. Bu bakımdan farin üretiminde ilave düzenleyici katkı maddesi olarak “demir cevheri” ve “boksit cevheri” kullanmaya gerek yoktur. Dolayısıyla kil taşı ile üretilen çimentoda ise çeşitli düzenleyici ham maddelerin kullanımını gerektirmekte ve dolayısı ile ilave maliyet oluşturmaktadır.

Meta şist ve kil taşı ile hazırlanan farinin pişirilebilirlik incelemesi için elde edilen klinkerizasyon numunelerinin mineralojik analizi sonucunda her iki ham madde için de temel klinker fazının oluştuğu görülmüştür. 1450°C oluşturulan klinkerde serbest kirecin 1,60 olması, meta şist ile hazırlanan farinin kolay pişme karakterine sahip olduğunu göstermektedir. Kil taşı ile hazırlanan farinin pişirilmesi ile oluşturulan klinkerlerin serbest kireci %3 ve üzerinde olduğundan dolayı zor pişme karakterine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca kil taşı ham maddesindeki yüksek silis miktarı, kil taşının pişme sıcaklığını arttırmaktadır. Bu da çimento üretiminde daha yüksek miktarda kömür tüketimi anlamına gelmektedir.

Yapılan mineralojik araştırmalar ile meta şistin kil taşına göre yaklaşık %13 daha düşük kuvars içeriğine belirlenmiştir. Kuvars içeriğinin öğütülebilirlik, pişebilirlik ve aşınma gibi üretim prosesleri üzerine olumsuz etkilerinin bulunduğu düşünüldüğünde meta şist kullanımı ile çimento üretiminin daha ekonomik ve kaliteli olmasının nedeninin temel olarak mineralojik yapısında kaynaklandığı söylenebilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 54827.

KAYNAKLAR

Altun, A., Ölmez, N., 2001. Çimento Klinkerinin Öğütülebilirliği ve İç Yapısı Üzerine Karşılaştırmalı Araştırmalar, Cevher Hazırlama Dergisi, 1-5.

Butler, J. W., 1936. Journal of the Mineralogical Society of America, The American Mineralogist, 9 (21), 545-561

Cetmeli, M., 2017. Çimento Sektöründe X Işınlari Kırınımı ve Rietveld Yöntemi,

<https://prezi.com/gf2tcdemsdbg/rietveld-uygulamalar> [Ziyaret tarihi 31.11.2017].

Correns, C. W., 1967, Diagenese, Lehrbuch der Allgemeinen Geologie, Bd. III. Stuttgart, Ferdinand Enke, In Brinkmann.

Crumbie, A., Walenta, G., Füllmann, T., 2006. Clinker Microanalysis with Xrd Rietveld, Optical Microscopy/ Point Counting, Bogue and Sem-Eds Techniques, Cement and Concrete Research, 36 (8), 1542-1547.

Çimsa, 2017. Çimento Kalite Kontrol Parametreleri ve Beton Üzerindeki Etkileri,

https://www.cimsa.com.tr/ca_docs/4FE58AA58E3A4B7B85FA9E4EE011A8/F36E64383F844B33BA6595F24D191855.pdf [Ziyaret tarihi: 17 Ocak 2017].

Felekoglu, B., Tosun, K., Altun, A., 2005. Farklı Klinkerler için Porozite Yapısı ve Silikat Fazlarının Optik Mikroskop ve Görüntü İşleme Teknikleri Kullanarak Karşılaştırılması. Çimento ve Beton Dünyası, 54-567.

Galbenis, C. T., Tsimas, S., 2006. Use of Construction and Demolition Wastes as Raw Materials in Cement Clinker Production. China Particuology, 4 (2), 83-85.

Gouda G. R., 1981. Technical Aspects of Comminution in the Cement Industry, World Cement Technology, 112-122.

Gökten, E., 2009. Silifke Yöresinin Temel Kaya Birimleri ve Miyosen Stratigrafisi, Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 117-126.

Gökten, E., and Baran, B., 1999. Earthquake risks of

the neotectonic structures in the surrounding region of Ankara, In Conference on Earthquake Hazard and Risk in the Mediterranean Region, Near East Univ. Cyprus.

Güllü, D., 2006, Çimento Klinker Fazlarının Mikro Yapısı ve Öğütme Parametreleri Arasındaki İlişkilerin Araştırılması, Yüksek lisans tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Helvacı, C., Alaca, O., 1991. Bigadiç Borat Yatakları ve Çevresinin Jeolojisi ve Mineralojisi. Maden Tetkik ve Arama Dergisi, 113.

Kaya, G., 2010. Farklı Konsantrasyonlarda Uçucu Kül Kullanımının Çimento Özellikleri Üzerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Osman Paşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Moir, G. K., 2003. Gaining Acceptance, International Cement Review, 67-70.

Onaka, T., 2000. Sewage Can Make Portland Cement: A New Technology For Ultimate Reuse of Sewage Sludge. Water Science and Technology, 41, 93-98.

Öney, N., 1999. Çimento İşletmeciliği El Kitabı, Bolu, Kemal Matbaacılık Ltd. Şti.

Öztürk, E., 2016. Çimento Sektöründe Alternatif Hammadde ve Alternatif Yakıt Kullanımının Çevresel Yararlarının Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Puertas, F., Garcia, I., Barba, A., and Gazulla M.F., 2008. Ceramic Wastes As Alternative Raw Materials for Portland Cement Clinker Production, Cement And Concrete Composites, 798-805.

Şişman, N., 2012. Çimento Hammaddeleri Rezerv Çalışmaları, Titan Cement Çimento Hammaddeleri Araştırma Raporu.

Taylor, H.F.W., 1997. Cement Chemistry, second ed. Thomas Telford, USA.

Tsakiridis, P. E., Agatzini-Leonardou, S., Oustadakis, P., 2004. Red Mud Addition in the Raw Meal for the Production of Portland Cement Clinker, Journal of Hazardous Materials, 805-811.

Tsivilis, S., Chaniotakis, E., Badogiannis, E., Pahoulas, G., Ilias, A., 1999. Study on the Parameters Affecting the Properties of Portland Limestone Cements, Cement and Concrete Composites, 21, 107-116.

Yeğinobalı, A., 2003. Çimento. Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, 18-28. Ankara.



Orijinal Araştırma / Original Research

PIROFİLLİT CEVHERİNDEN ASİT LIÇI YÖNTEMİYLE ALÜMİNYUM KAZANIMINA AKTİVASYONUN ETKİSİ

EFFECT OF ACTIVATION ON ALUMINUM RECOVERY FROM PYROPHYLLITE ORE BY ACID LEACHING

Turan Uysal^{a,*}, Murat Erdemoğlu^{a,**}, Mustafa Birinci^{a,***}

^a İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Malatya, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 13 Aralık / December 2018

Kabul Tarihi / Accepted : 28 Ocak / January 2019

Anahtar Sözcükler:

Pirofillit,
Alüminyum,
Asit liçi,
Kalsinasyon,
Aşırı öğütme.

ÖZ

Bu çalışmada, Pütürge (Malatya) pirofillit yatağından alınan %23,6 Al₂O₃ içerikli cevherden asit liç işlemiyle alüminyum (Al) kazanımı üzerine aktivasyon koşullarının etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda, başlangıçta aktive edilmemiş tüvenan cevher ile daha sonra kalsinasyon ve aşırı öğütme yoluyla aktive edilmiş cevherler HCl ile liç edilmiştir. Elde edilen deneysel çalışma bulgularına göre; tüvenan, kalsine ve aşırı öğütülmüş cevher için liç çözeltilinde Al kazanımı sırasıyla %10,57, %33,63 ve %86,5 olarak bulunmuştur. Kalsinasyon işlemi sırasında kil tabakaları arasında yeterli bir açılmanın olmadığı ve gözenekli yapının elde edilemediği, ayrıca yüksek sıcaklıklarda asitte çözünmeye dirençli yeni mineral fazlarının ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Bu nedenle termal yolla aktifleştirilmiş cevher için Al kazanımı nispeten düşük çıkmıştır. Öte yandan aşırı öğütmeyle sağlanan mekanik aktivasyonun cevherdeki kil minerallerinin amorflaşmasına yol açtığı, böylece alüminyumun çözeltiliye geçme eğiliminde önemli bir iyileşme sağladığı görülmüştür. Sonuçta termal aktivasyonun kısmen, mekanik aktivasyonun ise çok belirgin bir şekilde Al kazanımını artırdığı sonucuna varılmıştır.

ABSTRACT

In this study, effect of activation conditions on the recovery of aluminum (Al) obtained by acid leaching from Pütürge (Malatya) pyrophyllite ore containing 23.6% Al₂O₃ was investigated. In this context, the initially non-activated ore and later activated ore samples using calcining and intensive milling were leached with HCl, separately. According to the experimental results, Al-recovery in the leachate for the raw, calcined and intensively milled ore samples were found to be 10.57%, 33.63% and 86.5%, respectively. It was also found that there was not sufficient dilation between the clay layers during calcination and the porous structure could not be obtained, also the new mineral phases which resist to dissolution in acidic media were formed at high temperatures. For this reason, the aluminum recovery of thermally activated ore was relatively low. However, it was confirmed that mechanical activation by intensive milling led to amorphization of clay minerals, and thus, the mechanical activation significantly improved the dissolution behavior of aluminum. As a result of this study, it is concluded that while Al recovery is slightly increased by thermal activation, it is dramatically increased by mechanical activation.

Keywords:

Pyrophyllite,
Aluminum,
Acid leaching,
Calcination,
Intensive milling.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: turan.uysal@inonu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-1643-6725>

** murat.erdemoglu@inonu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-2922-7965>

***mustafa.birinci@inonu.edu.tr • <https://orcid.org/000-0002-1954-7837>

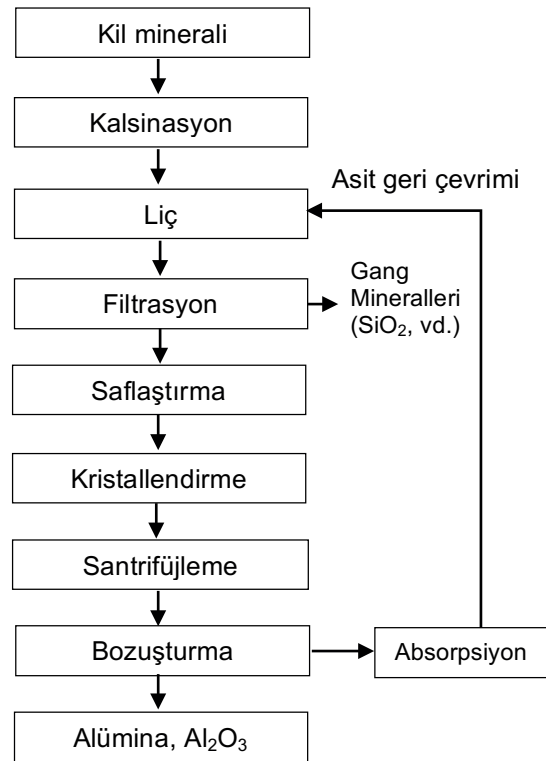
GİRİŞ

Alüminyum modern dünyanın en çok ihtiyaç duyduğu hammaddeler arasındadır. Hafiflik, geri dönüştürülebilirlik, mukavemet, iletkenlik gibi üstün teknik özellikleri sayesinde alüminyum; saf ya da alaşımlar hâlinde uçak, füze, otomobil ve gemi sanayisinde, inşaatlarda doğrama olarak, mutfak eşyası ve kablo yapımında kullanılır. Ayrıca boya sanayisinde pigment olarak, gıda sanayisinde ambalaj malzemesi olarak, ilaç sanayisinde tüp yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yeni gelişen teknolojilerinde etkisiyle kullanım çeşitliliği ve miktarı giderek artmaktadır. Dünya toplam birincil alüminyum üretimi miktarı 2007 yılında 38,13 milyon tondan 2017 yılında 10 yıl içerisinde %66 artış göstererek 63,4 milyon tona ulaşmıştır (World Aluminium, 2018).

Alüminyum üretimi için boksit cevherlerinin işlenmesine uygun bir yöntem olarak Bayer prosesi başarıyla uygulanmaktadır. Bunun yanında, boksit kaynakları az olan, olmayan veya olup da Bayer prosesine uygun özelliklerde olmayan ülkelerde alüminyum üretimi dışa bağımlılığa yol açmaktadır. Buna ek olarak Bayer Prosesinin çevresel olumsuz etkisi yüksek olan atığı "kırmızı çamurun" kullanılmasından depolanması zorunluluğu, boksit dışı kaynaklardan alüminyum üretiminin göz önüne alınmasına yol açmaktadır (Habashi, 1997). Dünya boksit cevheri ve alüminyum üreticisi ülkeler incelendiğinde oldukça ilginç bir durumla karşılaşılmaktadır. Dünya boksit rezervlerinin neredeyse %90'lık kısmı Afrika (Gine), Avustralya, G. Amerika (Brezilya, Jamaika), Çin ve Vietnam'da bulunmaktadır. Buna karşılık Dünya alüminyum üretim miktarına bakıldığında Çin, Kanada, Rusya, Amerika, Hindistan gibi gelişmiş ülkelerin üst sıralarda yer aldığı görülmektedir (World Aluminum, 2018). Kanada, boksit kaynağı bulunmamasına rağmen, üretmiş olduğu alüminyumun neredeyse tamamını ithal cevherle karşılamaktadır. Ancak, boksit kaynakları nispeten kısıtlı olan bu ülkelerin orta ve uzun vadede hammadde temininde sıkıntı yaşayacakları kaçınılmaz görülmektedir. Nitekim, bir taraftan alüminyum üretim maliyetleri düşürülmeye çalışılırken, diğer taraftan da boksit dışı kaynaklardan alüminyum üretimine yönelik çalışmalar üzerinde durulduğu görülmektedir.

Boksit dışı kaynaklardan alüminyum üretimi için, hemen her coğrafyada sıkça rastlanabilen kömür şeylleri, alunite (Özdemir ve Çetişli, 2005), nefelinli siyenit, kyanit, andalusit, sillimanit, ayrıca termik

santral artığı uçucu külleri (Yao vd., 2014), özellikle teorik olarak %39 Al_2O_3 içeren kaolinit ve %28 Al_2O_3 içeren pirofillit ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) yatakları çok dikkat çekici olmaktadır. Killerden alüminyum eldesi konusundaki çalışmalara ABD II. Dünya Savaşı yıllarında başlamış ve bu konuda, çeşitli asit liçi ve alkali sinterleme yöntemleri denenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda kil mineralleri için asit liçi yöntemi pilot ölçekte deneme aşamasına gelirken alkali sinterleme yöntemi bazı teknik ve ekonomik zorluklarından dolayı laboratuvar aşamasında kalmıştır (Flint vd., 1946; Cohen ve Mercier, 1976; Bengtson, 1979; Sawyer vd., 1983; Barry vd., 2019). Son yıllarda, killerin hidroklorik asitle liçi üzerinde önemle durulmuş ve konu ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır (Bazin vd., 2007; Al-Zahrani ve Abdul Majid, 2009; Daniels, 2012; Erdemoğlu vd., 2018). Kil minerallerinden alümina üretimine ilişkin genel bir akım şeması Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Kil minerallerinden alümina üretimi genel akış şeması (Habashi, 1999)

Bu yöntemde killerin çözünme davranışını iyileştirmek amacıyla liç işleminden önce termal, kimyasal veya mekanik yolla aktive edilmeleri gerekmektedir. Bu amaçla en çok uygulanan yöntem kalsinasyonla sağlanan termal

aktivasyondur. Bununla birlikte son yıllarda aşırı öğütmeyle sağlanan mekanik aktivasyonun kaolinit, pirofillit gibi kil minerallerinin asit liçinde olumlu etki oluşturduğu bilinmektedir (Barry vd., 2019).

Termal aktivasyon işleminde silikatlı mineral yapısındaki kristal suyu, buhar fazında uzaklaşırken (dehidroksilasyon), gözenekli, yüksek özgül yüzey alanına sahip, amorf yapıda ve seyreltik asitlerde çözünebilir -yani aktifleşmiş- bir katı elde edilir (Habashi, 1999). Bu durumda aktivasyonu sağlayan başlıca mekanizma “dehidroksilasyon” olmaktadır. Isıl işlem görmüş silikatlar seyreltik asitlerle liç edildiğinde, metalik içerikleri çözeltilmeye geçer ve geride silis (SiO₂) bir iskelet kalır. Kalsinasyon sıcaklığının dehidroksilasyon sıcaklığından bir miktar bile yüksek olması durumunda, amorflaşmış olan mineral yüksek sıcaklığın etkisiyle yeniden kristallenerek liç işlemine yanıt veremez duruma gelmektedir.

Mekanik aktivasyon, verilen enerjinin çoğunun, öğütme ortamına değil de minerale aktarıldığı “enerji verimi yüksek” değirmenlerde öğütülmesi sonucu minerallerin mekanik olarak aktifleştirilmesi işlemidir. Minerallerin mekanik aktivasyonu, liç sırasında seçimli çözünme veriminin ve çözücünün etkinliğinin artmasını sağlayarak tepkime hızında artışa yol açmaktadır (Warris ve McCormick, 1997). Mekanik aktivasyon durumunda mineral, elden geçirileceği kalsinasyon (Uysal vd., 2016) veya liç (Erdemoğlu, 2009) gibi bir metalürjik süreç sırasında artık daha aktif olarak davranır ve bu durum sürecin sıcaklığını düşürür ya da hızını artırır. Minerallerin çözünme yeteneğinde mekanik aktivasyonla sağlanan bu artış, süreç aşamalarının sayısında azalma (kalsinasyona gerek kalmaması), klasik yöntemlerle elde edilmesi zor bir ürünün elde edilmesini sağlama (pirofillit cevherinden alümina üretimi), daha düşük maliyetli kimyasal çözücülerin kullanılması (HNO₃ yerine HCl kullanımı) gibi çok önemli avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca kalsinasyon ve kavurma gibi ısı işlem gerektiren süreçlerde oluşan ve çevre için bir sorun olmaya devam eden CO₂, SO₂ gibi gazlar mekanik aktivasyon işleminde ortaya çıkmamaktadır.

Kil minerallerinden alüminyum kazanımında cevher liç işleminden önce çözünme miktarını artırmak üzere genellikle kalsine edilir. Bu çalışmada farklı olarak liç işleminden önce aktivasyon koşullarının etkisini gözlemleyebilmek için hem kalsinasyon hem de aşırı öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda sırasıyla, (1)

pirofillit cevherinin termal aktivasyonu ve mekanik aktivasyonu, (2) aktifleştirilmemiş ve aktifleştirilmiş pirofillit cevherinin hidroklorik asitte liçi, (3) liç işlemine giren cevherdeki toplam Al miktarının liç çözeltilisine geçme veriminin (Al kazanımı) tespit edilmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir.

1. MALZEME VE YÖNTEM

1.1. Malzeme

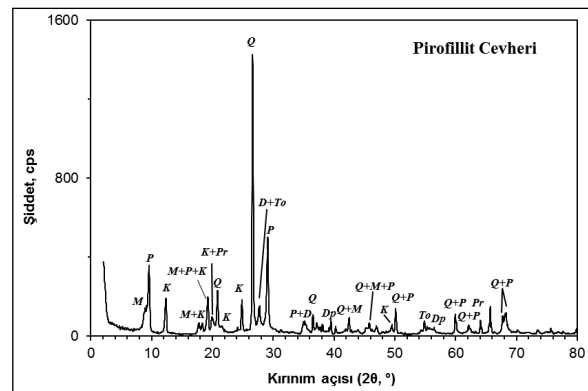
Pirofillit cevheri Malatya'nın Pütürge ilçesindeki pirofillit madenlerinden temin edilmiştir. Pirofillit cevherinin ICP analizi ile belirlenen kimyasal içeriği Çizelge 1'de, XRD analizi sonucu ise Şekil 2'de verilmiştir. XRD analizine göre cevher başlıca pirofillit (Al₂Si₄O₁₀(OH)₂), kyanit (Al₂OSiO₄), kaolinit (Al₂(Si₂O₅)(OH)₄), muskovit (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂), paragonit (NaAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂), diyaspör (AlO(OH)) ve kuvars (SiO₂) içermektedir. Bozkaya vd., (2007) cevherdeki kaolinitin dikit yapısında olduğunu ve muskovitin yanında cevherde fenjit de (Mg/Fe içeren beyaz K-mika) bulunduğunu bildirmektedir.

Çizelge 1. Pirofillit cevherinin kimyasal içeriği

İçerik*, %					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂
68,70	23,60	0,25	0,12	0,08	0,48
K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	A.K.**
1,61	0,58	0,02	<0,01	0,005	4,5

*Üç örneğin analiz ortalaması alınmıştır.

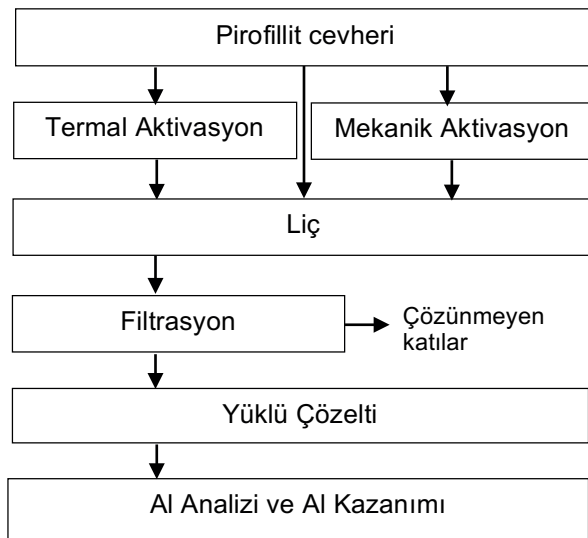
**Ateşte Kayıp (1000 °C)



Şekil 2. Pirofillit cevherinin XRD deseni (P: Pirofillit, D: Kyanit, Q: Kuvars, K: Kaolinit/dikit, M: Muskovit, Pr: Paragonit, To: Topaz, Dp: Diyaspör)

1.2. Yöntem

Pirofillit cevherinden alüminyum liçi için gerçekleştirilen deneysel çalışmalar Şekil 3'de verilmiştir. Pirofillit cevheri, kontrollü kırma ve seramik bilyeli değirmende öğütme işlemleriyle -0,5 mm tane boyutuna ufalanmıştır. Kalsinasyon işlemi kameralı fırında (Protherm PLF120/5 model) izotermal olmayan koşullarda 200-1100 °C aralığında, 30 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. Aşırı öğütme işlemi ise hava soğutmalı gezegensel bilyeli değirmende (Fritsch Pulverisette 6 Mono Mill model), iç hacmi 250 cm³ olan tungsten karbür (WC) havan ve aynı malzemeden üretilmiş 10 mm çaplı bilyeler ile yapılmıştır. Öğütme işlemi; 300, 400 ve 500 dev/dk. değirmen hızında, ağırlıkça 5, 10, 20 bilye-cevher oranlarında (B:C) ve 10 ile 60 dakika aralığında farklı sürelerde kuru olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına ilişkin deneysel akış şeması

Liç işlemi, balon ısıtıcı cihazına yerleştirilmiş 500 cm³ cam balonda, manyetik karıştırıcıyla karıştırılabilen 200±10 cm³ çözelti kullanılarak, geri soğutucu altında, çözelti sıcaklığının sürekli olarak gözetlendiği, çeker ocak içerisinde kurulmuş bir düzenele gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). Balon ısıtıcısında ayrıca manyetik karıştırma olanağı da olduğundan karıştırma işlemi için dışarıdan bir karıştırıcıya ihtiyaç duyulmamıştır. Liç süresi sonunda, ısıtma ve karıştırma



Şekil 4. Kesikli liç için kullanılan karıştırıcılı balon ısıtıcı düzeneği (solda) ve vakumlu süzme düzeneği

2. BULGULAR VE TARTIŞMA

2.1. Tüvenan Cevherin Liçi

Liç işleminde öncelikle herhangi bir işlem görmemiş tüvenan pirofillit cevherinin asit liçi davranışı incelenmiş, hangi koşullarda ne kadar alüminyumun çözeltilmeye alınabildiği test edilmiştir. Liç koşulları oluşturulurken ve her bir liç parametresinin olası alt ve üst limit değerleri seçilirken bu konularda daha önce yapılmış çalışmalar (özellikle pirofillitle benzer yapıdaki kaolinit, talk gibi fillosilikat minerallerin asit liçi çalışmaları) referans alınmıştır (Temuujin vd., 2003; Al-Zahrani vd., 2009; Daniels ve Muzenda 2012). Liç testleri sırasında Çizelge 2'de verilen bazı kritik parametrelerin alüminyum kazanımına etkisi araştırılmıştır.

Çizelge 2. İncelenen liç parametreleri

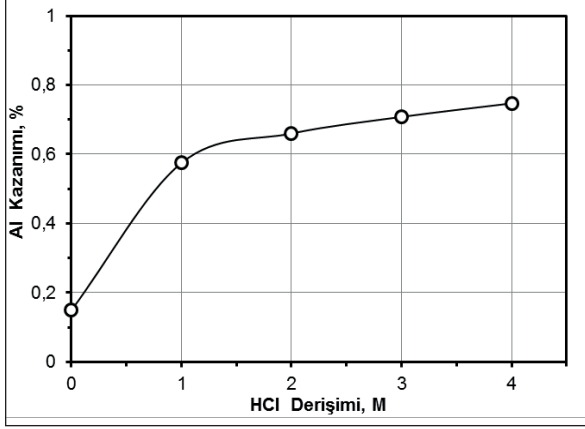
Parametre	Uygulanan değerler
Asit derişimi, M	1, 2, 3*, 4
Sıcaklık, °C	30, 40, 50, 60, 70, 80*, 90, 108**
Süre, sa.	1, 3*, 6, 9, 12, 18, 24, 36
Tane iriliği, mm	0,106, 0,212, 0,5*, 1, 2
Çözelti/cevher, l/kg	5, 10*, 20, 40
Karıştırma hızı**, dev/dk.	600

*Diğer parametrelerin etkisi araştırıldığında kullanılan değer

**Çalışılan sıcaklıkta pülp kaynadığından karıştırma hızının etkisi incelenmemiştir.

2.1.1. Asit Derişimi Etkisi

Asit derişimi etkisi 0, 1, 2, 3 ve 4 M HCl çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına asit derişiminin etkisi Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına asit derişiminin etkisi (Sıcaklık: 80 °C, Süre: 3 sa., Çözelti/Cevher: 10 l/kg, Tane boyu: -0,5 mm, Karıştırma hızı: 600 dev/dk.)

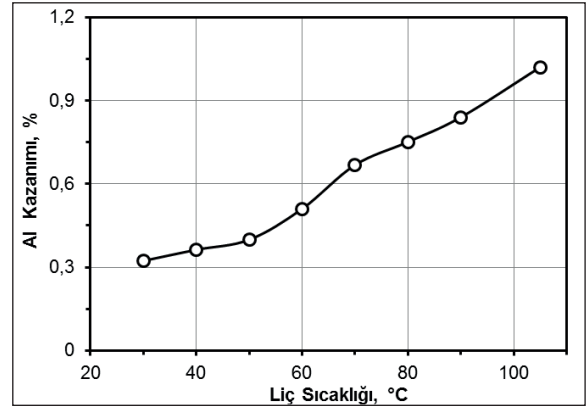
Şekil 5'de görüldüğü üzere genel olarak asit derişimi arttıkça alüminyum kazanımında bir artışın olduğu gözlenmiştir. Bu artışın 1 M HCl derişimine kadar hızlı sonrasında yavaşladığı görülmektedir. Ancak asit derişimi artmış olsa bile tüvenan cevherden alüminyum kazanımının çok düşük olduğu belirlenmiştir. Pirofillitin sadece saf su ile yapılan liçi sonucu alüminyum kazanımı %0,15 iken 4 M HCl derişiminde %0,75'dir. Maksimum liç verimini bulabilmek için en yüksek alüminyum kazanılan değer olan 4 M HCl derişimi daha sonraki çalışmalarda sabit tutulmuştur.

2.1.2. Sıcaklık Etkisi

Liç sıcaklığının etkisini görebilmek için 4 M asit derişiminde, normal ortam sıcaklığından kaynama sıcaklığına kadar farklı sıcaklıklarda liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir.

Liç sıcaklığı artarken çözücü ve çözünen moleküllerin kinetik enerjisi arttığından birim zamandaki çarpışma sayısı dolayısıyla çözünme hızı da artar. Bu yüzden liç işlemi genellikle çözünürlüğü artırmasından dolayı yüksek

sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Ancak yüksek sıcaklık liç çözeltilerinde, istenmeyen safsızlıkların da çözünmesine neden olabilir. Şekil 6'da liç sonucu çözeltilere geçen Al miktarının derişimi 2 farklı bölgede 30-50 °C ve 50-108 °C'de incelenebilir. Birinci bölgede Al kazanımı düşük seviyelerde iken ikinci bölgede kazanım daha yüksek değerlerde ve doğrusal bir artış şeklindedir. Liç sıcaklığındaki artışın Al kazanımında önemli bir iyileşme sağladığı açıkça görülmektedir. Bu olumlu etkinin daha yüksek sıcaklıklarda devam edebileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte laboratuvar ortamında kaynama sıcaklığının çok üzerindeki değerlerde çalışma bazı fiziksel tehlike ve riskler (aşırı buharlaşma ve buhar basıncı oluşumu, daha fazla asit buharı salınımı, malzeme aktarımında yaşanabilecek dökülme ve sıçramalar gibi) taşıdığı için liç sıcaklığı olarak 108 °C yeterli görülmüştür.



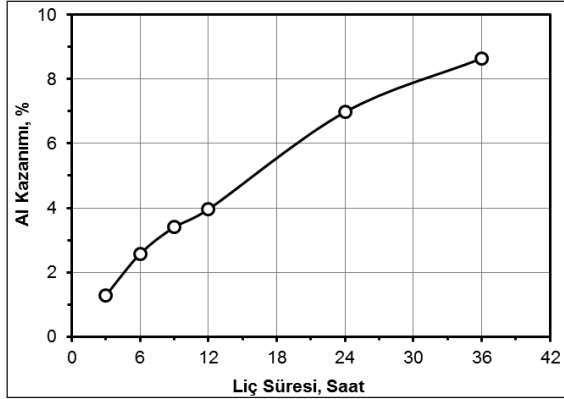
Şekil 6. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına liç sıcaklığının etkisi (Asit derişimi: 4 M, Süre: 3 sa., Çözelti/cevher: 10 l/kg, Tane boyu: -0,5 mm, Karıştırma hızı: 600 dev/dk.)

2.1.3. Liç Süresi Etkisi

Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımı üzerine liç süresinin etkisi incelenmiştir. Bunun için 4 M asit derişiminde, 108 °C liç sıcaklığında 3 saatten 36 saate kadar farklı sürelerde liç işlemi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 7 incelendiğinde, artan liç süresiyle birlikte Al kazanımının orantılı olarak arttığı, bununla birlikte 24 saatlik liç süresinden sonra Al kazanım artış hızında göreceli bir azalmanın olduğu görülmektedir. Örneğin 12 ve 24 saatlik

liç işlemi sonunda Al kazanımı sırasıyla %4 ve %7 iken (artış oranı %75), 36 saat liç işlemiyle Al kazanımı %8,5 civarındadır (24 saate göre yaklaşık %21 artış sağlanmıştır). Her ne kadar 36 saat liç sonucunda daha yüksek Al kazanımı sağlanmışsa da, laboratuvar çalışmalarında daha kontrol edilebilir olması sebebiyle 24 saat liç süresi sonraki çalışmalarda sabit liç süresi olarak alınmıştır.

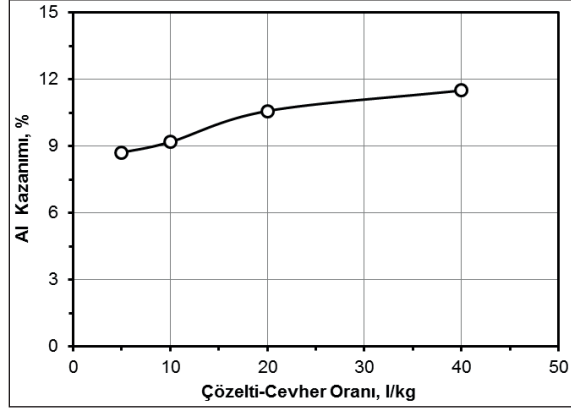


Şekil 7. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına liç süresinin etkisi (Asit derişimi: 4 M, Sıcaklık: 108 °C, Çözelti/cevher: 10 l/kg, Tane boyu: -0,5 mm, Karıştırma hızı: 600 dev/dk.)

2.1.4. Çözelti/Cevher Oranı Etkisi

Birim miktar cevher için kaç kat çözelti kullanılması gerektiğini belirlemek üzere farklı çözelti/cevher oranlarında liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için 4 M asit derişiminde, 108 °C liç sıcaklığında, 24 saat liç süresinde 5 ile 40 l/kg aralığındaki değişik çözelti/cevher oranlarında liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 8, alüminyum kazanımı üzerine çözelti/cevher oranı değişimini göstermektedir.

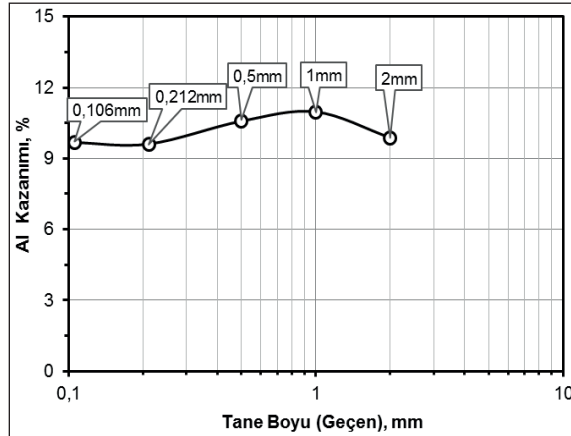
Birim miktar cevher için kullanılan çözelti miktarı yani çözelti/cevher oranı arttıkça liç veriminin ya da çözünen miktarının artması beklenir. Şekil 8'de, çözelti/cevher değeri arttıkça liç veriminde az da olsa bir artış gözlenmektedir. Çözelti/cevher oranı 40 l/kg olduğu durumda birim cevher için çözelti sarfiyatının çok fazla olmasından dolayı çözelti/cevher oranı 20 l/kg olarak seçilmiştir.



Şekil 8. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına çözelti/cevher oranının etkisi (Asit derişimi: 4 M, Sıcaklık: 108 °C, Süre: 24 sa., Tane boyu: -0,5 mm, Karıştırma hızı: 600 dev/dk.)

2.1.5. Tane Boyu Etkisi

Liç işleminde kullanılacak cevherin ideal tane boyunu belirlemek üzere 5 farklı tane boyunda liç denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için -0,106 mm'den -2 mm'ye kadar beş farklı tane boyuna sahip cevherlerle liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 9, pirofillit cevherinden alüminyum kazanımı üzerine tane boyunun etkisini göstermektedir.



Şekil 9. Pirofillit cevherinden alüminyum kazanımına tane boyunun etkisi (Asit derişimi: 4 M, Sıcaklık: 108 °C, Süre: 24 sa., Çözelti/Cevher: 20 l/kg, Karıştırma hızı: 600 dev/dk.)

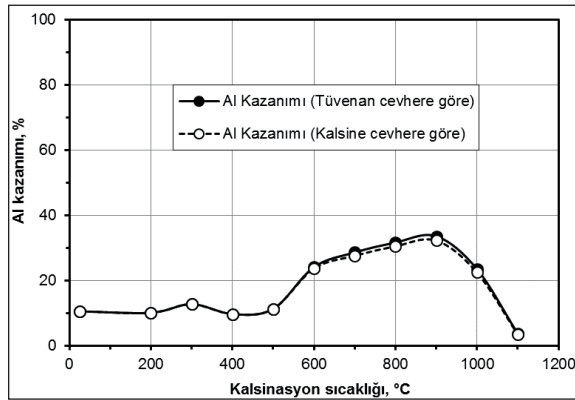
Tane boyunun küçülmesi çözünme hızını artırmasına rağmen tane boyu küçüldükçe yüzey alanı artar dolayısıyla birim yüzey alanına etkiyen çözücü miktarı azalmasından dolayı çözünürlüğü azalır. Şekil 9'a bakıldığında ise alüminyum

kazanımı birbirine yakın değerlerde olup, -0,106 mm tane iriliğindeki cevher için Al kazanımı %9,67 iken -2 mm için bu değer %9,29'a düşmüştür. Liç verimi ve optimum tane boyutu dikkate alındığında -0,5 mm tane boyu seçilmiş olup daha sonraki çalışmalarda bu değer sabit olarak alınmıştır.

Bu çalışmalar sonucunda göreceli olarak en yüksek alüminyum kazanımının elde edildiği ideal sayılabilecek ön liç parametreleri; HCl derişimi 4 M, liç sıcaklığı 108 °C, liç süresi 24 sa., çözelti/cevher oranı 20 l/kg, tane boyu -0,5 mm, karıştırma hızı 600 dev/dk. olarak belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada, belirlenmiş olan bu liç koşullarında termal ve mekanik aktive edilmiş cevherin, liç çalışmaları yapılmıştır.

2.2. Kalsine Cevherin Liçi

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş cevherin liç sonuçları Şekil 10'da verilmiştir. Ayrıca, kalsinasyon sırasında kütle kaybına yol açan bileşenin su olduğu varsayılırsa, geriye kalan kütle içerisindeki Al_2O_3 miktarı göreceli olarak artacaktır. Bu nedenle, Şekil 10'da Al kazanımı kalsine cevherin Al_2O_3 tenörüne göre de verilmiştir.

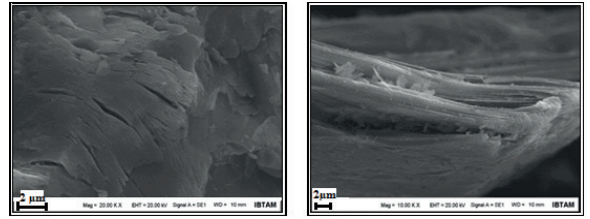


Şekil 10. Kalsinasyon sıcaklığının alüminyum kazanımına etkisi (Liç koşulları: 4 M HCl, 108 °C, 24 sa., Çözelti/cevher oranı 20 l/kg, -0,5 mm ve 600 dev/dk.)

Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla alüminyum kazanımı 900 °C'ye kadar artmakta daha sonra keskin bir düşüş sergilemektedir. Bu durum cevherde karakteristik olarak 500-900 °C aralığında olduğu bilinen dehidroksilasyondan kaynaklanmaktadır (Uysal, 2018). Kalsinasyon sıcaklığının dehidroksilasyon sıcaklığından

bir miktar bile yüksek olması durumunda, amorflaşmış ve böylece aktifleşmiş olan mineral yüksek sıcaklığın etkisiyle yeniden kristallenmekte ve artık asitte çözünmez hale gelmektedir.

Termal aktifleştirilmiş cevherden en yüksek alüminyum kazanımı %33,63 (900 °C) olarak bulunmuştur. Alüminyum kazanımının düşük olmasının sebebinin mineral tabakalarının yeterince açılmamış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim 800 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş bir pirofillit taneciğine ait SEM fotoğrafının bu görüşü desteklediği görülmektedir (Şekil 11).



Şekil 11. 800 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş pirofillit tanesinin SEM görüntüsü (Uysal, 2018)

2.3. Aşırı Öğütülmüş Cevherin Liçi

Farklı sürelerde aşırı öğütmeye elde edilen ürünler tüvenan cevherin liç çalışmalarında belirlenen koşullarda liç edilmiştir. Öğütme süresi, değirmen hızı ve bilye-cevher oranına bağlı olarak alüminyum kazanımı Çizelge 3'de amorflaşma derecesi sonuçları ise Çizelge 4'de verilmiştir.

Tüm öğütme sürelerinde ve bilye-cevher oranlarında liç yapmak yerine, XRD desenlerinde özellikle pirofillit ve kaolinit minerallerinin en fazla, ancak kuvarsın en az amorflaştığı öğütme koşullarındaki örneklerin liç işlemine öncelik verilmiştir. Bunun için pirofillitin, kaolinitin ve kuvarsın 300-400-500 dev/dk. değirmen hızında B:C= 5-10-20 oranlarında ve 10-60 dk. öğütme süresiyle XRD amorflaşma derecesi değişimi belirlenmiştir. Ancak sadece alüminyum kazanımının en yüksek olduğu 500 dev/dk. değirmen hızındaki amorflaşma derecesi sonuçları verilmiştir (Çizelge 4).

Çizelge 3. Farklı öğütme koşullarındaki değişimin alüminyum kazanımı üzerine etkisi (Liç koşulları: 4 M HCl, 108 °C, 24 sa., Çözelti/cevher oranı 20 l/kg ve 600 dev/dk.)

Değirmen Hızı, dev/dk.	B:C	Alüminyum kazanımı (%)*					
		10 dk.	20 dk.	30 dk.	40 dk.	50 dk.	60 dk.
300	10			41,41	42,84		
	20			51,06	51,31	58,46	40,12
400	5					46,55	53,36
	10			55,65	60,42	73,09	67,11
500	20	58,74	60,75	65,28			
	5			58,64			
	10	50,19	65,40				
	20	69,29	86,53				

*Alüminyum kazanımı öğütülmemiş cevher için %10,57'dir.

Çizelge 4. Öğütülmüş cevherdeki kaolinit (K), pirofillit (P) ve kuvars (Q) minerallerinin amorflaşma dereceleri

Değirmen Hızı dev/dk.	B:C	Mineral*	Amorflaşma Derecesi **, %					
			10 dk.	20 dk.	30 dk.	40 dk.	50 dk.	60 dk.
500	5	K	-	-	57,89	81,80	83,11	66,10
		P	-	-	85,14	83,63	91,77	96,38
		Q	-	-	9,17	12,10	8,01	9,66
	10	K	56,28	96,12	86,13	95,40	99,57	98,80
		P	52,90	95,51	93,30	99,25	95,22	96,68
		Q	-	15,55	15,43	18,40	33,72	36,26
	20	K	84,43	92,16	91,69	95,50	99,93	86,23
		P	93,88	95,49	97,11	98,67	96,30	98,54
		Q	20,40	30,60	42,91	55,18	54,80	57,17

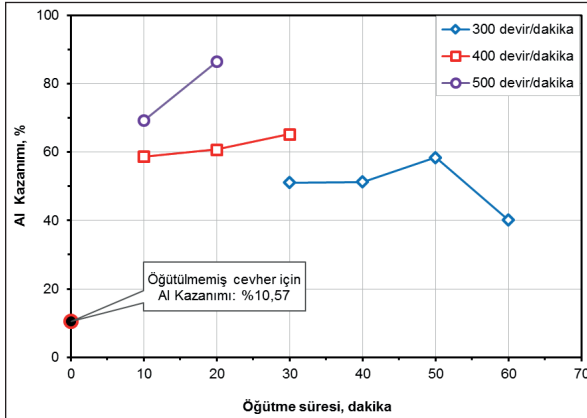
*K: Kaolinit/Dikit, P: Pirofillit, Q: Kuvars

**Amorfluk Derecesi = $100 - [(U_x I_x / I_o U_x) \cdot 100]$

I_o öğütülmemiş cevher için difraksiyon pikinin alanı, I_x öğütülmüş cevher için difraksiyon pikinin alanı, U_o öğütülmemiş cevher için difraksiyon pikinin zemin değeri, U_x öğütülmüş cevher için difraksiyon pikinin zemin değeri.

Çizelge 3'deki sonuçlara göre öğütülmemiş tüvenan cevherden alüminyum kazanımı %10,57 iken 500 dev/dk., B:C= 20 iken 20 dakika öğütülmüş cevherden alüminyum kazanımı %86,53 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre öğütülmemiş ve öğütülmüş cevher aynı koşullarda liç edildiğinde öğütülmüş cevherle yaklaşık 8 kata kadar daha fazla alüminyum kazanımı elde edilebildiği görülmüştür. Tüm öğütme koşulları karşılaştırıldığında, değirmen hızı ve B:C arttıkça, yani öğütme şiddetlendikçe, yüksek alüminyum kazanım değerlerine daha kısa sürelerde erişilmektedir. Bu durum, cevherin öğütme yoluyla yani mekanik olarak aktifleştiğinin bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir.

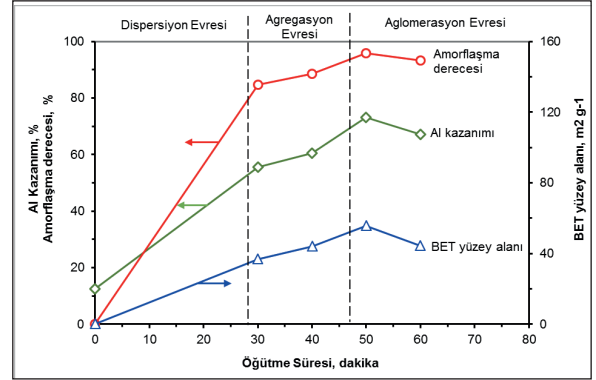
Şekil 12'de 300, 400 ve 500 dev/dk. değirmen hızında öğütme süresinin Al kazanımı üzerine etkisi verilmiştir. Şekil 12'ye göre öğütme süresi arttıkça alüminyum kazanım değeride artmaktadır. Ayrıca 500 dev/dk. değirmen hızında daha kısa sürelerde daha yüksek alüminyum kazanım değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Sonuç olarak aşırı öğütmenin alüminyum kazanımında çok olumlu bir etki oluşturduğu belirlenmiştir.



Şekil 12. 300, 400 ve 500 dev/dk. değirmen hızında öğütme süresinin Al kazanımı üzerine etkisi (B:C= 20)

Şekil 13'de öğütme süresinin yüzey alanı, amorflaşma derecesi ve alüminyum kazanımına etkisi birlikte verilmiştir. Öğütme süresiyle amorflaşma derecesi, alüminyum kazanımı ve özgül yüzey alanı değişimi birlikte incelendiğinde dispersiyon ve agregasyon evresinde öğütme süresi arttıkça amorflaşma derecesi, özgül yüzey alanı ve alüminyum kazanım değeri artmaktadır.

Aglomerasyon evresinde ise öğütme süresi arttıkça yüzey alanı, amorflaşma derecesi ve alüminyum kazanım değeri azalmaktadır. Bu durumun nedeni aşırı öğütmeye bağlı olarak güçlü aglomerat oluşumu ve Al-O-Si bağlarının oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 13. Öğütme süresinin yüzey alanına, amorflaşma derecesine ve alüminyum kazanımına etkisi (Öğütme koşulları: 400 dev/dk., B:C= 10)

Buna benzer olarak Temuujin vd., (2003) poroz bir malzeme olarak silika üretimi amacıyla pirofillitin mekanik aktivasyonunu takiben asitlerde liçi hakkında bir çalışma gerçekleştirmiştir. 4 M HCl ile 80 °C'de 2 saat liç işlemiyle 6 saat öğütmeye kadar alümina kazanımı artarken bu süreden sonra azalmaktadır. Bu azalmanın sebebi öğütme boyunca hem güçlü aglomerat oluşumu hem de Al-O-Si bağlarının oluşumundan kaynaklandığı belirtilmiştir.

SONUÇLAR

Pirofillit cevherinin kesikli liçi çalışmalarında, çözeltideki en yüksek Al kazanımı dikkate alındığında belirlenen uygun liç koşulları; HCl derişimi 4 M, liç sıcaklığı 108 °C, liç süresi 24 sa., çözelti/cevher oranı 20 l/kg, tane boyu -0,5 mm, karıştırma hızı 600 dev/dk. olarak saptanmıştır.

Tüvenan, kalsine ve aşırı öğütülmüş cevherin liçi sonucu maksimum alüminyum kazanım değerleri sırasıyla %10,57, %33,63 ve %86,53 olarak bulunmuştur.

Alüminyum kazanımı, 500-900 °C arasında oluşan dehidroksilasyondan dolayı artmakta,

900 °C'den sonraki sıcaklıklarda minerallerde çözünmeye dirençli yeni mineralojik yapıların ortaya çıkmasına bağlı olarak aniden düştüğü belirlenmiştir. Bununla birlikte, 20 dakika kadar kısa bir süre aşırı öğütmeyle pirofillit, kaolinit ve muskovitin neredeyse tamamıyla kuvarsin ise oldukça düşük oranda amorflaşması sonucu mekanik aktifleşmenin sağlandığı bulunmuştur.

TEŞEKKÜR

Yazarlar çalışmaya verdiği finansal destekten dolayı TÜBİTAK'a (Proje No: 214M432) teşekkür eder.

KAYNAKLAR

Al-Zahrani, A.A., Abdul-Majid, M.H., 2009. Extraction of Alumina from Local Clays by Hydrochloric Acid Process. *Journal of King Abdulaziz University: Engineering Sciences*, 20(2), 29-41.

Bazin, C., K. El-Ouassiti, V. Ouellet., 2007. Sequential Leaching for the Recovery of Alumina from a Canadian Clay. *Hydrometallurgy* 88, 196–201.

Barry T. S., Uysal T., Erdemoğlu M., Birinci M., 2019. Thermal and Mechanical Activation in Acid Leaching Processes of Non-bauxite Ores available for Alumina Production-A Review, *Mining, Metallurgy&Exploration*, <https://doi.org/10.1007/s42461-018-0025-7>.

Bengtson, K.B., 1979. A Technological Comparison of Six Processes for the Production of Reduction Grade Alumina from Non-bauxitic Raw Materials. In: Peterson, W.S. (Ed.), *Light Metals*, Wiley-VCH, pp. 217–312.

Bozkaya, Ö., Yalçın H., Başıbüyük, Z., Bozkaya, G., 2007. Metamorphic-Hosted Pyrophyllite and Dickite Occurrences from the Hydrous Al-Silicate Deposits of the Malatya-Pütürge Region, Central Eastern Anatolia, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 55, 423–442.

Cohen, J., Mercier, H., 1976. Recovery of Alumina from Non-bauxite Aluminum-bearing Raw Materials, *Société Aluminium Pechiney, Light Metals*, Wiley-VCH.

Daniels A. L., Muzenda E., 2012. Recovery of Aluminium Oxide from Flint Clay through H₂SO₄ Leaching. *Proceedings of the World Congress on Engineering*,

WCE 2012, July 4 - 6, London, U.K.

Erdemoğlu, M., 2009. Carbothermic Reduction of Mechanically Activated Celestite. *International Journal of Mineral Processing*, 92, 144-152.

Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal T., Porgalı E., 2018. Acid Leaching Performance of Mechanically Activated Pyrophyllite Ore for Al₂O₃ Extraction. *Journal of Materials Science*, 53:13801–13812.

Flint E. P., Clarke W. F., Newman E. S., Leo Shartsis. D. L., 1946. Bishop and Lansing S. Wells, Extraction of Alumina from Clays and High Silica Bauxites. *Journal of Research of The National Bureau of Standards*, Volume 36.

Habashi, F., 1999. *Textbook of Hydrometallurgy* (İkinci baskı). Quebec, Kanada: Metallurgie Extractive Quebec.

Habashi, F., 1997. *Handbook of Extractive Metallurgy*, Volume 2. Heidelberg, Germany: Wiley-VCH.

Özdemir, M., Çetişli, H., 2005. Extraction Kinetics of Alunite in Sulphuric Acid and Hydrochloric Acid. *Hydrometallurgy*, 76, 217-224.

Sawyer, D.L., Turner, T.L., Hunter, D.B., 1983. Alumina Mini-Plant Operation-Overall Mass Balance for Clay HCl Acid Leaching. U.S. Bureau of Mines. Report No 8759, 29 pp.

Temuujin, J., Okada, K., Jadambaa, T.S., MacKenzie, K.J.D., Amarsanaa, J., 2003. Effect of Grinding on the Leaching Behaviour of Pyrophyllite. *Journal of European Ceramic Society*, 23(8), 1277-1282.

Uysal T., Mutlu H.S., Erdemoğlu M., 2016. Effects of Mechanical Activation of Colemanite (Ca₂B₆O₁₁·5H₂O) on its Thermal Transformations. *International Journal of Mineral Processing* 151, 51-58.

Uysal, T., 2018. Asit Liç Yöntemi ile Pirofillit Cevherinden Alümina Üretiminde Aktifleştirme Koşullarının Araştırılması, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi.

Warris C.J., McCormick, P. G., 1997. Mechanochemical Processing of Refractory Pyrite. *Minerals Engineering*, 10, 1119-1125.

World Aluminium, <http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production>. Son Erişim Tarihi: 11 Aralık 2018.

Yao, Z.T., Xia, M.S., Sarker, P.K., Chen, T., 2014. A Review of the Alumina Recovery from Coal Fly Ash, with a Focus in China. *Fuel*, 120, 74-85.



Orijinal Araştırma / Original Research

MADEN İŞYERLERİNDE FAALİYET DURDURMA NEDENLERİNİN HİYERARŞİK LOGLINEER ANALİZ İLE İNCELENMESİ- ESKİŞEHİR İLİ ÖRNEĞİ

INVESTIGATION OF THE ACTIVITY STOPPING REASONS IN MINING ENTERPRISES USING HIERARCHICAL LOGLINEAR ANALYSIS- THE SAMPLE OF ESKISEHIR PROVINCE

Seyhan Önder^{a,*}

^a Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 7 Kasım / November 2018

Kabul Tarihi / Accepted : 18 Şubat / February 2019

Anahtar Sözcükler:

Faaliyet durdurma,
İş sağlığı ve güvenliği,
Maden Kanunu,
Hiyerarşik loglineer analiz.

ÖZ

Maden işyerleri, yasal bazı gereksinimleri karşılamadığı durumlarda, faaliyet durdurma kararı ile karşılaşmaktadırlar. Faaliyet durdurma kararı alınmasında etkili olan nedenler, maden gruplarına göre farklılık göstermektedir. Bu çalışmada, Eskişehir ilinde faaliyet gösteren maden işyerlerinin maden gruplarına göre dağılımları ve faaliyet durdurma nedenleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Çalışma kapsamında; 2014 - 2017 yılları arasında faaliyette bulunan maden işletmelerinin faaliyet durdurma nedenleri 6331 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu ve 3213 sayılı Maden Kanununa göre değerlendirilmiştir. Maden işletmelerinin faaliyet durdurma nedenlerinin %78'inin iş sağlığı ve güvenliği ile ilgili yasal düzenlemelere uyulmamasından kaynaklandığı belirlenmiş ve çözüm önerileri sunulmuştur. Ayrıca, faaliyet durdurma nedenleri ve maden grupları arasındaki etkileşimler hiyerarşik loglineer analiz yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

ABSTRACT

Keywords:

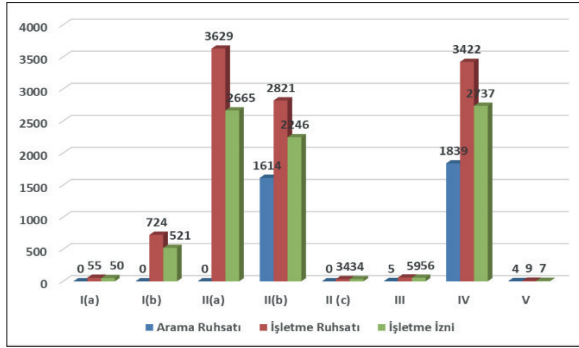
Activity stopping,
Occupational health and safety,
Mining Law,
Hierarchical loglinear analysis.

In case the mine enterprises do not meet some legal requirements, they face a decision to stop the activity. The reasons that are effective in the decision to stop the activity vary according to the mine groups. In this study, the distribution according to the mining groups of mining enterprises operating in Eskişehir province, employee employment and the reasons of activity stopping were examined. Within the scope of this study, distribution of mining enterprises operating in Eskişehir between 2014 - 2017 according to mining groups, the employee employment and reasons for stopping of operations were evaluated according to the Law on Occupational Health and Safety No. 6331 and the Mining Law No: 3213. It was determined that 78% of the reasons of activity stopping were caused by the failure to comply with legal regulations on occupational health and safety and the solution proposal was presented. In addition, the interactions between the reasons for stopping activity and mining groups were examined by using hierarchical loglinear analysis.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: sonder@ogu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-0396-9995>

GİRİŞ

3213 sayılı Maden Kanununa göre madenler 6 gruba ayrılmış ve ruhsatlandırma işlemleri bu gruplara göre yapılmaktadır (Resmi Gazete, 1985). Türkiye genelindeki madenlerin 23.05.2018 tarihi itibarıyla, maden gruplarına göre arama ruhsatı, işletme ruhsatı, işletme izni dağılımları Şekil 1'de verilmiştir (MİGEM, 2018).



Şekil 1. Türkiye geneli ruhsat dağılımları

Şekil 1 incelediğinde, arama ruhsatlarının %46,60'sının II(b), %53,12'sinin IV grup madenlere verildiği görülmektedir. 10753 işletme ruhsatının olduğu Türkiye genelinde işletme izni olanlardan IV. grup yani kaolen, bentonit, bor tuzları, manyezit, feldispat, altın, gümüş, demir vb gibi madenlerin çoğunlukta olduğu (2737 adet), bunu II(a) grubu olarak adlandırılan ve kalsit, dolomit, kalker, granit, andezit, bazalt gibi kayalardan agrega, hazır beton ve asfalt yapılarak kullanılan kayaların oluşturduğu grubun (2665 adet) takip ettiği görülmektedir. Ayrıca, II(b) grubunun da, yani mermer, traverten, granit, andezit, bazalt gibi blok olarak üretilen taşlar ile dekoratif amaçla kullanılan doğal taşların çoğunlukta olduğu (2246 adet) söylenebilir.

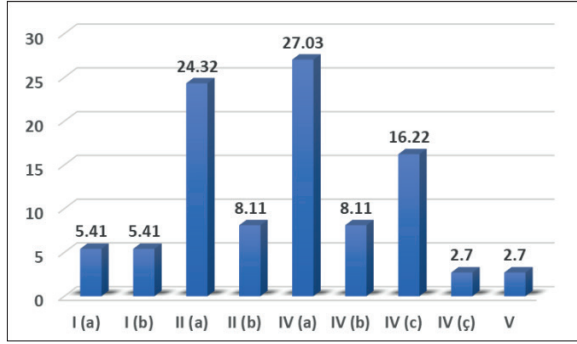
Eskişehir ili jeolojik ve yapısal özellikleri nedeniyle hem metalik madenler hem de endüstriyel hammaddeler açısından oldukça önemlidir (MTA, 2009). Eskişehir'de açık işletmelerde çalışanların sayıları ve maden sektörü içindeki dağılımları Çizelge 1'de verilmiştir (SGK, 2016; Resmi Gazete, 1985).

Çizelge 1'deki dağılıma bakıldığında 7405 kişiye iş istihdamı sağlayan Eskişehir maden potansiyelinde, bor işletmeleri 2500, manyezit işletmeleri 1257, kalker işletmeleri 927 ve mermer işletmeleri 763 işçi çalıştırarak ilk sıralarda yer almaktadır.

Eskişehir'deki açık işletmelerin maden gruplarına göre yüzde dağılımları (SGK, 2016) Şekil 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. Eskişehir'de açık işletmelerde çalışan sayıları ve maden grupları

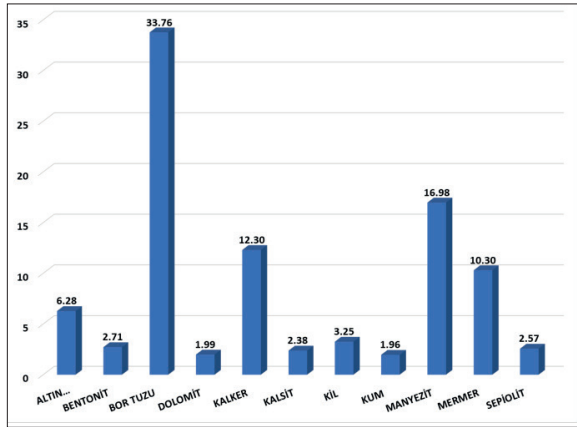
Maden adı	Çalışan sayısı	%	Maden grubu
Alçıtaşı	60	0,81	4a
Altın, gümüş	465	6,28	4c
Andezit	27	0,36	2a
Ariyet malzemesi	21	0,28	1a
Asfalt	2	0,03	4b
Bazalt	62	0,84	2a
Bentonit	201	2,71	4a
Boksit, diosporit	5	0,07	4c
Bor tuzu	2500	33,76	4a
Demir	2	0,03	4c
Doğal taş	4	0,05	2a
Dolomit	147	1,99	2a
Feldispat	15	0,20	4a
Granit	7	0,09	2b
Kalker	927	12,51	2a
Kalsit	176	2,38	2a
Kaolen	1	0,01	4a
Kayrak taşı	3	0,04	2b
Kil	241	3,25	1b
Kömür kırma eleme tesisi	2	0,03	4b
Kum	145	1,96	1a
Lisvenit	40	0,54	4c
Loglinit kili	1	0,01	4a
Lületaşı	1	0,01	5
Manyezit	1257	16,98	4a
Mermer	763	10,30	2b
Montmorillonit	4	0,05	4a
Nikel	37	0,50	4c
Seryum, neodyum	30	0,41	4c
Peridotit	5	0,07	2a
Radyolarit	2	0,03	4a
Sepiolit	190	2,57	4a
Serpantin	2	0,03	2a
Şist ocağı	12	0,16	4b
Tuğla kiremit kili	33	0,45	1b
Uranyum, toryum	15	0,20	4ç
TOPLAM	7405	100	



Şekil 2. Eskişehir'deki açık işletmelerin maden gruplarına göre dağılımı

Şekil 2 incelendiğinde, Eskişehir'de faaliyet gösteren işletmelerin ilk 3 sırada %27,03'sinin IV(a), %24,32'sinin II(a) ve %16,22'sinin IV(c) grubundaki madenleri ürettikleri görülmektedir.

Şekil 3'de, Eskişehir'de üretim yöntemi açık işletme olan ve çalışan istihdam etme oranı %1'den fazla olan madenlere göre çalışan yüzdeleri verilmiştir (SGK, 2016).



Şekil 3. Eskişehir'de en fazla çalışan istihdam eden madenlerin dağılımı

Eskişehir'deki madenlerde istihdam edilen çalışanların en fazla bor (%33,76), manyezit (%16,98), kalker (%12,30) ve mermer (%10,30) işletmelerinde çalışmakta olduğu görülmektedir. Bunları altın ve gümüş (%6,28), kil (%3,25), bentonit (%2,71), sepiolit (%2,57) ve kalsit (%2,38) işletmeleri takip etmektedir.

Ayrıca, Eskişehir'de hem açık işletme hem de yeraltı işletmesi bulunan ve IV. grupta yer alan 3

maden işletmesi bulunmaktadır. Madenlere göre çalışan sayıları ve yüzde dağılımları Çizelge 2'de verilmiştir (SGK, 2016).

Çizelge 2. Açık ve yeraltı işletmesi olan madenlerin çalışan dağılımları

Maden adı	Çalışan sayısı	%
Kömür	1202	69,28
Krom	532	30,14
Mangan	10	0,58

Çizelge 2'deki veriler incelendiğinde, kömür madenlerinde toplam 1202 işçi çalıştığı, iki üretim yöntemini de kullanan madenler arasında kömür madenciliğinin %69,28 istihdam oranı ile ilk sırada yer aldığı görülmektedir. Krom madenlerinde toplam da 532 işçi çalıştığı ve krom madenciliğinin %30,14 istihdam oranı ile ikinci sırada yer aldığı anlaşılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, İşyerlerinde İşin Durdurulmasına Dair Yönetmelikte yer alan (Resmi Gazete, 2013) "İşyerindeki bina ve eklentilerde, çalışma yöntem ve şekillerinde veya iş ekipmanlarında çalışanlar için hayati tehlike oluşturan bir husus tespit edildiğinde; bu tehlike giderilinceye kadar, hayati tehlikenin niteliği ve bu tehlikeden doğabilecek riskin etkileyebileceği alan ile çalışanlar dikkate alınarak, işyerinin bir bölümünde veya tamamında iş durdurulur." maddesine istinaden değerlendirilmeler yapılmıştır. İncelemeye konu edilen veriler MTA Genel Müdürlüğü, Sosyal Güvenlik Kurumu Eskişehir İl Müdürlüğü ve Eskişehir Valiliği Doğal Kaynaklar, Ruhsat ve Kültür Varlıkları Müdürlüğünden elde edilmiştir.

1. FAALİYET DURDURMA NEDENLERİ

Maden işletmelerinde hem 3213 sayılı Maden Kanunu hem de 6331 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanununa göre denetimler yapılmaktadır. Bu denetimler Eskişehir Valiliği Yatırım İzleme ve Koordinasyon Başkanlığı (YİKOB) tarafından gerçekleştirilmektedir. Bahsi geçen denetimlerde; genel iş durdurma nedeni olarak göz önünde bulundurulmuş maddeler aşağıda verilmektedir (YİKOB, 2017).

1. Yeterli ilk yardım donanımının sağlanmamış olması ve en az altı ayda bir defa olmak üzere düzenli olarak gerekli tatbikatların yapılmaması,
2. Sağlık ve güvenlik dokümanı hazırlanmaması ve güncellenmesinin yapılmaması,
3. İş kazası ve meslek hastalıklarının kayıt ve bildirimini yapılmaması,
4. Ruhsatsız kaçak madenlerin çalıştırılması,
5. İş sağlığı ve güvenliği açısından, mevzuatın öngördüğü esaslara uyulmaması, iş sağlığı ve güvenliği kurulları oluşturulmaması, iş güvenliği uzmanının olmaması ya da uygun nitelikte uzmanın olmaması,
6. Patlama ve yangın çıkmasını ve bunların olumsuz etkilerini önlemek için, patlayıcı ve sağlığa zararlı ortam havasının oluşmasını önlemek, patlayıcı ortamın oluşmasının önlenmesi mümkün olmuyorsa tutuşmasını önlemek, patlama ve yangın başlangıcını tespit etmek, yayılmasını önlemek ve mücadele için işe uygun tedbirler alınmaması,
7. Tehlike esnasında çalışanların çalışma yerlerini en kısa sürede ve emniyetli bir şekilde terk edebilmeleri için uygun kaçış ve kurtarma ekipmanlarının olmaması ya da kullanıma hazır olmaması,
8. İhtiyaç halinde yardım, kaçış ve kurtarma işlemlerinin derhal uygulamaya konulabilmesi için gerekli uyarı ve diğer iletişim sistemlerini hazır olmaması,
9. Çalışanların iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerinin usul ve esasları hakkındaki yönetmeliğinin özellikleri 5, 6, 7 ve 8 inci maddelerinin uygulanmaması,
10. Çalışanların buldukları ortamda maruz kaldıkları sağlık ve güvenlik risklerine uygun olarak, sağlık gözetimine tabi tutulmamaları,
11. Çalışanların işe girişlerinde ve işin devamında periyodik olarak sağlık gözetimlerinin yapılmaması,
12. Yeraltı işletmelerinde üretime başlamadan önce uygun bir havalandırma sisteminin kurulmamış olması ya da havalandırmanın sürekliliğini ve kararlılığını sağlayacak tedbirlerin alınmaması,
13. Ana vantilatörlerin bağımsız iki ayrı enerji kaynağına bağlanmaması,
14. Havalandırma sistemlerinin devre dışı kalmaları için otomatik alarm sistemi bulunmaması,
15. Kalker, mermer, alçıtaşı tozları grubunda çalışmalarda cebri havalandırmanın olmaması ya da arızalı olması,
16. Havalandırma ile ilgili değerlerin düzenli olarak ölçülmemesi ve ölçüm sonuçlarının kaydedilmemesi,
17. Havalandırma sisteminin ayrıntılarını içeren havalandırma planının, periyodik güncellemelerin olmaması ve işyerinde hazır bulundurulmaması,
18. Ocaktaki atmosferik koşullarda %19'dan az O₂, %2'den çok CH₄, %0.5'den çok CO₂, 50 ppm'den çok CO, 20 ppm'den çok H₂S olması ve gerekli yerlerde bu ölçümlerin yapılmaması ve kayıt altına alınmaması,
19. Ocağın çeşitli kısımlarında, sıcaklık ve nem değerlerinin periyodik olarak ölçülmemesi ve kayıt altına alınmaması.
20. Terk edilen veya yeterince havalandırılmayan yerlerin, çalışanların girmesini önleyecek şekilde kapatılmadan ve uyarı işareti konulmadan bırakılması,
21. Yeryüzünde hava giriş kuyusuna 80 metreden daha yakına eleme ve ayıklama tesisinin kurulması,
22. Grizulu ocaklarda, havalandırma ile ilgili parametrelerin her vardiyada ölçülmemesi, metan ölçümlerinin bu ölçümlerle birlikte yapılmaması,
23. Tali havalandırmada kısa devreyi önleyecek tedbirlerin alınmaması,
24. Metanın ortamda sık sık değiştiği durumlarda, ses ve ışıkla uyarı yapan metan detektörü bulundurulmaması veya merkezi bir istasyondan izlenebilecek otomatik kontrol sistemi kurulmaması,
25. Tahkimatın planlara ve yazılı talimatlara (yönerge) uygun olarak yapılmamış olması ve bu talimatların sorumlu kişilerin rapor defterinde bulundurulmaması,
26. Tavanlarda ve yanlardaki boşluklarda ve bir daha kullanılmayacak olan yollarda dolgu ile ilgili gerekli tedbirlerin alınmaması,

27. Lokomotiflerin önünde beyaz veya sarı, son vagonun arkasında kırmızı bir işaret lambasının olmaması,
28. Konveyörlerin özellikle baş ve kuyruk tamburları gibi tehlikeli kısımlarının, uygun bir koruyucu ile kapatılmaması,
29. Halatların uygun testlerinin yapılmaması olması ve her kullanım öncesinde kontrol edilip bakımlarının yapılmaması,
30. Kömür ve kükürt ocaklarında kullanılması mecburi olan dizel lokomotiflerde egzoz gazlarının tehlikesine karşı uygun sistemlerin kullanılmaması,
31. Çalışanların gidecekleri yerleri kolayca bulabilecekleri şekilde yolların işaretlenmemesi,
32. Elle veya bir mekanik araçla taşıma yapıldığı takdirde, yaya yolları, galeri tabanından en az 180 cm yükseklikte ve araçlarla galerinin yan duvarlarından birisi arasında en az 60 cm kalacak şekilde mesafe bırakılmaması,
33. Koşum düzeninin, altı ayda en az bir kez, aşınma, pas ve çatlak yönünden muayene edilmemesi ve sonuçlarının rapor defterine yazılmaması,
34. Daimi nezaretçi bulundurulmaması, maden defterlerin tam olarak doldurulmaması ya da gerçek dışı beyanlarla doldurulması,
35. Taş tozu ve benzeri maddelerle tozun yanma özelliğini yok edecek veya su ve benzeri maddelerde tozu bağlayarak uzaklaştırılmasını sağlayacak tedbirlerin eksikliği ya da olmaması,
36. Zincirleme toz patlamalarına neden olabilecek yanıcı toz ve/veya grizu patlamalarının yayılmasını önleyecek patlama barajlarının yapılmaması,
37. Üretim, yükleme, taşıma, aktarma ve boşaltma yapılan yerlerde tozun havaya yayılmasını önlemek amacıyla pülverize su fisketeleri gibi gerekli tedbirlerin eksikliği ya da olmaması,
38. Patlayıcı maddelerin depolanması, taşınması ve kullanılmasının, sadece bu konuda yetkili ve ehil kişiler (ateşleyici) tarafından yapılmaması,
39. Patlayıcı madde dağıtımlarının deponun çıkışındaki özel bir cepten yapılmaması ve bu bölgede statik elektrik boşalmasına karşı gerekli önlemlerin alınmaması,
40. Depolarda, patlayıcı madde ve bu maddelerin tüketim kaydının eksik tutulması ya da tutulmaması,
41. Patlayıcı maddelerin taşınması ve depolanması ile ilgili bir yönerge hazırlanmaması,
42. Yeraltı çalışmalarını tam olarak gösterecek ölçekli bir yeraltı çalışma planı hazırlanmaması ya da ayda bir güncellenmemesi,
43. Yeraltı çalışmalarında, çalışanların kolayca ulaşabileceği, birbirinden bağımsız ve güvenli yapıda en az iki ayrı yoldan yerüstü bağlantısının olmaması ya da uygun yapıda olmaması,
44. Kendiliğinden yanmanın önlenmesi veya erken fark edilmesi için gerekli tedbirlerin alınmaması,
45. İşyerlerinin uygun yangın söndürme ekipmanları, gereken hallerde yangın detektörleri ve alarm sistemleri ile donatılmaması,
46. Yangından korunma ile ilgili detayları içeren yangından korunma planının çalışılan yerlerde bulundurulmaması,
47. Kendiliğinden yanmaya elverişli madenlerde, bekleme barajları dâhil olmak üzere gerekli tedbirlerin alınmaması, bu barajların hazırlanacak olan planlarda gösterilmemesi,
48. Her ocakta arama, kurtarma ve tahliye ile görevli destek elemanlarının yararlanması için belli başlı kapıları, barajları, hava köprülerini, hava akımını ayarlayan düzeni ve telefon istasyonları gibi ihtiyaç duyulacak hususların yerlerini gösteren bir planın olmaması,
49. Arama, kurtarma ve tahliye konusunda yeterli sayıda destek elemanı görevlendirilmemesi, eğitimlerinin olmaması ve kurtarma istasyonlarının eksik olması ya da hiç olmaması,
50. İlk yardım ekipmanlarının çalışma şartlarının gerektirdiği her yerde bulundurulmaması, yapılan işin özelliğine uygun olmaması, uygun bir şekilde işaretlenmemesi ve kolay ulaşılabilir yerlerde bulundurulmaması,
51. İşyerinin büyüklüğü, yapılan işin niteliği ve kaza riskine göre işyerinde bir ya da daha fazla ilk yardım odasının olmaması, kaza halinde yapılacak işleri belirten ilk yardım talimatının kolay görülebilecek şekilde asılmaması,

52. Kazı yüzeyleri ve şevlerin eğim ve yüksekliğinin, zeminin yapısına, sağlamlığına ve uygulanan çalışma yöntemlerine uygun olmaması,

53. Kazı yüzeylerinde ve şevlerde, toprak ve kaya düşmelerini önlemek için gerekli kontrollerin yapılmaması ve tedbirlerin alınmaması,

54. Döküm sahası, kademe gibi iş makinelerinin düşme tehlikesi olan yerlerde yeterli yükseklikte güvenlik bariyerlerinin yapılmaması,

55. Kazıcı ve doldurucu makinaların çalıştırıldığı veya derin lağım deliklerinin uygulandığı işyerlerinde bir yönerge hazırlanmaması,

56. Aynalardan düşmeyi engelleyici korkulukların yapılmaması,

57. Üretilen madenin sevk fişi ile sevkiyatının yapılmaması,

58. Patlayıcı maddelere ilişkin yönerge, açık işletmelere ilişkin yönerge, nakliyat yönergesi, tahkimat yönergesi ve havalandırma yönergesi gibi iç yönergelerin hazırlanmaması.

1.1. Eskişehir İlindeki Madenlerin Faaliyet Durdurma Nedenlerinin Değerlendirmesi

Madenlerin genel durdurma nedenleri dikkate alınarak, Eskişehir bölgesinde YİKOB tarafından 221 adet işletmede denetleme yapılmış olup, bunlardan 77 tanesinde faaliyet durdurma işlemi uygulanmıştır. Yapılan denetimlerin %34,84'ü faaliyet durdurma işlemi ile sonuçlanmaktadır ki bu oldukça yüksek bir orandır. Bu işletmelerde faaliyet durdurma kararı alınmasında etkili olan nedenler ve bu nedenler için oluşturulmuş olan kodlar aşağıda verilmiştir.

1. İşyeri iç yönergelerinin olmaması, işin yapılmasını, genel ve özel çalışma koşullarını, işçilerin uyacakları disiplin kurallarını, sağlık ve güvenlik tedbirlerini, işçi ve işverenin hak, yükümlülük ve borçlarıyla yetki ve sorumluluklarını ve benzeri konuları içeren düzenleyici kurallar bütünü olmaması ya da eksik olması (İSG1),

2. Çalışana fiilen çalışmaya başlamadan önce, çalışanın yapacağı iş ve işyerine özgü riskler ile korunma tedbirlerini içeren konularda öncelikli

olarak eğitimlerinin verilmeden çalıştırılması (İSG2),

3. İş sağlığı ve güvenliği kurulları oluşturulmaması, iş güvenliği uzmanının olmaması ya da yeterli belgeye sahip olmaması (İSG3),

4. Kalker, mermer, alçıtaşı tozları grubunda çalışmalarda cebri havalandırmanın olmaması ya da arızalı olması (İSG4),

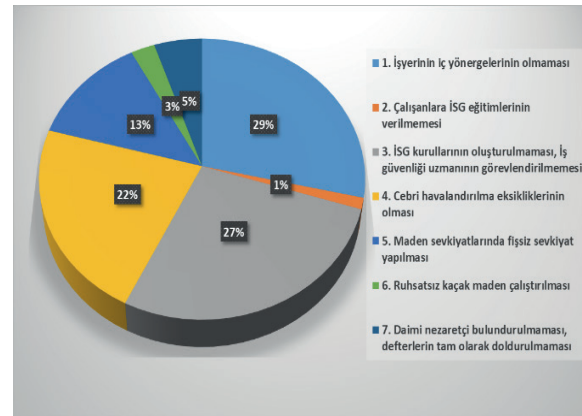
5. Maden sevkiyatlarında fişsiz sevkiyat ile kaçak maden taşımaları (MK1),

6. Ruhsatsız kaçak madenlerin çalıştırılması ya da kapalı madenlerin tekrar açılması (MK2),

7. Daimi nezaretçi bulundurulmaması, maden defterlerin tam olarak doldurulmaması ya da gerçek dışı beyanlarla doldurulması (MK3),

İSG1, İSG2, İSG3 ve İSG4 ile kodlanan nedenler, 6331 Sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu, MK1, MK2 ve MK3 ile kodlananlar ise 3213 Sayılı Maden Kanunu ile ilgilidir.

Eskişehir genelindeki açık ve yeraltı işletmelerinin 2014-2016 yılları arasında faaliyet durdurma nedenlerinin dağılımı Şekil 4'de verilmiştir (YİKOB, 2016).



Şekil 4. 2014-2016 yılları arasında faaliyet durdurma nedenlerinin dağılımı

Eskişehir maden işyerlerinin faaliyet durdurma nedenleri incelendiğinde, işyeri iç yönergelerin olmaması (%29), İSG kurullarının oluşturulmaması ve iş güvenliği uzmanının görevlendirilmemesi (%27) ve cebri havalandırma eksikliklerinin olması (%22) nedenleri ilk sıralarda yer almaktadır. 3213 sayılı Maden Kanunu'na göre incelendiğinde de

maden sevkiyatlarında fiş kullanılmaması (%13), daimi nezaretçi bulundurulmaması, maden defterlerin tam olarak doldurulmaması ya da gerçek dışı beyanlarla doldurulması (%5) ve ruhsatsız madenlerin çalıştırılması ya da kapalı madenlerin tekrar açılması (%3) olarak tespit edilmiştir.

Faaliyet durdurma nedenleri incelendiğinde, %78 oranında 6331 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanununa ihlalden ve %22 oranında da 3213 sayılı Maden Kanununa uyulmamasından kaynaklandığı belirlenmiştir.

Çizelge 3. Maden gruplarına göre faaliyeti durdurma nedenlerinin dağılımı

Maden grubu	Durdurma Nedenleri (%)						
	1	2	3	4	5	6	7
	6331 Sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu				3213 Sayılı Maden Kanunu		
I b	33,4	-	33,3	-	33,3	-	-
II a	31,5	5,3	47,4	10,5	-	5,3	-
II b	25,0	-	17,8	50,0	3,6	3,6	-
IV	29,7	-	22,2	3,7	29,6	-	14,8

Çizelge 3 değerlendirildiğinde tüm maden gruplarında iç yönergelerin olmaması, İSG kurullarının oluşturulmaması ve iş güvenliği uzmanının görevlendirilmemesi nedeni ihlallerin çoğunlukta olduğu tespit edilmiştir. İhlallerin büyük bir çoğunluğu 6331 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği kanununun uygulanmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 3213 sayılı Maden Kanununa göre de sevk fişi olmadan yapılan sevkiyatlar nedeniyle faaliyet durdurma nedeni dikkat çekmektedir. II(a) ve II(b) grubundan oluşan sektörde iş durdurma nedeninin %90'dan fazlasının 6331 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği kanununun uygulanmamasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Ayrıca, IV. Grup madenlerde de daimi nezaretçinin bulundurulmaması ve defterlerin eksik tutulması dikkat çekmektedir. Yapılan genel değerlendirmeden sonra, maden grubu ile faaliyet durdurma nedenleri arasındaki ilişkiyi araştırmak için hiyerarşik loglineer analiz ile inceleme yapılmıştır.

2. HİYERARŞİK LOGLINEER ANALİZ

Kategorik veri analizinde kullanılan logaritmik doğrusal modeller 1900'lü yıllarda geliştirilmiştir. Tıp, mühendislik ve sosyal bilimlerde çok popüler olan log-doğrusal modeller değişkenlerin kategorik olduğu durumda değişkenler arası ilişkilerin araştırılması ve modelleme amaçlı kullanılır (Acar, 2011). Khi-kare analizi ile 3 ve daha fazla değişkenin içine çapraz tablolarının analizi yapılmamaktadır. Ancak ayrı ayrı R*C tablosu biçiminde düzenlenerek analizler yapılmakta, ikili, üçlü ve çoklu etkileşimler ve birlikte değişimler analiz edilememektedir. Loglineer analiz khi-karenin uygulanabildiği, ancak yetersiz kaldığı durumlarda çok yönlü tabloların analizini modeller aracılığı ile analiz eden bir yöntemdir.

Loglineer analizde çözümlenmeler yapılırken verilerin durumuna göre, genel loglineer analiz, lojit loglineer analiz ve hiyerarşik (aşamalı) loglineer analiz üzere üç temel çözümleme yönteminden yararlanılır (Özdamar, 2004).

Çalışmada kullanılan yöntem, hiyerarşik loglineer analiz yöntemidir. Hiyerarşik loglineer analiz, ana etkilerden başlayarak sıra ile faktörler arasındaki ikili, üçlü ve çoklu etkileşimleri modele alarak optimal model oluşturmayı ve bu modele göre verilerin analizini yapmayı amaçlar.

3. DEĞERLENDİRME VE TARTIŞMA

7405 çalışana istihdam sağlayan Eskişehir maden potansiyelinde 3213 sayılı Maden Kanununa göre, ilk 3 sırada IV(a) (%27,03), II(a) (%24,32) ve IV(c) (%16,22) grubundaki madenler yer almaktadır. Çalışanların %33,76'sı bor, %16,98'i manyezit, %12,3'ü kalker ve %10,3'ü de mermer sektöründe istihdam edilmektedir. Çalışmada, hiyerarşik loglineer analiz yöntemi ile faaliyet durdurma üzerinde maden grupları ve kanun etkileşimleri incelenmiştir. Y bağımlı değişkeni faaliyet durdurma, X bağımsız değişkenleri ise kanun ve maden grupları olarak alınmıştır. Çizelge 4'de faaliyet durdurmada etkisi olan kanun ve maden gruplarının kategorizasyonu ve kodları verilmiştir.

Çizelge 4. Kanun ve maden gruplarının kategorizasyonu ve kodları

Değişken	Değişkenlerin Açıklaması	Kod Açıklaması	Frekans
Y	Faaliyet durdurma	1 = var	77
		1 = İSG1	22
		2 = İSG2	1
		3 = İSG3	21
X _{Neden}	Neden	4 = İSG4	17
		5 = MK1	10
		6 = MK2	2
		7 = MK3	4
		1 = I b	3
X _{Grup}	Maden grubu	2 = II a	19
		3 = II b	28
		4 = IV	27

Faaliyeti durdurulan işletmeler için faaliyet durdurma nedeninin hangi kanunu ihlal ettiği ve hangi maden grubunda yer aldığına göre bir kod sistemi oluşturulmuştur. Bu oluşturulan kodlar SPSS İstatistiksel Analiz Paket Programına girilerek, hiyerarşik loglineer analiz menüsü kullanılarak çözümlenmiştir. 2'li etkileşimlerde 28 iterasyon yapılmış ve sonuçlar Çizelge 5'de verilmiştir.

Parametrelerin önemliliği belirlenirken Z ve β değerleri dikkate alınır (Özdamar, 2004). $\text{Exp}(\beta)$ değeri olasılık değerini vermektedir. %90 güven sınırında anlamlı olan ($p < 0,1$) etkileşimlerin gerçekleşme olasılıkları incelendiğinde, cebri havalandırma olmaması ya da arızalı olması nedeniyle II b grubunda yer alan işletmelerin 5,4 kat gibi büyük bir olasılıkla diğer nedenlerden daha fazla önemli olduğu açığa çıkmaktadır. Bu sıralamayı, maden sevkiyatlarında fişsiz sevkiyat ile kaçak maden taşınması ve IV. maden grubu etkileşiminin (3,5 kat) izlediği söylenebilir. Bunları, daimi nezaretçi bulundurulmaması, maden defterlerin tam olarak doldurulmaması ya da gerçek dışı beyanlarla doldurulması ve IV. maden grubu etkileşimi (3,27 kat) ve, iş sağlığı ve güvenliği kurulları oluşturulmaması, iş güvenliği uzmanının olmaması ya da yeterli belgeye sahip olmaması ve II a grubu etkileşiminin (2,34 kat) takip ettiği söylenebilir. Diğer etkileşimler istatistiksel olarak anlamlı olmadığından yorumlanmamıştır. Ancak hangi etkileşimlerin daha riskli olduğunun

belirlenmesinde kullanılabildiği için çalışmada verilmiştir. Hiyerarşik loglineer analize göre ana etkiler Çizelge 6 ve 7'de verilmiştir.

Çizelge 5. 2'li etkileşim sonuçları

Etki	β	z	p	$\text{Exp}(\beta)$
İSG4 x II b	1,689	3,139	0,002	5,4141
MK1 x IV	1,256	2,233	0,026	3,5113
MK3 x IV	1,187	1,776	0,076	3,2772
İSG3 x II a	0,849	1,707	0,088	2,3373
İSG2 x II a	0,585	0,716	0,474	1,7950
MK1 x I b	0,551	0,706	0,480	1,7350
İSG1 x II a	0,430	0,830	0,407	1,5373
İSG1 x IV	0,422	0,851	0,395	1,5250
İSG1 x II b	0,404	0,797	0,425	1,4978
MK2 x II a	0,365	0,461	0,645	1,4405
İSG2 x I b	0,239	0,209	0,835	1,2700
MK2 x II b	0,196	0,248	0,804	1,2165
İSG3 x IV	0,193	0,377	0,706	1,2129
İSG3 x II b	0,133	0,252	0,801	1,1422
İSG4 x II a	0,100	0,151	0,880	1,1052
MK2 x I b	0,019	0,017	0,987	1,0192
MK3 x I b	0,019	0,017	0,987	1,0192
İSG3 x I b	-0,244	-0,333	0,739	0,7835
İSG1 x I b	-0,284	-0,388	0,698	0,7528
MK1 x II b	-0,371	-0,492	0,622	0,6900
İSG2 x II b	-0,683	-0,608	0,543	0,5051
İSG4 x IV	-0,687	-0,923	0,356	0,5031
MK3 x II a	-0,734	-0,655	0,512	0,4800
İSG4 x I b	-0,757	-0,691	0,489	0,4691
İSG2 x IV	-0,790	-0,704	0,481	0,4538
MK3 x II b	-0,903	-0,807	0,419	0,4054
MK2 x IV	-1,010	-0,914	0,360	0,3642
MK1 x II a	-1,300	-1,202	0,229	0,2725

Çizelge 6. "Neden" ana etki sonuçları

Etki	β	z	p	Exp(β)
İSG1	0,971	2,757	0,006	2,6406
İSG3	0,931	2,632	0,008	2,537
İSG4	0,345	0,800	0,424	1,412
MK1	0,136	0,307	0,759	1,1457
MK2	-0,431	-0,858	0,391	0,6499
MK3	-0,431	-0,816	0,414	0,6499
İSG2	-0,651	-1,204	0,229	0,5215

Çizelge 7. "Maden Grubu" ana etki sonuçları

Etki	β	z	p	Exp(β)
IV	0,571	1,804	0,071	1,770
II b	0,464	1,436	0,151	1,5904
II a	0,294	0,900	0,368	1,3418
I b	-0,458	-1,206	0,228	0,6325

Çizelge 6'daki neden etkisi incelendiğinde, işyeri iç yönergelerinin olmaması, düzenleyici kurallar bütünü'nün olmaması ya da eksik olması nedeniyle faaliyet durdurma olasılığının (2,64 kat) en yüksek olduğu belirlenmiştir. İkinci sırada, iş sağlığı ve güvenliği kurullarının oluşturulmaması, iş güvenliği uzmanının olmaması ya da yeterli belgeye sahip olmaması (2,53 kat) nedeni takip etmektedir. Üçüncü sırada ise, cebri havalandırmanın olmaması ya da arızalı olması gelmektedir. Bunları, maden sevkiyatlarında fişsiz sevkiyat ile kaçak maden taşımaları, ruhsatsız kaçak madenlerin çalıştırılması ya da kapalı madenlerin tekrar açılması ve daimi nezaretçi bulundurulmaması, maden defterlerin tam olarak doldurulmaması ya da gerçek dışı beyanlarla doldurulması, çalışanlara iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerinin verilmemesi nedenleri takip etmektedir. Aynı şekilde Çizelge 7'deki maden grubu etkisi incelendiğinde, faaliyet durdurmada en önde gelen maden grubunun IV. grup madenler (1,77 kat) olduğu belirlenmiştir. Bunu II b, II a ve I b maden gruplarının izlediği söylenebilir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Eskişehir ilinde faaliyet gösteren madenlerde yapılan denetimlerde 6331 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu'na göre tespit edilen en önemli eksiklikler, işyeri iç yönergelerin olmaması (%29), İSG kurullarının oluşturulmaması, iş güvenliği uzmanının görevlendirilmemesi (%27) ve cebri havalandırma eksikliklerinin olması (%22) ile ilk sıralarda yer almaktadır. Ayrıca, 3213 sayılı Maden Kanunu'na göre de, maden sevkiyatlarında fiş kullanılmaması (%13), daimi nezaretçi görevlendirilmemesi (%5) ve ruhsatsız madenlerin çalıştırılması ya da kapalı madenlerin izin alınmadan tekrar üretime açılması (%3) nedenleri gelmektedir.

Hiyerarşik loglineer analizden elde edilen sonuçlara göre, II b grubu için cebri havalandırma olmaması 5,4 kat, IV. grup için maden sevkiyatlarında fişsiz sevkiyat ile maden taşınması 3,5 kat, IV. grup için daimi nezaretçi bulundurulmaması, maden defterlerin tam olarak doldurulmaması ya da gerçek dışı beyanlarla doldurulması 3,27 kat ve II a grubu için iş sağlığı ve güvenliği kurulları oluşturulmaması, iş güvenliği uzmanının olmaması ya da yeterli belgeye sahip olmaması 2,34 kat daha olası etkileşimler olarak belirlenmiştir. Ana etkiler değerlendirildiğinde, işyeri iç yönergelerinin olmaması, düzenleyici kurallar bütünü'nün olmaması ya da eksik olması 2,64 kat, ve iş sağlığı ve güvenliği kurullarının oluşturulmaması, iş güvenliği uzmanının olmaması ya da yeterli belgeye sahip olmaması 2,53 kat daha önemli olup, maden grubuna göre de IV. grup madenler 1,77 kat ile önde gelmektedir.

Maden işyerlerinde işin durdurulmasında asıl nedenin, maden mühendisi ve iş güvenliği uzmanı istihdam edilmemesinin olduğunu söylemek yanlış bir yaklaşım olmayacaktır. İç yönergelerin oluşturulması, maden sevkiyatlarının sevkiyat fişi ile yapılması gerekliliği, ruhsatsız madenlerin çalıştırılmayacağı konuları, ocaklarda daimi nezaretçi olarak görevlendirilen maden mühendislerinin, çalışanlara İSG eğitimlerinin verilmesi, iş sağlığı ve güvenliği kurullarının oluşturulması, toza karşı alınacak önlemler de iş güvenliği uzmanlarının bilgisi dahilindedir. İşletme sahipleri, daimi nezaretçi ve iş güvenliği uzmanlarını istihdam etmekle, kendilerini üretimden alıkoyan iş durdurmalarının önüne

geçebilecekleri gibi, çalışanlarına güvenli çalışma ortamı da sağlayacaklardır.

TEŞEKKÜR

Bu makalede kullanılan verilerin hazırlanmasında emeği geçen A sınıfı İş Güvenliği Uzmanı Sayın Hasan Ay'a ve ayrıca, Eskişehir Valiliği Yatırım İzleme ve Koordinasyon Başkanlığı çalışanlarına teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

Acar, N., 2011. Log-Doğrusal Modellerin Olumsuzluk Çizelgelerine Uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, Mimar Sinan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 85.

MİGEM, 2018. <http://www.migem.gov.tr/Istatistik.aspx> (Erişim: 23.05.2018)

MTA, 2009. Türkiye Yeraltı Kaynakları (illere göre). Yerbilimleri ve Kültür Serisi-5, ISBN: 975-605-4075-32-4. Ankara.

Özdamar, K., 2004. Paket Programlar ile İstatistiksel Veri Analizi-1. Kaan Kitabevi, s. 649.

Resmi Gazete, 1985. Maden Kanunu. Kanun No: 3213, Resmi Gazete, Tarih: 15.6.1985, Sayı: 18785.

Resmi Gazete, 2012. İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu. Kanun No: 6331, Resmi Gazete, Tarih: 30.6.2012, Sayı: 28339.

Resmi Gazete, 2013. İşyerlerinde İşin Durdurulmasına Dair Yönetmelik. Resmi Gazete, Tarih: 30.3.2013, Sayı: 28603.

SGK, 2016. Eskişehir İlinde Madenlerde Çalışan İşçi ve Sendikalı Üye Sayıları, Yayımlanmamış Veriler. Sosyal Güvenlik Kurumu Eskişehir İl Müdürlüğü.

YİKOB, 2017, Eskişehir İli Maden Sahaları İçin İşyeri Açma ve Çalışma Ruhsatları Listesi. Yayımlanmamış Rapor, Eskişehir Valiliği Yatırım İzleme ve Koordinasyon Başkanlığı.



Derleme / Review

HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF NICKEL LATERITES- A BRIEF OVERVIEW ON THE USE OF SOLVENT EXTRACTION AND NICKEL/COBALT PROJECT FOR THE SEPARATION AND PURIFICATION OF NICKEL AND COBALT

NİKEL LATERİTLERİN HİDROMETALURJİK İŞLEMİ-NİKEL VE KOBALT AYIRIM VE SAFLAŞTIRMASI İÇİN SOLVENT EKSTRAKSİYON KULLANIMI VE NİKEL KOBALT PROJELERİNE KISA BİR BAKIŞ

Sait Kursunoglu^{a,*}, Muammer Kaya^{b,**}

^a Abdullah Gul University, Department of Materials Science & Nanotechnology Engineering, Kayseri, TURKEY

^b Eskisehir Osmangazi University, Department of Mining Engineering, Division of Mineral Processing, Eskisehir, TURKEY

Geliş Tarihi / Received : 21 December / Aralık 2018

Kabul Tarihi / Accepted : 11 March / Mart 2019

ABSTRACT

Anahtar Sözcükler:

Laterite,
Nickel,
Cobalt,
Purification,
Solvent extraction.

In this study, a brief overview of the solvent extraction (SX) application for the separation and purification of nickel and cobalt in hydrometallurgical processing of laterite nickel ores is presented. This paper consists of two parts: firstly, the SX of nickel and cobalt from sulphate leach solutions is described; and secondly, the development of hydrometallurgical plants for the processing of laterite nickel ores that involve solvent extraction technique is discussed. The most important extractants are shortly given in the first part of the study. It is seen that the extraction and separation of nickel and cobalt from the impure leach solution of laterite nickel ores can be performed by either using a single extractant system that is called as a direct solvent extraction (DSX) or a mixture of two or more extractant which is known as a synergistic solvent extraction system (SSX). Mixed sulphide precipitation (MSP) and mixed hydroxide precipitation (MHP) processes are mentioned. This paper is also addressed advantage and disadvantages of each extraction system. It is shown that capital investment expenditure, operational investment expenditure and mineralogical content are the most important factors that can affect the selection of the appropriate hydrometallurgical process for lateritic nickel ore.

ÖZ

Keywords:

Laterit,
Nikel,
Kobalt,
Saflaştırma,
Solvent ekstraksiyon.

Bu çalışmada, lateritik nikel cevherlerinin hidrometalurjik işlemlerinde nikel ve kobalt ayırma ve saflaştırılmasında kullanılan solvent ekstraksiyon (SX) yöntemi için kısa bir değerlendirme yapılmıştır. Bu çalışma iki bölümden oluşmaktadır. Sülfat liç çözeltilerinden nikel ve kobalt solvent ekstraksiyonu ilk olarak tanımlanmıştır. Solvent ekstraksiyon tekniğinin bulunduğu lateritik nikel cevherlerinin işletimi için geliştirilen hidrometalurji tesisler ikinci olarak tartışılmıştır. En önemli ekstraktantlar ilk bölümde kısaca verilmiştir. Laterit liç çözeltilerinde bulunan safsızlıklardan nikel ve kobalt ayırma ve saflaştırma işlemi ya tekli ekstraktant sistemi olarak adlandırılan direkt solvent ekstraksiyon (DSX) ya da iki veya daha fazla ekstraktant karışımından oluşan sinerjistik solvent ekstraksiyon (SSX) yöntemleriyle gerçekleştirilebileceği görülmüştür. Karışık sülfür çökeleği (MSP) ve karışık hidroksit çökeleği (MHP) işlemlerinden bahsedilmiştir. Bu makale aynı zamanda her bir ekstraksiyon sisteminin avantaj ve dezavantajlarını ele almaktadır. İlk yatırım maliyeti, işlem maliyeti ve mineralojik yapının lateritik nikel cevheri için uygun bir hidrometalurjik yöntem seçimini etkileyebilen en önemli faktörler olduğu görülmüştür.

* Sorumlu yazar / Corresponding author : sait.kursunoglu@agu.edu.tr * <http://orcid.org/0000-0002-1680-5482>

** mkaya@ogu.edu.tr * <https://orcid.org/0000-0001-5260-2589>

INTRODUCTION

High pressure acid leaching (HPAL) using sulphuric acid as lixiviant, including its variant such as the enhanced pressure acid leaching (EPAL) process, is currently the only leaching technology that is in industrial operation for laterite nickel ores to date as the last Caron process operation in Yabulu, Australia, was closed in the early 2016. There are three downstream routes that have been commercialised for recovering the nickel and cobalt from the leach liquor namely mixed sulphide precipitation (MSP), mixed hydroxide precipitation (MHP) and direct solvent extraction (DSX) (Motteram et al., 1996; Manson et al., 1997; Mihaylov et al., 2000; Donegan, 2006). Each has its own advantages and disadvantages. The MSP route has been in commercial operation for more than 55 years and is now the most used technique to recover the nickel and cobalt as a filter cake of mixed nickel and cobalt sulphides separating them from manganese, magnesium and calcium. It has been used at Moa Bay (Cuba), Murrin Murrin (Australia), Coral Bay (Philippines), Ambatovy (Madagascar) and Taganito (Philippines). The MHP route has been used at Cawse (Australia), Ravenstorphe (Australia) and Ramu (Papua New Guinea). This process is simpler to operate than the MSP process but it has poor selectivity against manganese compared to the MSP process. This process therefore is unsuitable for treating feed liquor with high manganese content. The DSX route is the newest addition among the three and has now been used in two commercial operations: Bulong (Australia) and Goro (New Caledonia). This process circumvents the need of intermediate precipitation of the nickel and cobalt and therefore, this approach offers a potential economic advantage over the two intermediate precipitation processes.

Extraction of nickel and cobalt from pregnant leach solutions (PLS) have been investigated using different aqueous media such as sulphate, nitrate and chloride. Most efforts have been implemented to extract nickel and cobalt from sulphate leach solution. The most deleterious impurities are Mg, Ca, Mn, Zn, Al, Fe, Cu etc. These impurities are also dissolved into leach solution along with Ni and Co during the leaching process. Partial neutralization is carried out to

remove these impurities from PLS before solvent extraction. Limestone, lime, and calcite oxide are used as neutralization agent in this stage. Fe, Al, Cr are precipitated from PLS in order to obtain nickel and cobalt rich solution at pH between 4.5 and 5.5 since the hydrolysis of the three metals can occur in this pH range.

SX has become one of the most important separation process in hydrometallurgy. This process occurs in at least two steps called extraction and stripping. The extraction step covers mixing the leaching solution with an organic phase that contains at least one extractant to extract the metals of interest into the organic phase separating them from the unwanted metals. The separation of the nickel and cobalt can be achieved by preferential extraction of cobalt over nickel, leaving the nickel in the raffinate with Mn, Mg, Ca for further purification or by extraction both nickel and cobalt leaving majority of the impurity in the raffinate, i.e. the aqueous phase resulted from the extraction process. Clearly, additional SX circuit for the separation of the nickel and cobalt is required for the latter. The extracted metals are then stripped from the loaded organic phase back into aqueous phase by using mineral acids.

Extraction of nickel and cobalt from laterite leach solution can be carried out by using a single extractant system or by using a mixture of two or more extractant known as synergistic solvent extraction (SSX) system. The former is achieved by using a commercially available organic extractant. To avoid re-leaching, DSX process has been developed and applied to industrial scale. SSX process is usually carried out using a commercial available extractant with addition of a new extractant that is synthesized by researchers in the laboratory. Most researchers have tried to find out a new extractant to separate nickel and cobalt more effectively than those of commercially available extractants. Although there are some improvements using this new extractant to separate nickel and cobalt, none has been commercially available (Cheng, 2006). Therefore, it is not practical to use these extractants in industrial scale. A number of synergist, containing oximes and pyridines have been investigated as synergist in solvent extraction to separate selectively nickel and cobalt from PLS. Although

these synergistic systems are highly promising to be used in SX but instability of these synergist in the presence of two or more organic is a major disadvantage. The main objective of this study is to point out the extraction and separation of nickel and cobalt from laterite sulphate leach solution and the presentation of the recent developments of nickel/cobalt project.

1. EXTRACTION OF NICKEL AND COBALT FROM SULPHATE LEACH SOLUTION

The solvent extraction recovery of nickel and cobalt from leach solutions are being practised on a commercial scale at a number of locations. Sulphate, chloride and mixed sulphate-chloride systems are operational. Extraction of organophosphorus acid group have been intensively investigated in recent years to the commercial separation of nickel and cobalt in weakly acidic sulphate media. Early work at Eldorado Nuclear Ltd. In Canada and CANMET resulted in the development of a proprietary process utilising di (2-ethylexyl) phosphoric acid (D2EHPA) (Preston, 1982). The poor cobalt-nickel selectivity is seen by using D2EHPA as extractant. Although the cobalt-nickel selectivity exhibited by PC 88A (2-ethylhexylphosphonic acid, 2-ethylhexyl ester) is better than D2EHPA, both of these organophosphorus reagents are active calcium extractants. This is deleterious in sulphate circuits where the formation of gypsum cruds can lead to serious solvent losses. The American Cyanamid Co. developed a new, selective cobalt extractant; dialkyl phosphinic acid (Cyanex 272). The most significant advantages of this reagent are that it has high cobalt-nickel selectivity and the ability of calcium rejection (Rickelton et al., 1984). Cyanex 272 is a member of one of three groups of organophosphorus compounds. The groups contain phosphoric (6, 7, 15), phosphonic (8, 12, 13, 14, 15) and phosphinic (15, 16, 17, 18) acid derivatives. The major difference between the compounds is that the hydrocarbon group (R) is directly bonded to the phosphorus atom in the Cyanex 272. Both hydrocarbons are bonded to the phosphorous through an oxygen atom in the phosphoric acid, whereas phosphonic acids demonstrate one R-O-P and one R-P bond. It has been reported that cobalt-nickel separation

selectivity increases in the order phosphoric "(D2EHPA) < phosphonic (PC 88A) < phosphinic (Cyanex 272)". The extraction order of the metals is summarised as follows (Rickelton et al., 1984):

D2EHPA Zn> Ca> Cu> Mg> Co> Ni

PC 88A Zn> Cu> Ca> Co> Mg> Ni

Cyanex 272 Zn> Cu> Co> Mg> Ca> Ni

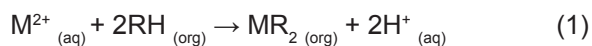
It has been reported that the extraction order of D2EHPA as a function of pH_{50} is $Zn^{2+} > Ca^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mg^{2+}$. Extraction isotherms from solution containing seven different elements show that the separation of zinc and calcium from other elements is not difficult and the separation of copper and manganese from cobalt and nickel is possible. A hydrochloric acid stripping is necessary to prevent gypsum precipitation and iron poisoning of D2EHPA (Cheng, 2000). The extraction characteristic of base metals Mn, Cu, Co and Ni has been studied using the extractant PC 88A alone. The extraction order of these metals is established as $Mn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ when the loading of the metal in the organic phase is low. The extraction order of the metals is changed on the loading high as $Cu^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ (Thakur, 1998). Complexes of cobalt (II) with organophosphorus acids are tetrahedral, while the nickel (II) complexes octahedral symmetry. The extracted complexes proposed by Cyanex 272 are found as a form of $Co(HA_2)_2$ in agreements with findings (Tait, 1993). The extraction and separation of aluminium from cobalt, nickel and magnesium sulphate solutions has been investigated using Cyanex 272 as extractant. The number of stages is essential to do both extraction and stripping process of aluminium. Two stage of extraction and three stage of stripping are applied for aluminium extraction and separation (Tsakiridis and Agatzini, 2005).

Much study has been conducted in the field of solvent extraction to develop extractants which are selective for one of the metal ions. The more general route is the extraction of cobalt (II), leaving nickel (II) in the aqueous phase. Cyanamid has introduced two thiophosphinic acid extractants (Cyanex 301 bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid) and Cyanex 302 bis(2, 4, 4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid).

These two extractant differ with respect to the anionic donor atom that facilitates extraction. Dithiophosphoric acids are monomeric, whereas monothiophosphoric acids are usually dimeric (Tait, 1993).

Cyanex 301 is the most effective extractants for cobalt (II) and nickel (II), although their separation with this reagent is strongly dependent on pH. Since Cyanex 301 consists of only sulphur donor atoms, it tends to form stable complexes with transitional metal ions than Cyanex 302 that contains oxygen donor atoms. Therefore, Cyanex 301 is more effective extractant than Cyanex 302 at lower pH values. Cyanex 301 has a similar structure to Cyanex 272, with two oxygen atoms replaced by sulphur, however their chemical properties are different. The affinity of metal cations is different due to sulphur and oxygen atom differences in the two extractant bond. This leads to in a different order of metal selectivity for the two extractant. It has been found that Cyanex 301 strongly extracts Ni and Co at low level $\text{pH} < 2$. This is the major advantages of Cyanex 301 compared to other extractants that require expensive base addition to control of pH during extraction process. A low level of pH advances the phase-separation rate and decreases soluble loses of the extractant. Furthermore, Cyanex 301 dose not extract Mn in the operating pH range. However, the major disadvantages of Cyanex 301 is that it extracts cobalt at low pH that means it requires a strong acid and an elevated temperature at stripping. The other disadvantages of Cyanex 301 is that relatively small concentrations of ferric iron (20-50 mg/L) present in aqueous feed solution results in significant oxidation of the Cyanex 301 (Mihaylov et al., 2000). The simultaneous extraction and separation of Co (II) and Ni (II) from manganese and magnesium sulphate solutions has been performed using Cyanex 301, diluted in Exxsol D-80. The stripping of loaded organic phase has been carried out using hydrochloric acid solution. The extraction mechanism has suggested that Cyanex 301 acts as a cationic liquid exchanger. It is an acidic extractant by the formation of what appears to be the CoA_2 and $\text{NiA}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Two stage of extraction and three stage of stripping have required (Tsakiridis and Agatzini, 2004a). The extraction process works best in a fairly narrow pH range, about pH 4-5. As is usual with

SX process, the organic extractants produce H^+ ions during extraction as given Eq.1. It is important to keep an optimum pH during extraction. This can be achieved by adding a neutralisation agent during extraction to match acid production or pre-neutralising the organic phase before extraction, to reach the pre-determined desired pH of the emulsion at the end of extraction, that is, "saponification" (Jones et al., 2010).



Extraction of nickel and cobalt from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272 in kerosene has been performed. The percentage extraction of metal ions increases with increasing equilibrium pH. The pH values, at which the extraction of nickel and cobalt are achieved, is highest NaCyanex 272 and lowest for NaD2EHPA. The separation factor is pH sensitive and is highest with NaCyanex 272 indicating that the sodium salt of the phosphinic acid is the best extractant for nickel-cobalt separation. The composition of extracted species for cobalt and nickel is reported as $\text{Co}(\text{HA}_2)_2$ and $\text{Ni}(\text{HA}_2)_2$ using NaD2EHPA. The extraction mechanism of cobalt is described as follows (Devi et al., 1994; Devi et al., 1998; Sahu et al., 2004).



The sodium ions in the extractant is replaced by cobalt ion according to following reaction:



Once the sodium ions are replaced, extraction of cobalt takes place by the following reaction:



It has been reported the solvent extraction behaviour of solution of neodecanoic acid (Versatic 10) acid in xylene towards a large number of metal cations. The order of metal extraction decreases through the series $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ using Versatic 10 in one stage single metal extraction. The pH_{50} values are Ni:6.34, Co:6.55, Ca:7.42, Mg: 8.11 (Preston, 1985). Cobalt and nickel are simultaneously extracted by Versatic 10, leaving magnesium and

calcium in the solution. The loaded organic phase is stripped by a synthetic nickel sulphate solution simulating real electrolyte. Subsequently, cobalt is separated from nickel by Cyanex 272. The loaded with cobalt organic phase is stripped by a synthetic cobalt spent electrolyte (Tsakiridis and Agatzini, 2004b). The working pH of the Versatic 10 reagents is usually between 4 and 8. The order of extraction metal cations by Versatic 10 follows the order of hydrolysis constants of metal ions. Concerning nickel and cobalt separation, Ni^{2+} is extracted at a slightly lower pH than Co^{2+} . It has been found that the extracted complexes proposed by Versatic 10 are $CoA_2 \cdot 2HA$ and $NiA_2 \cdot 4HA$ (Tsakiridis and Agatzini, 2004b). These results are consisted with the findings (Preston, 1985).

Preston and du Preez (1998) has studied SSX of base metals with di-nonylnaphthelene sulphonic acid (DNNSA) and pyridinecarboxylates. The metal extraction order is determined as $Cu > Ni > Co > Ca > Zn > Al > Fe(III) > Mg$ with 3-pyridinecarboxylates and $Cu > Ni > Co > Zn > Al > Fe(III) > Ca > Mg$ with 2 and 4-pyridine carboxylates. The extraction and separation of nickel and cobalt from calcium, magnesium and manganese using synergistic mixture of carboxylic acid have been reported. Addition of certain viable synergists to commercially available tertiary branched carboxylic acid like Versatic 10 or neodecanoic acid (Exxon) create a large synergistic shifts in the pH_{50} values for nickel, and small antagonistic shifts in the extraction of calcium. The order of extraction for this system is $Cu:3.42 > Ni: 5.08 > Zn: 5.58 > Co: 5.73 > Mn: 6.62 > Ca: 7.48 > Mg: 8.25$ (du Preez and Preston, 2004). This order is the same as that reported for mixture of Versatic 10 and 4-nonylpyridine and suggests that these metals may be separated by pH-control into two groups comprising the valuable (Co, Ni, Cu, Zn) and gangue (Mn, Mg, Ca) metals (Preston and du Preez, 2000).

The extraction and separation of nickel and cobalt from sulphate leach solution has been reported using synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoximine (LIX 63). Aliphatic alpha-hydroxyoximine with the active component 5,8-diethyl-7-hydroxydodocen-6-one oxime is improved the synergistic solvent

extraction research on the recovery of copper, nickel and cobalt. The combination of LIX 63 with

Table 1 shows major Cyanex solvent extraction reagents Versatic 10 acid exhibits significant synergistic shifts for nickel, cobalt, copper, zinc, and manganese and antagonistic shifts for calcium and magnesium. The extraction and stripping kinetics of cobalt, copper, zinc, and manganese are fast and the extraction and stripping kinetics of nickel are slow with the Versatic 10 and LIX 63 synergistic system. LIX 63 demonstrates the role of an extractant and Versatic 10 a synergist for cobalt. The metal extraction sequence is $Cu > Ni > Co > Zn > Mn$ in the Versatic 10 and LIX 63 synergistic system when the LIX 63 concentration is lower than 0.3 M. The cobalt pH isotherm is located lower than that of nickel and metal extraction order changes to $Cu > Co > Ni > Zn > Mn$ when 0.5 M Versatic 10 and 0.35 M LIX 63 system is used (Cheng, 2006).

The extraction of nickel and cobalt from laterite leach solution has been investigated using 4PC (n-decyl-4-pyridinecarboxylate ester) as synergist and Versatic 10 as extractant in Shellsol D70. The SSX system consisting of 0.5 M Versatic 10 and 1.0 M 4PC in Shellsol D70 performs the best among the system tested containing 4PC. Fast nickel and cobalt stripping kinetics are observed but the manganese stripping kinetics are very slow. The SSX system containing 0.5 M Versatic 10, 0.45 M LIX 63 and 1.0 M TBP (tri-n-butyl phosphate) results in much better than the SSX system containing 0.5 M Versatic 10, 1.0 M 4PC in terms of both manganese and calcium behaviour in extraction, scrubbing and stripping (Cheng et al., 2010a; Cheng et al., 2010b).

Solvent extraction and separation of nickel and cobalt in a typical synthetic lateritic leach solution with hydroxamic acids LIX 1104, LIX 1104SM and the mixture of LIX 1104 and Versatic 10 has been reported. LIX 1104 is highly selective for Zn, Co and Ni over Mn, Mg and Ca, with their pH_{50} differences over manganese being 2.2, 1.9 and 1.8 units, respectively. In comparison, the pH isotherms of Zn, Ni, Co and Mn with LIX 1104SM are shifted to a higher range, however the pH_{50} differences all exceed 2 pH units, indicating ready separation of these valuable metal from Mn, Mg, and Ca. The laterite leach

solution shows the following extraction order: Cu> Zn> Ni~Co>> Mn>> Mg~Ca both LIX 1104 and LIX 1104SM extractants. The LIX 1104 and LIX 1104SM systems is potentially applicable for the separation of Fe/Cu/Zn/Co/Ni from Mn/Mg/Ca by extraction and the separation of Zn/Co/Ni from Fe/Cu/ by selective stripping (Zhang et al., 2012).

The purification of nickel sulphate by SSX with mixture of Cyanex 272 with Versatic 10 has been performed using a multicomponent aqueous sulphuric acid solution with metal ion concentration similar to high pressure acid leaching liquors, after iron removal step. The multicomponent aqueous solution is selectively purified with respect to zinc, copper, manganese and cobalt using (20% v/v) of Cyanex 272 at pH~3.9. Cyanex 272 proves ineffective in separation of calcium and magnesium from nickel sulphate solution. The mixture of Cyanex 272 and Versatic 10 exhibits a suitable separation of calcium and magnesium from nickel sulphate solution at pH of 5.1 (Guimaraes et al., 2014).

The recovery of nickel and cobalt from leach solution of lateritic nickel ore using a synergistic system consisting of Versatic 10 and Acorga CLX 50 has been investigated. The synergistic solvent extraction system can effectively recover nickel and cobalt and separate them from manganese, calcium and magnesium. Over 99% of Ni and Co are extracted from the synthetic leach solution at pH 6.3 an A:O ratio of 1:1. More than 80 % of the manganese is rejected to the raffinate. No phase separation problem or crud formation is observed, indicating good performance of the SSX system (Cheng et al., 2015).

A two-sequential solvent extraction circuits to extract and separate the nickel and cobalt from Caldag lateritic leach solution was carried out. The nickel (98%) and manganese (94%) were simultaneously extracted using 20% Versatic 10 and 5 % TBP dissolved in ShellSol 2046 at pH 7.2 in the first extraction circuit. The cobalt (96%) and manganese (98%) were extracted using 15% Cyanex 272 and 5% TBP in ShellSol 2046 at pH

Table 1. Major Cyanex solvent extraction reagents (Flett, 2004; Flett, 2005)

Cyanex extractant	Chemical formula	Specific gravity	Solubility in water (mg/L)	Use (actual and potential)
272	$(C_8H_{17})_2P(O)OH$	0.92	16	Separation of Co from Ni, rare earth separation, zinc extraction
301	$(C_8H_{17})_2P(S)SH$	0.95	7	Selectively extract many heavy metals from alkali and alkali earth metals and manganese
302	$(C_8H_{17})_2P(S)OH$	0.93	3	Similar to Cyanex 272 in performance except that extraction takes place at lower pH and Co is separated from Mn.
921	$(C_8H_{17})_3PO$	0.88	<5	Recovery of uranium from wet-process phosphoric acid, recovery of acetic acid from aqueous effluents
923	R_3PO	0.88	<10	Recovery of carboxylic acids, phenol and ethanol from effluent streams, separation of Nb from Ta, removal of As, Sb and Bi from copper electrolytes, extraction of mineral acids
471X	$(C_4H_9)_3PS$	0.91	3	Selectively recovers silver, separates Pd from Pt, extracts mercury and gold

5.0 in the second circuit. The loaded organic was contacted with a cobalt salt solution containing 20 g/L^{-1} of cobalt. A two-stage scrubbing of this loaded organic with the cobalt-containing solution displaced the co-extracted manganese, magnesium, calcium and nickel with cobalt. The manganese (93%) was scrubbed out from the loaded organic along with all other impurities. 94% of the nickel and 91% of the cobalt were totally separated from the feed solution (Kursunoglu et al., 2017). Table 1 shows major Cyanex solvent extraction reagent. Table 2 shows brief descriptions of solvent extraction reagents.

2. DEVELOPMENTS OF NICKEL PROJECTS

2.1. Cawse Nickel Project

The Cawse Nickel Project, which is owned by Centaur Mining and Exploration Limited (Centaur), is located 50 km north-west of Kalgoorlie. There are two basic lateritic leaching options that met the criteria. Pressure acid leaching and reduction roast-ammonia leaching are alternatives. The former is selected as an appropriate process. In this project, three options are considered for producing end products. These are DSX to produce nickel and cobalt metal, precipitation of a mixed sulphide and precipitation of a hydroxide intermediate followed by a selective ammoniacal re-leach, solvent extraction and electrowinning (EW) of nickel on cathode. DSX route is rejected due to the high manganese content in the cobalt rich ore. The sulphide route is also rejected because of the high capital expenditure for hydrogen and hydrogen sulphide production facilities. For these reasons, precipitation of a hydroxide intermediate followed by ammoniacal re-leaching, solvent extraction and EW are chosen for this project. Purification of lateritic leach solution is performed using aeration of the solution at pH 3 to 6 to achieve oxidation of ferrous iron (Fe^{2+}) to produce ferric (Fe^{3+}) hydrate. Almost complete iron precipitation is achieved by neutralization with lime stone to pH 3.5. The initial neutralization is carried out prior to Counter Current Decantation (CCD). Some cobalt and nickel is also precipitated as the pH is raised in the subsequent iron removal stage. Magnesia is used as precipitate instead of lime

to prevent gypsum contamination. The extraction of nickel and cobalt from ammoniacal leach solution is conducted using an oxime extractant (LIX 841). Three extraction stage and four strip stage are applied for a plant configuration. Co-extracted copper is separated off the barren organic by contacting with strong acid solution. The alternative approach of extracting the cobalt before the nickel was investigated. Cyanex 272, DEHPA and Versatic acid were tried but the results were not pursued. Figure 1 shows proposed flow sheet for Cawse Nickel Project (Flett, 2004; Flett, 2005; Manson et al, 1997).

2.2. Murrin Murrin Nickel/Cobalt Project

Anaconda Nickel NL was listed on the Australian Stock Exchange in March 1994 with the single purpose of defining a minimum of 50 million tonnes of lateritic nickel/cobalt resources thought to exist at Murrin Murrin, located 60 km to the east of Leonora in the North Eastern Goldfields of Western Australia. The prefeasibility study was performed on the lateritic nickel ore for the three main process routes to obtain metal product. These process routes are DSX from neutralised leach solution followed by EW, hydroxide or carbonate precipitation from leach solution followed by re-dissolution and refining to metals and mixed sulphide precipitation of nickel and cobalt from leach solution followed by re-dissolution and metal refining. The MSP route is determined as the best one in this project. DSX route is rejected due to operating risk associated with no break point between the acid leach and refining section. The hydroxide precipitation route is ruled out due to co-precipitation of metals at given pH levels and apparent difficulty in re-dissolution of precipitates for refining. Recovery of nickel and cobalt requires neutralisation of the free acid. Neutralisation to a high pH range, of between 3.5 and 4.0, with aeration, is considered to promote precipitation of most of the iron, chromium, and aluminium as their respective hydroxides. Two alkaline neutralisation reagents (magnesite and calcrete) that close to Murrin mine site, are used. The use of magnesite offers several advantages over calcrete, including a lower weight of waste solids for disposal. However, the reactivity of the various available magnesites proves lower

Table 2. Brief descriptions of solvent extraction reagents (Flett, 2004; Flett, 2005)

Class of extractant	Type	Examples	Manufacturers	Commercial uses
Acid extractant	Carboxylic acids	Naphthenic acids, Versatic acids	Shell Chemical Co.	Copper/nickel separation, nickel extraction, yttrium recovery
	Alkyl phosphoric acids	Dialkyl phosphoric acids and sulphur analogues	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (DP-8R, DP-10R, TR-83, MSP-8); Bayer AG (BaySolvex D2EHPA pure); Albright&Wilson Americas (DEHPA).	Uranium extraction, rare earth extraction, cobalt/nickel separation, zinc extraction etc.
	Alkyl phosphonic acids	2-ethylhexyl phosphonic acid 2-ethylhexyl ester and sulphur analogues	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (PC-88A); Albright&Wilson Americans (lonquest 801), Tianjin Beichen, China (P507).	Cobalt/nickel separation, rare earth separation
	Alkyl phosphinic acids	Dialkyl phosphinic acids and sulphur analogues	Cytec Inc. (Cyanex 272, 302 and 301); Daihachi Chemical Industry Co Ltd (PIA-8)	Cobalt/nickel separation, zinc and iron extraction, rare earth separation
Acid chelating extractants	Aryl sulphononic acids	Dinonyl naphthalene sulphononic acid	King Industries Inc. (Synex 1051)	Magnesium extraction
		Alpha alkaryl hydroxyoximes, beta alkaryl hydroxyoximes	Cognis Inc. (LIX reagents), Cytec Inc. (Acorga reagents)	Copper extraction, nickel extraction
	Beta diketones	LIX 54	Cognis Inc.	Copper extraction from ammoniacal solution
	Hydroxamic acids	LIX 1104	Cognis Inc.	Proposed for nuclear fuel reprocessing, iron extraction and As, Sb, and Bi extraction from copper tank house electrolytes
Basic extractants	Primary amines	Prime JMT, Prime 81R	Rohm & Haas.	No known commercial use
	Secondary amines	LA-1, LA-25	Rohm & Haas.	Uranium extraction, proposed for vanadium and tungsten extraction

	Tertiary amines	Various Alamines, in particular Alamine 336	Cognis Inc.	Uranium extraction, cobalt extraction from chloride media, tungsten extraction, vanadium extraction, etc.
	Quaternary amines	Aliquat 336	Cognis Inc.	Vanadium extraction, other possible uses for chromium, tungsten, uranium, etc.
	Mono N-substitued amide	-	-	Iridium separation from rhodium
	Trialkyl guanidine	LIX 79	Cognis Inc.	Gold extraction from cyanide solution
Solvating extractants and chelating non-ionic extractants	Phosphoric, phosphonic and phosphinic acid esters and thio analogues	TBP, DBBP, TOPO, Cyanex 921, Cyanex 923, Cyanex 471X	Union Carbide, Albright & Wilson, Daihachi Chemical Industry Co Ltd, Cytec Inc.	Refining of U_3O_8 , nuclear fuel reprocessing, Fe extraction, Zr/Hf separation, Nb/Ta separation, rare earth separation, gold extraction
	Various alcohols, ketones, esters, ethers, etc.	MIBK etc	Various	Nb/Ta separation, Zr/Hf separation
	Alkyl and aryl sulphoxides	-	-	-
	Alkyl and aryl sulphides	di-n-octyl and di-n-hexyl sulphides	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (SFI-6), others	Palladium extraction in PGM refining

than desire. The attainment of the 3.5 pH range requires prior calcination. Calcrete is evaluated at both pH ranges. A pre-reduction stage with hydrogen sulphide for reduction of the ferric iron to ferrous iron prior to neutralisation with calcrete is incorporated. This serves to both release a portion of the acid associated with the iron for neutralisation by the calcrete and removes elemental sulphur formed during the ferric reduction. The Murrin ore leach solution proves amenable to sulphide precipitation of the nickel and cobalt under moderate conditions, by virtue of the high concentrations of magnesium. A major benefit of precipitation of the metals as sulphides, rather than as hydroxides or carbonates, is the

selectivity of the precipitation, with excellent rejection of the major impurities. The refining of sulphides for obtaining high purity products of cobalt and nickel consists of oxidative pressure leaching, solution purification and separation of the cobalt from the nickel by solvent extraction. After pressure leaching, the discharge slurry is sent to a pH adjustment stage where the iron, aluminium and other impurities are precipitated ammonia with aeration. Remaining zinc and copper are removed by precipitation with hydrogen sulphide. The remaining zinc is separated by Cyanex 272 and stripped sulphuric acid solution from loaded organic phase. Cobalt is subsequently separated in a second stage solvent extraction using

Cyanex 272 at different pH range compared to zinc solvent extraction stage. pH is arranged with ammonium hydroxide. The nickel is recovered as metal powder by hydrogen reduction. Ammonium sulphate is recovered from the barren solution. Figure 2 shows proposed flow sheet for Murrin Murrin Nickel /Cobalt Project (Flett, 2004; Flett, 2005; Motteram et al., 1996).

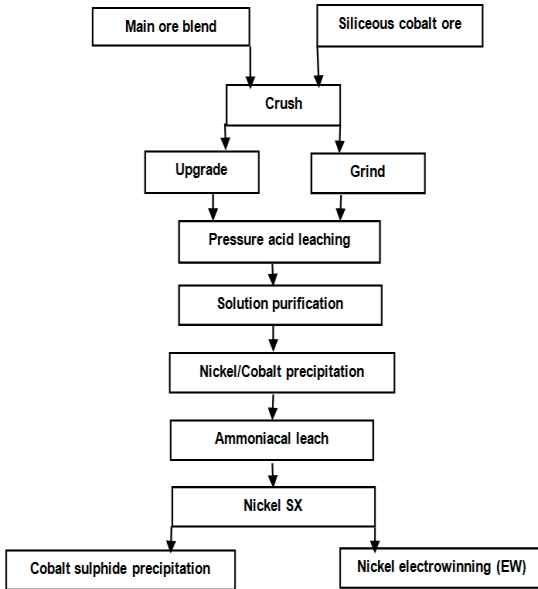
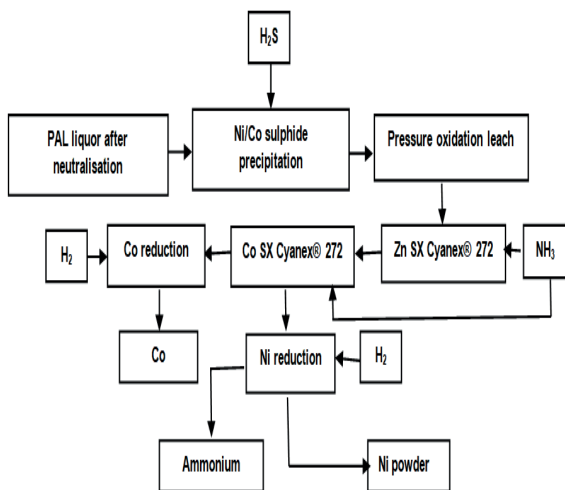


Figure 1. Bulong nickel project proposed flow sheet

2.3. Bulong Nickel Project

Bulong plant processes a nickel laterite ore 30 km east of Kalgoorlie, Western Australia. The nickel laterite resource at Bulong consists of 150 Mt with a minable reserve of 6.9 Mt at 1.57% Ni and 0.12% Co. This refinery uses a direct solvent extraction process to accumulate nickel cathode from dilute leach solution without any precipitation stage for an intermediate nickel product. DSX process is selected for extraction of nickel and cobalt from PLS due to the production of high quality nickel and cobalt end product at a low capital and operating cost. The leach plant consists of ore preparation unit, pressure acid leaching unit, slurry neutralisation, CCD circuit and solution neutralisation to get a mildly acidic sulphate PLS containing low levels of iron, aluminium and chromium. After solution neutralisation, PLS is directed to cobalt solvent extraction (CoSX) circuit to extract cobalt, zinc, iron, copper and manganese from nickel using organic extractant Cyanex 272. Loaded organic phase is stripped sulphuric acid. Loaded strip liquor is precipitated to remove manganese and magnesium from cobalt using sulphide precipitation method. Nickel, iron (III), zinc and copper are removed as co-precipitates. CoSX raffinate is sent to the nickel solvent extraction (NiSX) circuit. The extraction of nickel from calcium and magnesium is fulfilled using Versatic™ 10 as extractant. After organic stripping, loaded strip liquor is accumulated on cathode by EW. The CoSX circuit is critical to the success of the Bulong process. Target Ni:Co in the nickel cathode is 700> as well as Co:Ni >700. Separation of manganese is an additional requirement since residual manganese is transferred to the nickel electrolyte where the oxidation leads to precipitation and degradation of organic substances. More than 90% of zinc, manganese and cobalt was extracted at pH about 6 from PLS using Cyanex 272 diluent Shellsol 2046 whereas about 15 percent of magnesium is co-extracted. Iron and chromium are removed in the stage of neutralisation. An ideal Bulong PLS contains negligible chromium and <0.5 mg/L Fe in PLS. The use of limestone and lime for neutralisation process, PLS is saturated with calcium. This results in the precipitation of gypsum on the most surfaces that contact with PLS, causing mechanical problems. The precipitation

Figure 2. Murrin Murrin nickel /cobalt project proposed flow sheet



of gypsum is greater in NiSX than CoSX circuit. The addition of antiscalent mitigates the formation of gypsum. Figure 3 shows proposed flow sheet for Bulong Nickel /Cobalt Project (Flett, 2004; Flett, 2005; Donegan, 2006).

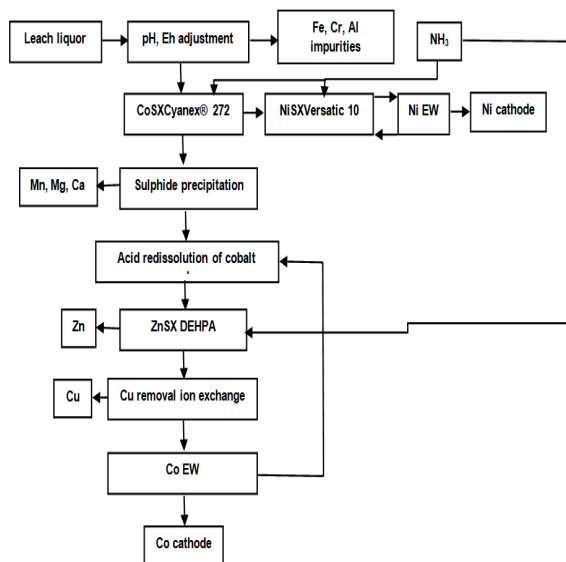


Figure 3. Bulong nickel /cobalt project proposed flow sheet

2.4. Goro Nickel/Cobalt Project

New Caledonian laterites represents about 20% of the world's laterite nickel resources. In 1991, Inco Ltd. acquired various mining concessions in the south of New Caledonia. Between 1993 and 1998, the Goro process was developed and extensively tested at Inco's facilities in Canada. The solvent extraction was exhibited on a plot plant scale in Port Colborne, Ontario. The process selection work was conducted to find out a suitable process for Goro limonite and saprolite ore types. Due to high moisture content of the ore, fuels requirements, lack of the infrastructure near the project site and sensitive environmental issue, pyro-metallurgical method is unattractive for this project. Pressure acid leaching process is the most appropriate method to obtain higher nickel and cobalt recoveries from lateritic nickel ores. Since the relatively low saprolite to limonite ratio and the relatively low magnesium content of the saprolite in the Goro ore body, a mixed ore is effectively processed directly through the

pressure acid leaching. The acidic pressure leach solution is separated from the leach residue by CCD circuit. The solution is treated with sulphur dioxide to reduce Cr (IV) to Cr (III) in the partial neutralisation stage. Limestone is used to neutralize the free acid and precipitate impurities such as Al, Cr, Si, Cu and Fe. The remaining copper is removed by ion exchange chelating resin. The extraction of nickel and cobalt is selectively extracted and concentrated into the hydrochloric acid strip solution. In the solvent extraction works, Cyanex 301 is used due to the simultaneous extraction of nickel and cobalt from leach solution. Zinc is extracted together with nickel and cobalt from the solution. Zinc is removed from the strip solution by ion exchange resin. The extraction of cobalt from nickel is achieved in the secondary solvent extraction stage, using a tertiary octyl amine. The cobalt-free nickel containing hydrochloric acid solution is subjected to high temperature pyro-hydrolysis in order to obtain a high purity nickel oxide product.

The metal selectivity of Cyanex 301 follows the selectivity of metal precipitation with H_2S . Cyanex 301 is a liquid organic sulphide, containing a similar function to H_2S in selectively recovering Ni and Co from laterite acid leach solution. Cyanex 301 strongly extracts Ni and Co at $pH < 2$. Copper and zinc are co-extracted with nickel and cobalt. Copper is not stripped from the loaded organic phase so it needs to be removed before solvent extraction. Ferric iron (Fe^{+3}) is extracted while ferrous iron (Fe^{+2}) is extracted only higher pH values. None of the major impurities such as Mg, Mn and Ca is co-extracted with Cyanex 301. The main advantage of Cyanex 301 over other extractants is that it does not require expensive base addition to control the pH during extraction. Low pH operation favours the phase separation rate and decreases the soluble losses of the extractant. Cyanex 301 does not extract Mn in the operating pH range. This results in a major simplification of the recovery circuits for the Goro project. Nickel is stripped from loaded organic phase using 6N hydrochloric acid, whereas cobalt is stripped at a lower acidic condition, indicating the potential to extract and separate the two metals in a single step. However, a sufficient selectivity is not achieved from the combined strip liquor. The major disadvantages of the Cyanex 301 is that

small amount of ferric iron present in the aqueous feed solution results in significant oxidation of the extractant. Figure 4 shows proposed flow sheet for Goro Nickel /Cobalt Project (Mihaylov et al., 2000; Flett, 2004; Flett, 2005).

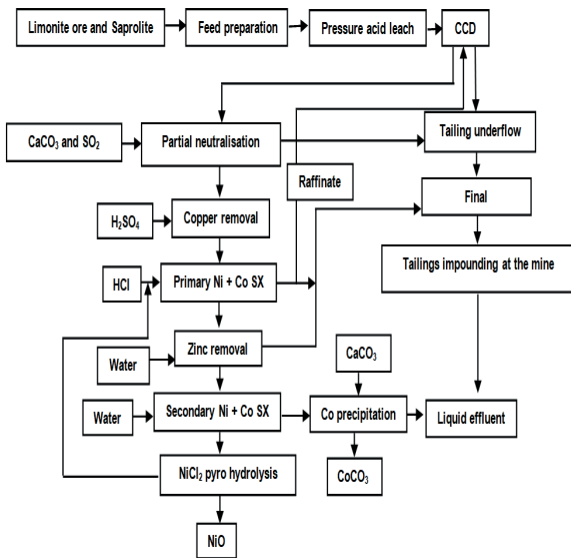


Figure 4. Goro nickel/cobalt project proposed sheet

2.5. Ravensthorpe Nickel Project

Ravensthorpe Nickel Operations Pty Ltd (RNO) is a joint venture formed between Comet Resources (50%) and QNI Ltd. to develop the Ravensthorpe nickel laterite resources. The project is located at Ravensthorpe, WA, about 150 km west of Esperance, and 570 km south east of Perth. The Ravensthorpe nickel plant consists of pressure acid leaching, residue re-leach, primary neutralisation, CCD washing, secondary neutralisation, mixed hydroxide precipitation, manganese removal and hydroxide precipitate washing and filtration. Pressure acid leaching is conducted a temperature of 250°C. The nickel, cobalt, magnesium, copper, zinc and manganese recoveries are higher than those of the other elements. 93% Ni, 94% Co, 93% Mg, 85% Zn and 85% Mn are extracted from the laterite ore. Acid consumption is determined as 480 kg/t ore. The residue re-leach is intended to recovery nickel and cobalt values from process recycle slurries. $MgSO_4$ is precipitating in the autoclave (incorporating

Ni and Co into the matrix), and this mixed salt is re-dissolved under atmospheric conditions. The atmospheric leach increases the average PAL nickel recovery by 2.1% and is completed within 30 minutes. The PAL and re-leached solution is induced Jarosite precipitation step with limestone and then subjected to primary neutralisation step aiming for a discharge pH of 3.5. After counter current decantation, solid and liquid are separated and solution is directed to secondary neutralisation step to precipitate any remaining impurities from solution. Filtered solution from secondary neutralisation is processed to mixed hydroxide precipitation stage for recovery of nickel and cobalt values to a hydroxide intermediate. Metals are precipitated using magnesium oxide. Lime precipitation is rejected because it can result in gypsum contamination on the product. A target discharge pH is 8.2 aiming for a nickel recovery greater than 99%. Residual manganese in solution is precipitated in manganese removal stage. Complete manganese precipitation is achieved at pH 9 using limestone. The remaining nickel and cobalt in the solution also precipitate along with some magnesium. Figure 5 shows proposed flow sheet for Ravensthorpe Nickel /Cobalt Project (Miller et al., 2001; Miller et al., 2005).

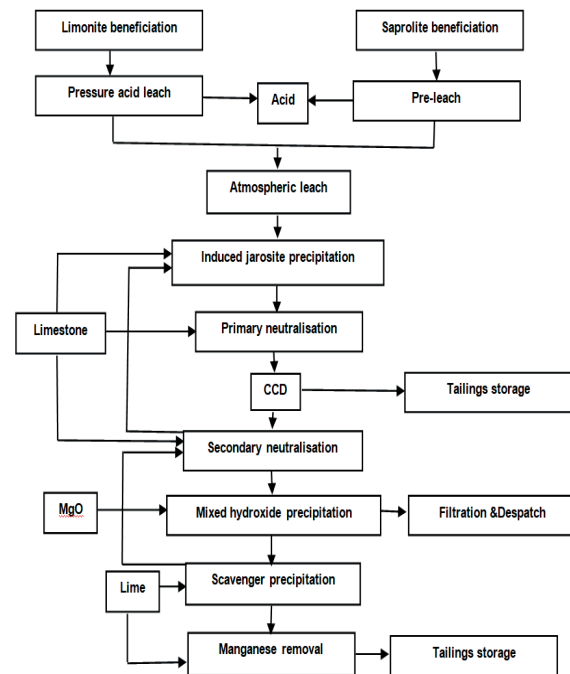


Figure 5. Ravensthorpe Nickel /Cobalt Project proposed flow sheet

CONCLUSIONS

The solvent extraction of nickel and cobalt from laterite leach solutions and recent development of hydrometallurgical nickel/cobalt project were presented. It was shown that nickel and cobalt are mainly extracted from lateritic nickel ores using MHP, MSP and DSX processes. These routes have been commercialised in the industrial scale for nickel and cobalt extractions. Each process consists of different operational stages such as neutralisation, secondary neutralisation, precipitation, re-leaching stages, solvent extraction and electrowinning. SSX process has been recently used to extract nickel and cobalt from the ores but has not been applied for the industrial operations. It is believed that SSX is used in the industrial applications in the recent future. It was seen that the selection of appropriate extraction method is highly dependent on the mineralogical content of laterite ore, capital investment expenditure and operational investment expenditure. Therefore, hydro-metallurgists should carefully investigate an appropriate hydrometallurgical process before the application of extraction method.

REFERENCES

- Cheng, C.Y., 2000. Purification of Synthetic Laterite Leach Solution by Solvent Extraction Using D2EHPA. *Hydrometallurgy* 56, 369-386.
- Cheng, C.Y., 2006. Solvent Extraction of Nickel and Cobalt with Synergistic Systems Consisting of Carboxylic Acid and Aliphatic Hydroxyoxime. *Hydrometallurgy* 84, 109-117.
- Cheng, C.Y., Boddy, G., Zhang, W., Godfrey, M., Robinson, D.J., Pranolo, Y., Zhu, Z., Wang, W., 2010a. Recovery of Nickel and Cobalt from laterite Leach Solution Using Direct Solvent Extraction: Part 1- Selection of a Synergistic SX system. *Hydrometallurgy* 104, 45-52.
- Cheng, C.Y., Boddy, G., Zhang, W., Godfrey, M., Robinson, D.J., Pranolo, Y., Zhu, Z., Zeng, L., Wang, W., 2010b. Recovery of Nickel and Cobalt from Laterite Leach Solution using Direct Solvent Extraction: Part 2: Semi- and Fully-Continuous Tests. *Hydrometallurgy* 104, 53-60.
- Cheng, C.Y., Urbani, M.D., Davies M.G., Pranolo, Y., Zhu, Z., 2015. Recovery of Nickel and Cobalt from Leach Solutions of Nickel Laterites Using a Synergistic System Consisting of Versatic 10 and Acorga CLX 50. *Minerals Engineering* 77, 17-24.
- Devi, N.B., Nathsarma, K.C., Chakravorty, V., 1994. Sodium Salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272 and Their Mixtures as Extractants for Cobalt (II). *Hydrometallurgy* 34, 331-342.
- Devi, N.B., Nathsarma, K.C., Chakravorty, V., 1998. Separation and Recovery of Cobalt (II) and Nickel (II) from Sulphate Solutions Using Sodium Salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272. *Hydrometallurgy* 49, 47-61.
- Donegan, S., 2006. Direct Solvent Extraction of Nickel at Bulong Operations. *Minerals Engineering* 19, 1234-1245.
- du Preez, A.C., Preston J.S., 2004. Separation of Nickel and Cobalt from Calcium, Magnesium and Manganese by Solvent Extraction with Synergistic Mixture of Carboxylic Acids. *The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 333-338.
- Flett, D.S., 2004. Cobalt-Nickel Separation in Hydrometallurgy: A Review. *Chemistry for Sustainable Development* 12, 81-91.
- Flett, D.S., 2005. Solvent Extraction in Hydrometallurgy: The Role of Organophosphorus Extractants. *Journal of Organometallic Chemistry* 690, 2426-2438.
- Guimaraes, A.S., Da Silva, P.S., Mansur, M.B., 2014. Purification of Nickel from Multicomponent Aqueous Sulphuric Solutions by Synergistic Solvent Extraction Using Cyanex 272 And Versatic 10. *Hydrometallurgy* 150, 173-177.
- Jones, D.L., Mccoy, T.M., Mayhew, K.E., Cheng, C.Y., Barnard, K.R., Zhang, W., 2010. A New Process for Cobalt-Nickel Separation. *Alta Nickel/Cobalt Forum* 2010, 1-19.
- Kursunoglu, S., Ichlas, Z.T., Kaya, M., 2017. Solvent Extraction Process for The Recovery of Nickel and Cobalt from Caldag Laterite Leach Solution: The First Bench Scale Study. *Hydrometallurgy*, 169, 135-141.
- Manson, P.G., Groutsch, J.V., Mayze, R.S., White, D., 1997. Process Development & Plant Design for The Cawse Nickel Project. *Alta Nickel/Cobalt Forum* 1997, 1-14.
- Mihaylov, I., Krause, E., Colton, D.F., Okita, Y., Duterque, J.P., Perraud, J.J., 2000. The Development

of a Novel Hydrometallurgical Process for Nickel and Cobalt Recovery from Goro Laterite Ore. The Metallurgical Society of CIM 93, 124-130.

Miller, M., Skepper, I., Dry, M., Todd, I., 2001. Observations from RNO Pilot Plant at Lakefield Research. *Alta Nickel/Cobalt Forum 2001*, 1-13.

Miller, M., White, D., Skepper, I., Miller, G., Fury, R., 2005. Managing Technical Risk in Nickel Laterite Projects. *Alta Nickel/Cobalt Forum 2005*, 1-16.

Motteram, G., Ryan, M., Berezowsky, R., Raudsepp, R., 1996. Murrin Murrin Nickel/Cobalt Project Project Development Overview. *Alta Nickel/Cobalt Forum 1996*, 1-17.

Preston, J.S., 1982. Solvent Extraction of Cobalt and Nickel by Organophosphorus Acids I. Comparison of Phosphoric, Phosphonic and Phosphinic Acid Systems. *Hydrometallurgy 9*, 115-133.

Preston, J.S., 1985. Solvent Extraction of Metals by Carboxylic Acids. *Hydrometallurgy 14*, 171-188.

Preston, J.S., du PREEZ, A.C., 1998. Solvent Extraction of Nickel from Acidic Solutions using Synergistic Mixtures Containing Pyridinecarboxylate Esters. Part 3. System Based on Arylsulphonic Acids. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology 71*, 43-50.

Preston, J.S., du PREEZ, A.C., 2000. Separation of Nickel and Calcium by Solvent Extraction Using of Mixture of Carboxylic Acids and Alkylpyridines. *Hydrometallurgy 58*, 239-250.

Rickelton, W.A.; Flett, D.S., West, D.W., 1984. Cobalt-Nickel Separation by Solvent Extraction with Bis(2,4,4, Trimethylpentyl) Phosphinic Acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange 2*, 815-838.

Sahu, S.K., Agrawal, A., Pandey, B.D., Kumar, V., 2004. Recovery of Copper, Nickel and Cobalt from the Leach Liquor of a Sulphide Concentrate by Solvent Extraction. *Minerals Engineering 17*, 949-951.

Tait, B.K., 1993. Cobalt-Nickel Separation: The Extraction of Cobalt (II) And Nickel (II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272. *Hydrometallurgy 32*, 365-372.

Thakur, N.V., 1998. Extraction Studies of Base Metals (Mn, Cu, Co and Ni) using the Extractant 2-Ethylhexyl 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid, PC 88A. *Hydrometallurgy 48*, 125-131.

Tsakiridis, P.E., Agatzini, S.L., 2004a. Simultaneous Solvent Extraction of Cobalt and Nickel in The Presence of Manganese and Magnesium from Sulphate Solutions by Cyanex 301. *Hydrometallurgy 72*, 269-278.

Tsakiridis, P.E., Agatzini, S.L., 2004b. Process for the Recovery of Cobalt and Nickel in the Presence of Magnesium and Calcium from Sulphate Solutions by Versatic 10 and Cyanex 272. *Minerals Engineering 17*, 535-543.

Tsakiridis, P.E., Agatzini, S.L., 2005. Solvent Extraction of Aluminium in the Presence of Cobalt, Nickel and Magnesium from Sulphate Solutions by Cyanex 272. *Hydrometallurgy 80*, 90-97.

Zhang, W., Pranolo, Y., Urbani, M., Cheng, C.Y., 2012. Extraction and separation of Nickel and Cobalt with Hydroxamic Acids LIX 1104, LIX 1104SM and The Mixture of LIX 1104 And Versatic 10. *Hydrometallurgy 119-120*, 67-72.

NOMENCLATURE

SX: Solvent extraction

DSX: Direct solvent extraction

SSX: Synergistic solvent extraction

MSP: Mixed sulphide precipitation

MHP: Mixed hydroxide precipitation

HPAL: High pressure acid leaching

EPAL: Enhanced pressure acid leaching

PLS: Pregnant leach solution

D2EHPA: Di (2-ethylhexyl) phosphoric acid

PC 88A: 2-ethylhexylphosphonic acid, 2-ethylhexyl ester

Cyanex 272: Dialkyl phosphinic acid

Cyanex 301: Bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) (Dithiophosphinic acid)

Cyanex 302: Bis(2, 4, 4-trimethylpentyl) (Monothiophosphinic acid)

Versatic 10: Neodecanoic acid

DNNSA: Di-nonylnaphthelene sulphonic acid

Exxon: Neodecanoic acid

LIX 63: Aliphatic hydroxyoximine

4PC: N-decyl-4-pyridinecarboxylate ester

TBP: Tri-n-butyl phosphate

LIX[®] 1104: Hydroxamic acid

LIX[®] 1104SM: Hydroxamic acid

CCD: Counter current decantation

EW: Electrowinning

LIX 84I: Oxime extractant

CoSX: Cobalt solvent extraction

NiSX: Nickel solvent extraction

PAL: Pressure acid leaching



Derleme / Review

KÖMÜRÜN KENDİLİĞİNDEN YANMASI VE ETKİLEYEN FAKTÖRLER

SPONTANEOUS COMBUSTION OF COAL AND EFFECTING FACTORS

Serkan İnal^{a,*}, Kerim Aydın^{a,**}

^a Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği, Trabzon, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 16 Temmuz / July 2018

Kabul Tarihi / Accepted : 01 Nisan / April 2019

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Kömürün kendiliğinden yanması,
 Kömürün oksidasyonu,
 Kömür stokları,
 Kömür-Oksijen birleşimi kuramı,
 Kömür madeni güvenliği.

Kömür yapısı gereği oksijeni adsorplamaya ve oksidasyona yatkındır. Kömürün kendiliğinden yanması oldukça karmaşık ve hala tam olarak açıklanamamış bir mekanizmaya sahipse de günümüzde en yaygın kabul gören kuram kömür oksijen birleşimi kuramıdır. Bu kurama göre kömürün kendiliğinden yanması yavaş oksidasyon, hızlanan oksidasyon ve hızlı oksidasyon aşamalarından oluşmaktadır. Süreç içerisinde oksijenin fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ile serbest radikallerin reaksiyonları sırasıyla dominant etkiye sahiptirler. Kömürün ve/veya kömür atıklarının bulunduğu her yerde kendiliğinden yanma herhangi bir dış müdahale olmaksızın meydana gelebilmektedir. Kendiliğinden yanmayı etkileyen parametreler açısından genellemeler sakıncalı olup, bazı yerleşmiş bilgilerin hatalı olabileceği günümüzde ortaya konmuştur. Örneğin; kömürün kendiliğinden yanması sanıldığı üzere sadece rankı düşük kömürlerde gerçekleşmez, yüksek pirit içerikli kömürlerin kendiliğinden yanma eğilimi düşük çıkabilir ya da eğilimi düşük olan ve risk teşkil etmediği düşünülen kömürlerde yıllar sonra kendiliğinden yanma görülebilmektedir. Bu sebeple kömürlerin kendiliğinden yanma eğilimleri belirlenmeli, üretim, stoklama ve nakliye gibi tüm aşamalar detaylı şekilde planlanmalı ve sürekli takip ile kontrol yapılarak acil müdahale planları da hazırlanmalıdır.

ABSTRACT

Keywords:

Spontaneous combustion of coal,
 Oxidation of coal,
 Coal stockpiles,
 Coal-Oxygen complex theory,
 Coal mine safety.

Coal tends to adsorb oxygen and oxidize due to its structure. Spontaneous combustion mechanism of coal is very complicated, and still this mechanism is not completely understood. However, coal-oxygen compound theory is widely accepted by researchers nowadays. According to this theory, spontaneous combustion consists of slow oxidation, accelerating oxidation and rapid oxidation stages. In these stages, the physical oxygen adsorption, chemical oxygen adsorption and free radicals reactions are the dominant mechanisms, respectively. Spontaneous combustion of coal can occur without any external impact anywhere coal and / or coal wastes exist. Nowadays, it revealed that some common thoughts about the effecting parameters on spontaneous combustion of coal are wrong. For example; spontaneous combustion of coal does not occur only in low rank coals, and high pyrite content coals may have low spontaneous combustion tendency or coal mines which were determined as not risky can unexpectedly combust. Therefore, spontaneous combustion tendencies of coals must be determined; all stages such as mining, stockpile design and transportation must be planned in detail; continuous monitoring and emergency response plans must be arranged in case a spontaneous combustion.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: serkan.inal@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-5960-013X>

** aydiner@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-4942-3085>

GİRİŞ

İlk kullanımı oldukça eskilere dayanan (yaklaşık 3000 yıl) kömür, sanayi devrimi ile birlikte önemini arttıran, Dünya genelinde rezervlerinin nispeten düzenli dağılımından dolayı stratejik olarak önemli bir enerji kaynağıdır (Ersoy, 2010). Bununla birlikte çevre kaygıları kömürün yerini alternatif enerji kaynaklarına bırakacağı düşüncesini oluştursa da enerji öngörülerini gelecek 35 sene içerisinde kömür kullanımının yataya yakın bir eğilim göstererek 2020 yılında pik yapacağını ortaya koymaktadır (EIA, 2017; BP, 2017). Bu sebeple kömürün kendiliğinden yanması geçmişte ve günümüzde olduğu gibi gelecekte de önemli bir problem olmaya devam edecektir. Kömürün kendiliğinden yanması; kömür stoklarında (Beamish vd., 2002), yeraltında, açık ocaklarda, kömürün nakliyesi sırasında gemilerde (Singh vd., 1984), terkedilmiş madenlerde, madenlerin atık toplama alanlarında (Dias vd., 2014), enerji santrallerinin stok sahalarında ve bunkerlerde (Beamish vd., 2002), kömür zenginleştirme tesislerinin atıklarında ve hatta apartman dairelerinde bile gerçekleşebilen (Ören ve Şensöğüt, 2007), üretim, makine ve donanım kayıplarının yaşanmasına (Singh, 2013), çevresel kirliliklerin ve ciddi gaz salınımının ortaya çıkmasına sebep olan (O'Keefe vd., 2010) ve en önemlisi ciddi yaralanma ve ölümlere neden olabilen bir durumdur (Qi vd., 2014a). Ayrıca kömürün kendiliğinden ısınması kömür yangınlarının da önemli bir sebebidir (Kuenzer ve Stracher, 2012). Öyle ki madencilik yapılmayan bölgelerde (Dias vd., 2014) ve hatta henüz kömürün kullanımının olmadığı dönemlerde dahi bu tip yangınlara rastlanabilmektedir (Heffern ve Coates, 2004; Novikova vd., 2016). Kömür yangınları ise, ortaya çıkan kalıcı organik birleşikler ve zararlı elementler ile ciddi gaz salınımları sebebiyle insan sağlığı için önemli bir problem oluşturmaktadır (Discover, 1999; Querol vd., 2011; Ciesielczuk vd., 2014; Oliveira vd., 2018), asit yağmurlarına, jeomekanik değişikliklere (Stracher ve Taylor, 2004; Cheng vd., 2015), yerleşim bölgelerini etkileyerek ciddi göçlere, kayda değer masraflara, doğal yaşamın tahribine, hava kirliliğinin artmasına sebebiyet vermektedir (Stracher ve Taylor, 2004). 2012 yılı verilerine göre Dünya'da 6,5 milyon insanın hava kirliliğine bağlı sebeplerle (toplam ölümlerin %11,6'sı) yaşamını kaybettiği düşünülmektedir

(WHO, 2017). Bununla birlikte özellikle çocuk ölümleri ile uzun süreli sağlık problemleri de hava kirliliği ve 2,5 mikron altı havada asılı partiküllerle (P.M. 2,5) ilişkilendirilmektedir (Jiang vd., 2015; Malley vd., 2017). Bu bilgilerin de ışığında kömür yangınlarının net bir tespit yapılamasa da insan yaşamı ve sağlığı üzerine tahmin edilenden daha fazla olumsuz etkisi olduğu söylenebilir. Bu derlemede kömürün kendiliğinden yanma mekanizması ve kendiliğinden yanmayı etkileyen faktörler değerlendirilerek güncel çalışmaların sonuçları değerlendirilmiş böylelikle de bu olayın önüne geçilebilmesi için uygun değerlendirmelerin yapılabilmesine fayda sağlanması amaçlanmıştır.

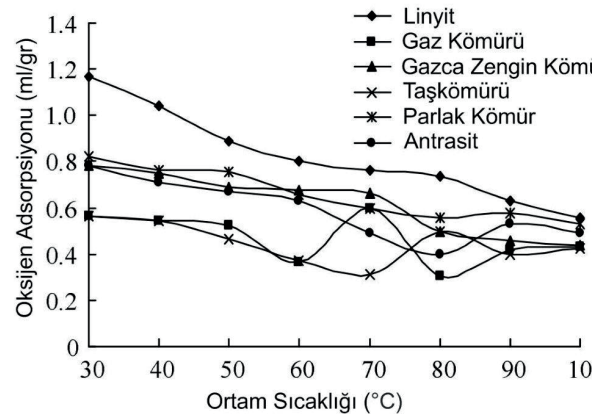
1. KÖMÜRÜN KENDİLİĞİNDEN YANMA MEKANİZMASI

Kömürün kendiliğinden yanması ilk olarak 1604 yılında tespit edilmiş olup, 1686 yılında irdelenmeye başlansa da, meydana gelen reaksiyonların karmaşık yapısından dolayı halen tam olarak aydınlatılamamış bir mekanizmadır. Bununla birlikte, bir noktadan sonra geri döndürülemez oluşu, ısıl sürüklenmenin oluşumu (oksidasyon - ısı artışı - reaksiyon hızı artışı şeklinde devam etmesi) ve gerek yer üstü gerekse de yeraltında tam anlamıyla tespitinin oldukça zor olması gibi sebepler kömürün kendiliğinden yanmasının önemli ve güncelliğini kaybetmeyen bir konu olarak kalmasını sağlamaktadır. Bu sebeplerle bir çok araştırmacı, kendiliğinden yanmanın fiziksel, kimyasal proseslerini (Kam vd., 1976a,b; Karsner ve Perlmutter, 1982; İtay vd., 1989; Arısoy ve Akgün, 1994; Carras ve Young, 1994; Zhu vd., 2012; Li vd., 2016; Zhou vd., 2017) ve farklı parametrelerin kendiliğinden yanma prosesine etkilerini araştırmış (Smith ve Glasser, 2005; Beamish ve Arısoy, 2008; Yuan ve Smith, 2011; Qi vd., 2015) olup konu ile ilgili çalışmalar hala yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Kömürün kendiliğinden yanması, ortam sıcaklığında kömürün oksijen ile teması sonucunda kömürün kızışmasını (ısınması) sağlayan oksidasyon temelli bir olaydır. Oksidasyon kömürün; boşluklardan, çatlaklardan ve kömür iskeletinden oluşan karmaşık ve boşluklu bir yapı oluşu ile doğal bir absorbent olması (Yangdong vd., 2012) sebebiyle oksijen ile temas anında

başlar. Ortamdaki oksijenin kömüre adsorplanarak tüketimi oksidasyonun ilk işareti olarak kabul edildiği (Wang vd., 2003) gibi adsorpsiyon atmosferle temasının ilk günlerinde (özellikle ilk saatlerde) hatırı sayılır derecede fazladır (Kaymakçı ve Didari, 2002). Kömürün kendiliğinden yanma sürecinde oksijen -80°C 'da fiziksel adsorpsiyon, -5°C 'da başlayan kimyasal adsorpsiyon ve 40°C 'da başlayan kimyasal reaksiyonlar bütünü tarafından tüketilir (Demirbilek, 1986). Yaklaşık 40°C 'a kadarki süreçte ortaya çıkan ısı, kömür etrafında birikmeye yol açmadığı sürece bir probleme sebep olmadan oksijen tüketimi azalır ve kendiliğinden yanma oluşmaz (Pis vd., 1996). Fakat yeterli oksijen (hava) var ise ve sıcaklık uzaklaştırılmazsa, kömür kendiliğinden ısınmaya devam eder, sıcaklığı artar, proses daha sonraki aşamalara ulaşabilir ve nihayetinde yangın meydana gelebilir (Kaymakçı ve Didari, 2002; Beamish ve Hamilton, 2005; Yuan ve Smith, 2011, 2012). Kömürün 40°C 'a ulaşmasından sonraki süreç ise, yavaş oksidasyon, hızlanan oksidasyon ve hızlı oksidasyon aşamaları olarak değerlendirilmektedir (Li vd., 2016). Yavaş oksidasyon aşamasında çoğunlukla oksijenin kömüre fiziksel adsorpsiyonu görülürken, sonraki aşamalarda kimyasal adsorpsiyon ve kimyasal reaksiyonlar baskın hale gelmeye başlar (Wang vd., 2003). Oksijenin daha ziyade fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği düşük sıcaklıklardaki yavaş oksidasyon aşamasında ortaya çıkan ısı sonraki aşamada baskın hale gelen kimyasal adsorpsiyon aşamasından 15-20 kata kadar daha düşük olup (Qi vd., 2010), bu aşama çalışmalarda genellikle ihmal edilse de sürecin bastırılabilmesi için en önemli aşama olarak değerlendirilebilir (Zhang vd., 2016a). Fakat kendiliğinden ısınmanın gerçekleştiği bölgenin ve gerçekleşme zamanının tespiti oldukça zor olduğundan bu ilk aşamada müdahale etmek de güçtür. Bunun sebebi ise yer üstü stokları için kömür miktarının fazla oluşu (Mao vd., 2013), yeraltında ise kendiliğinden ısınmanın çoğunlukla ayna gerisinde kömürün de biriktirildiği kısımda gerçekleşmesi olarak gösterilmektedir (Yuan ve Smith, 2012; Yu vd., 2013). Bu ilk aşama sonrasında ise sıcaklık hızla yükseldiği ve oksidasyon oranı ciddi şekilde arttığı (Morris ve Atkinson, 1988; Yuan ve Smith, 2011, 2012) yani artık hızlanan oksidasyon aşamasına geçildiği için (Kaymakçı ve Didari, 2002) prosesin

kontrolü zorlaşır, ortam güvenliği kademeli şekilde azalmaya başlar (Qi vd., 2015) ve sıcaklığın kömürün tutuşma sıcaklığına ulaşması durumunda da yangınlar meydana gelmektedir (Yuan ve Smith, 2011, 2012; Wang vd., 2017b). Genel olarak oksijen tüketimi bu ilk aşamada sonraki aşamalara göre düşük ve oksijen tüketiminin sıcaklığa bağlı artış hızı yavaş iken 70°C üzerinde bu tüketim oldukça artmakta ve artış hızı oranı da yükselmektedir. Bu noktadan sonra ise oksijenin kömüre adsorplanması azalarak 100°C civarında farklı kömür türleri için benzer bir noktaya doğru yaklaşmaktadır. Artan oksijen tüketiminin büyük kısmı ise kendiliğinden yanmanın kimyasal reaksiyonları tarafından tüketilmeye başlar (Şekil 1). Bu reaksiyonlar sonucunda farklı çalışmalarda çeşitli gaz ürünlerinin salınımı tespit edilmiştir. Bu çalışmalarda; $30-100^{\circ}\text{C}$ arasında H_2O ve CO_2 , 90°C üzerinde C_2H_6 , 100°C üzerinde C_2H_4 , $105-150^{\circ}\text{C}$ arasında CO , 110°C üzerinde C_3H_8 , $120-170^{\circ}\text{C}$ arasında CH_4 ve C_2H_4 ile 180°C üzerinde C_2H_2 salınımlarının kayda değer seviyelerde olduğu belirlenmiştir (Kaymakçı ve Didari, 2002; Wu ve Wu, 2011; Yuan ve Smith, 2011; Li vd., 2014; Deng vd., 2014). Fakat bu gaz salınım ve sıcaklık değerleri kömürün cinsine bağlı olarak farklılık göstermektedir (Deng vd., 2014; Xin vd., 2014).



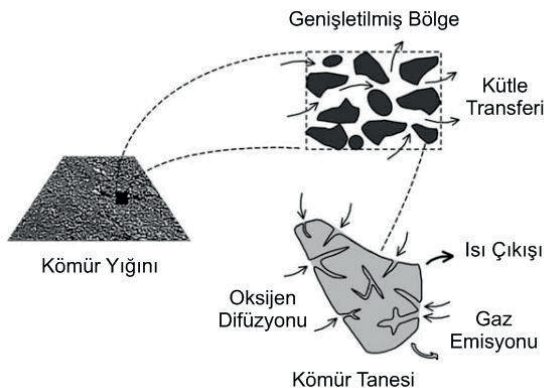
Şekil 1. Farklı sıcaklıklarda farklı kömürlerin oksijen adsorpsiyonu (Qi vd., 2010)

Bununla birlikte özellikle yeraltı kömür sahalarındaki kömürün kendiliğinden yanması ile ilgili değerlendirmeler CO dahil çeşitli gazların kömürün transformasyonu ve daha önceki reaksiyonlara bağlı olarak barındırdığı

gaz miktarına göre de salındığı düşünülerek yapılmalıdır (Kuchta vd., 1975; Qi vd., 2012; Tang, 2015). Bu duruma örnek olarak yüksek CO oranlarının görüldüğü yeraltı kömür işletmelerinin birçoğunda kendiliğinden yanmanın gerçekleşmiyor olması verilebilir (Yangdong vd., 2012).

17. yüzyıldan beri kömürün kendiliğinden yanması ile ilgili pirit kuramı, bakteri etkisi, fenil kuramı, serbest radikaller reaksiyonu, hidrojen reaksiyonu, nem kuramı (Eroğlu ve Gouws, 1993) aktivasyon grubu reaksiyonu ve kömür oksijen etkileşim kuramı gibi birçok kuram ortaya konmuştur (Cliff, 2009; Qi vd., 2010, 2014b). Günümüzde ise kömür-oksijen etkileşimi kuramı bilim adamları tarafından en çok kabul gören yaklaşımdır (Qi vd., 2010; Zhu vd., 2012). Bu etkileşim, oksijenin kömür içerisine nüfus etmesi ile gerçekleşmektedir (Şekil 2).

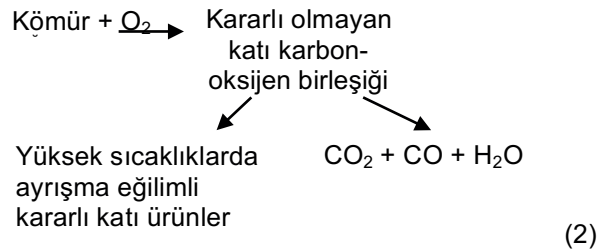
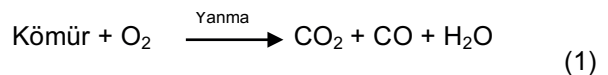
Kömür-oksijen birleşimi kuramına göre oksidasyon prosesinin eş zamanlı (Zhu vd., 2012) meydana gelmekle birlikte sıcaklığa bağlı olarak etki oranları değişen oksijenin fiziksel adsorpsiyonu, kömür - oksijen birleşikleri ile oksijenleşmiş karbon parçacıklı yapıların oluşmasına yol açan kimyasal adsorpsiyon ve O₂ ve kömürün etkileşimi ile tipik olarak CO, CO₂ gaz ürünleri ve H₂O salınımlarıyla sonuçlanan yanma reaksiyonundan oluştuğu düşünülmektedir (Carras ve Young, 1994).

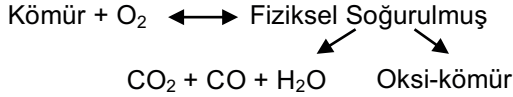
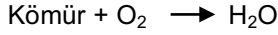
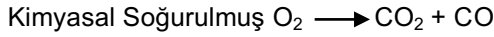
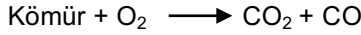


Şekil 2. Oksidasyon aşamaları (Wang vd., 2003)

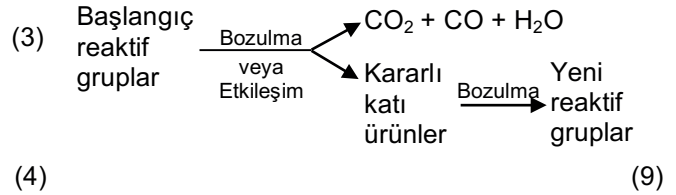
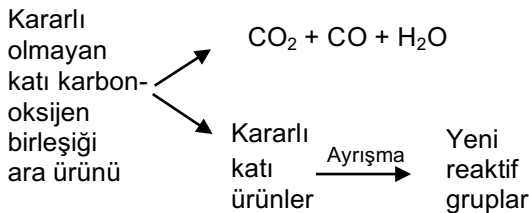
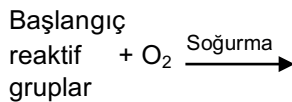
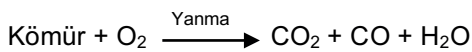
Kömür türüne göre farklılık göstermekle birlikte kömürün kendiliğinden yanma süreci; 70-100°C'a kadarki kısım (kimyasal adsorpsiyon özellikle 40-50 °C civarında etkisini arttırmaya başlamaktadır)

kimyasal adsorpsiyonun etkin olduğu yavaş ya da başka bir tabirle erken oksidasyon aşaması, buradan sonra sıcaklığın 140-150°C'a kadar çıktığı aralık hızlanan oksidasyon aşaması ve 140-150°C sonrasında ise daha ziyade serbest radikallerin etkisi altında gerçekleşen hızlı oksidasyon aşaması olarak aşamalara ayrılmaktadır (Wang vd., 2009; Li vd., 2016). Bu aşamalar sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonları ortaya koyabilmek amacıyla da birçok araştırmacı tarafından çalışmalar yapılmıştır. Kam ve arkadaşları (1976a,b) birbirini takip eden direk yanma ve kimyasal sorpsiyon reaksiyonları olan Eşitlik 1 ve Eşitlik 2'yi önermiş, Krishnaswamy ve arkadaşları (1996a,b) ise bu reaksiyonlarda asıl ürünün CO₂ olduğunu ve CO ve H₂O ürünlerinin ihmal edilebilecek seviyelerde kaldığını iddia etmişlerdir. Karsner ve Perlmutter (1982) ise benzer 3 reaksiyon önermekle birlikte (Eşitlik 3-5) H₂O ve karbon-oksijen ürünlerinin sırası ile üretildiklerini öne sürerek, oksijenin fiziksel tutunmasını da ayrıca değerlendirmişlerdir (Eşitlik 6). İtay ve arkadaşları ise (1989) direk yanma reaksiyonunun düşük sıcaklıklarda gerçekleşmediğini öne sürerek sorpsiyon temelli Eşitlik 4'e benzer bir yaklaşım ortaya koymuşlar fakat H₂O ve karbon-oksijen ürünlerinin aynı reaksiyon sırasında gerçekleştiğini öne sürmüşlerdir. Fakat kömürün kendiliğinden ısınma prosesi genellikle direkt yanma ve sorpsiyon temelli iki paralel reaksiyon ile tanımlansa da bu reaksiyonları kömürün kendiliğinden ısınması sürecini tam olarak açıklayamaz (Qi vd., 2012). Çünkü karbon oksitlerin salınımı da sadece kömürün oksidasyonunun sonucu değil, aynı zamanda oksijen içeren türlerin termal ayrışmasının da sonucudur. Ayrıca kimyasal adsorpsiyon ile ara birleşikler ve kararlı olmayan oksijenleşmiş ara ürünler de gaz içerikli olan ve olmayan diğer ürünlere ayrışır (Zhang vd., 2015).





Bu sebeple kömürün yapısındaki aromatik ve alifatik gruplar ile yüksek oranda oksijen içeren türlerinde (karboksiller, karboniller, aldehitler, kinonlar vb. gibi) reaksiyon modeli içerisinde değerlendirilmesi gerekir (Speight, 2013). Zaten aynı gaz oranına sahip kömürlerde bile gaz salınım oranlarının fonksiyonel gruplardan kaynaklı olarak farklı olduğu ve artan sıcaklığa bağlı olarak değişen CO₂ ve CO salınımları ile fonksiyonel grupların sayıları arasında ilişki olduğu bilinmektedir (Yangdong vd., 2012; Wojtacha-Rychter ve Smolinski, 2018). Dolayısıyla fonksiyonel grupların kendiliğinden yanma prosesine önemli etkilerinden dolayı iki paralel reaksiyon modeline ilaveten aktif grupların reaksiyonlarını da içeren üçüncü bir reaksiyonun da olduğu bir model kendiliğinden yanmanın irdelenmesi açısından daha doğrudur (Eşitlik 7-9) (Qi vd., 2012).



Bununla birlikte fonksiyonel grupların etkileri ayrı ayrı ve sıcaklığa bağlı olarak değerlendirilmelidir. Çünkü örneğin; özellikle karboksil ve karbonil formları kaynaklı olarak CO salınımı gerçekleşmekte iken, CO₂ salınımı ise bu gruplara ilaveten kömürün bünyesine adsorbe ettiği CO₂ miktarıyla alakalı olarak da gerçekleşmektedir (Qi vd., 2012). Bununla birlikte hidroksil gruplarının dehidrojenerasyonu oksidasyonun başlangıç seviyesinde gerçekleşmekte olduğundan oksidasyon sırasında karbonil gruplarının konsantrasyonu zamanla artış gösterir. Yani hidroksil grubunda CO oluşumuna dolaylı katkısı olmaktadır (Zhong vd., 2015). Yine alifatik hidro karbonlar havadaki oksijen ile reaksiyona girdikleri anda azalmaya başlamakta fonksiyonel gruplar oluşmaktadır (Zhou vd., 2017). Düşük aktivasyon enerjisi ve yüksek ısı salınımına sahip alifatik gruplar bu sebeple başlangıç seviyesinde kilit rol oynarlar (Wang vd., 2016). Bununla birlikte sıcaklığın artışı ile serbest radikallerin etkileri de artar. 100°C sıcaklığa gelindiğinde serbest radikallerin değişimleri 3 katına kadar artmış olur (Xu vd., 2017a). Bu noktada artan sıcaklık ile birlikte değişen kömürün boşluk yapısı da artan iç yüzey alanı ve boşluk alanları ile reaksiyonları hızlandırır (Qi vd., 2010). Ayrıca fonksiyonel gruplarda sadece oksidasyon temelli reaksiyonlar değil sıcaklığa bağlı içsel reaksiyonlar da gerçekleşmektedir (Qi vd., 2014b). Bu iki durumun ayrımı için ise oksijenli ortam ve inert ortam deneyleri gerçekleştirilmektedir (Li vd., 2016; Zhou vd., 2017; Xin vd., 2018). Bu değerlendirmelere göre diğer gruplar miktar olarak azalırken sıcaklık etkisi ile her iki durumda da (oksijen ve nitrojen altında) karboksilik ester ve karboksil artış göstermektedir. Oksijen etkisi ise alifatik hidrokarbonların, hidroksil gruplarının tüketimini arttırmakta, ayrıca da hidroksil grupları hariç oksijen içeren grupların oluşmasına yol açmaktadır. (Xin vd., 2018). Kömürün oksidasyonunda termal kırılma mertebeleri ise genel olarak alifatik gruplar > karboksilat ve aromatik gruplar > değişmiş aromatik gruplar

= polimerleşmiş eterler ve ketonlar olarak sıralanabilir (Parsa ve Chaffee, 2018). Dolayısıyla kömürün kimyasal yapısını oluşturan gruplar detaylı bir şekilde incelenmelidir.

2. KÖMÜRÜN KENDİLİĞİNDEN YANMASINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Kömürlerin kendiliğinden yanması; müdahale edilemez olan içsel faktörler (kömür özellikleri) ve müdahale edilebilir ya da kısmen müdahale edilebilir dışsal faktörlerin etkisi altındadır.

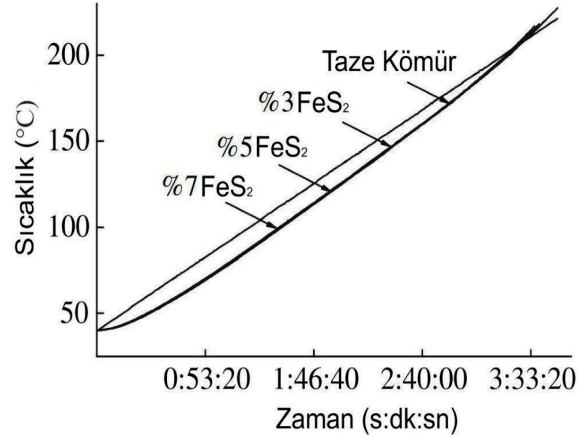
2.1. İçsel Faktörler

2.1.1. Sülfür İçeriği

Kömürün kendiliğinden yanması üzerine pirit içeriğinin etkisi uzun yıllar en önemli faktör olarak görülmüştür. Fakat günümüzde pirit içeriği yüksek kömürlerin dahi kendiliğinden yanma eğilimlerinin düşük çıkabildiği bilinmektedir (Özdeniz, 2003). Çünkü pirit daha ziyade nemce ve oksijence zengin ortamlarda (Qi vd., 2011), eğer küçük taneler şeklinde ise ve %5-10'u geçen miktarda kömür içerisinde bulunuyorsa kendiliğinden yanmayı düşük sıcaklık (yaklaşık 50°C) aşamasında (Braun, 1987) hızlandırabilmektedir (Münzer, 1975; Ghosh, 1986). En reaktif sülfür olan ve kömür içerisinde mikrometre boyutlarına kadar ince taneler şeklinde bulunan fromboidal pirit varlığı bu açıdan oldukça etkili olabilmektedir (Jendrus vd., 2016). Bununla birlikte piritteki kükürdün oksidasyonu sonucu açığa çıkan ısı kendiliğinden yanma reaksiyonları sonucu açığa çıkan ısının %10 kadarına tekabül etmektedir. Çoğu kömürde pirit içeriğinin %1'in de altında olması ise ısıl katkıyı ihmal edilebilir düzeye getirebilmektedir (Wang vd., 2003). Hatta pirit ilave edilen kömürlerde ısı artış oranının azaldığı ve kesişme noktası sıcaklığının arttığı tespit edilmiştir (Şekil 3).

Piritin reaktifliği az olup, düşük sıcaklık altında kuru ortamlarda neredeyse inerttir. Bu şartlar altında kömürün oksidasyonu sırasında pirit kömür yüzeyini koruyan bir tabaka oluşturarak boşluk ve çatlakları kapatarak ısı transferini ve kömür ile O₂ etkileşimini engelleyebilmektedir (Qi vd., 2011). Fakat pirit içeriğinin lineer olmayan bir şekilde kendiliğinden yanmayı hızlandırdığını öne süren çalışmalar da bulunmaktadır (Deng

vd., 2015a). Organik kükürt içeriğinin etkisinin ise oldukça düşük ya da hiç olmadığı yine araştırmacılar tarafından iddia edilmekte, kendiliğinden yanmanın S içeriğinden ziyade C ve N oranlarıyla ilişkili olduğu öne sürülmektedir (Xiao vd., 2018; Zhang vd., 2018).



Şekil 3. Pirit miktarına göre sıcaklık (Qi vd., 2011)

2.1.2. Kömürleşme Derecesi (Rank)

Kömür rankı arttıkça kömürün karbon yüzdesi, ısıl değeri, içsel yüzey alanı ve hava geçirgenliği artmakta, buna karşılık oksijen, hidrojen, uçucu madde, nem oranı ve aktif gruplar azalmaktadır (Qi vd., 2011; Speight, 2013; Gürdal vd., 2015). Bu özelliklerin tamamı kendiliğinden yanma üzerine etkili parametrelerdir. Bu sebeple düşük ranklı kömürler yüksek ranklı kömürlere göre kendiliğinden yanmaya daha yatkın olmaktadır (Beamish vd., 2001; Qi vd., 2011; Gürdal vd., 2015). Ancak antrasitler de dahil tüm kömür madenlerinde kendiliğinden yanma görülmektedir (Tuyen vd., 2016, 2017).

2.1.3 Kömürün Nem İçeriği

Kömürün neminin kendiliğinden yanması üzerine etkisi oldukça ihtilafli bir konudur. Bazı araştırmacılar kömürün nem içeriği arttıkça kendiliğinden yanmanın da arttığını ileri sürerken (Mahidin vd., 2002; Zhou vd., 2013; Ray vd., 2014; Nimaje ve Tripathy, 2016; Mohalik vd., 2017), bazı araştırmacılar ise aksini iddia etmektedir (Li ve Skinner, 1986; Qi vd., 2011). Bir diğer düşünceye göre ise kritik bir nem değerinden bahsetmek

gereklidir. Kömürde bulunan nemin de bu kritik değere oranına bağlı olarak nemin kendiliğinden yanmaya etkisi değişken olmaktadır (Nandy vd., 1972; Chen ve Stott, 1993; Vance vd., 1996; Beamish ve Hamilton, 2005; Xu vd., 2013). Nemin kendiliğinden yanmayı pozitif etkilediğini iddia eden görüşlere göre; su kimyasal reaksiyonlara dahil olarak yüksek reaktivitedeki hidroksil ve hidroperoksi üretimi sağlamakta, böylelikle sıcaklık artmakta, kendiliğinden yanma süreci hızlanmaktadır (Ford, 1981; Özdeniz, 2003).

Kömürün önce nemini kaybetmesi ve sonra tekrar nemlenmesi de kömürün kendiliğinden yanma eğilimini arttırmaktadır (Zapletal vd., 2018). Bununla birlikte kömürde nem kaybı ile yüzey çekimleri sonucu çatlaklar meydana gelerek oksijenin geçişi hızlanmaktadır (Çakır, 2003). Nemin kendiliğinden yanma üzerine negatif etkisi olduğunu iddia eden görüşlere göre ise; nem, miktarına bağlı olarak yüzey kaplayıcı tabaka oluşturarak ısı transferini zayıflatmakta ve kömür-oksijen temasını engellemektedir (Wang vd., 2003). Aynı zamanda da nemin buharlaşması ile uzaklaşan ısı sebebiyle oksidasyon hızı düşerek sıcaklık artışı için geçen süre uzamaktadır (Arısoy ve Akgün, 1994; Pone vd., 2007; Qi vd., 2011). Hatta bazı durumlarda (özellikle düşük sıcaklıklarda) nemin buharlaşması ile kaybedilen ısı oksidasyon ile kazanılan ısınının üstesinden gelebilmektedir (Stott, 1960; Beamish ve Theiler, 2015; Choudhury vd., 2016).

Nemin etkisinin değişken olduğunu iddia eden araştırmalara göre ise; kendiliğinden ısınma oranı kuru kömüre göre belli oranda nem artışıyla ciddi şekilde azalmakta, fakat kömürün neminin, nem tutma kapasitesinin % 40-50'si civarına düşürülmesi durumunda ise önemli derecede artmaktadır (Beamish ve Hamilton, 2005). Bu sebeple kritik bir değerden bahsedilebilir. Bu değer in altında veya üstündeki nem oranlarında kömür tarafından salınan ısı düşük seviyelerde olabilmektedir (Xu vd., 2013). Ancak kömürün neminin kendiliğinden yanma sürecine etkisini havadaki nem ile birlikte değerlendirmek daha doğru olabilir. Çünkü havadaki su buharı da kömüre adsorplanarak kömür sıcaklığının artmasına sebep olmaktadır. Net etkinin ise hangi prosesin dominant olduğu ile alakalı olduğu düşünülmektedir (Pone vd., 2007).

2.1.4. Uçucu Madde, Kül ve Mineral İçeriği

Kömürün kül içeriğine bağlı yapılan çalışmalarda farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bunun başlıca sebebinin etkiyi asıl belirleyenin külün mineral içeriği olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Beamish ve Blazak, 2005). Bu içeriklerden alkali maddelerin, kireç, soda ve demir bileşiklerinin oksidasyonu hızlandıracağı, alüminyum, silis, borat ve kalsiyum klorit in ise yavaşlatacağı düşünülmektedir (Didari, 1986; Morris ve Atkinson, 1988; Spiliä, 2012). Kömürün mineral içeriğinin kendiliğinden yanma sürecine etkisi üzerine yapılan bir çalışmada ise; kuvars ve siderit ile birlikte kaolinit bulunduran kömürlerin kül ile karıştırılması durumunda mineral içeriğinin ısı tutan bir davranış sergilediği belirlenmiştir. Mineral içeriğinin oksijenin karbon yüzeylerine ulaşımını engelleyerek kimyasal reaksiyon mekanizmasına etki ettiği düşünülmektedir. Fakat minerallerin doğal yollarla bulunması durumunda bu etkinin görülemediği belirtilmektedir (Beamish ve Arısoy, 2008). Kömürde uçucu madde artışı ise kendiliğinden yanmayı arttırdığını belirten birçok çalışma bulunmaktadır (Nandy vd., 1972; Mahidin vd., 2002; Ray vd., 2014; Nimaje ve Tripathy, 2016; Mohalik vd., 2017; Kataka vd., 2018). Uçucu külün bu etkisinin kömürde bulunan C-H ve C=O fonksiyonel gruplarının varlığını (metan, metil, etilen, asetilen, ester, karboksilat vb. gibi) artırıyor olmasından kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir (Mahidin vd., 2002).

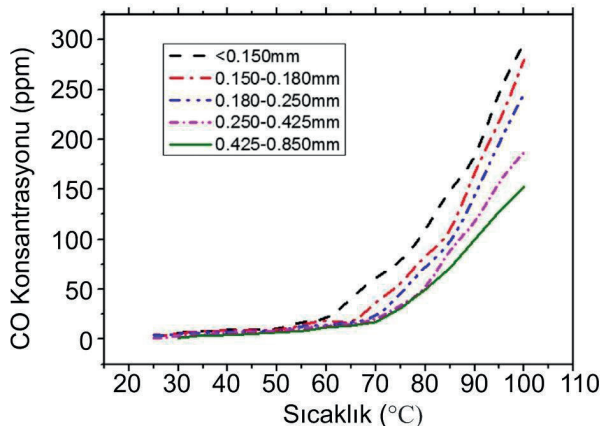
2.1.5. Kömürün Petrografik Bileşenleri

Kömürün petrografik birleşenlerinin kendiliğinden yanma üzerine etkisi tam olarak netlik kazanmamıştır. Kömürün ana yapısını oluşturan makro bileşenler olan litotiplerden; vitren, klaren ve düren, füsene oranla daha kolay yanmakta, yüksek ısıya ulaşıldığında ise füsene de aynı kolaylıkta yanabildiği bilinmektedir (Feng vd., 1973). Kömürün mikro bileşenleri olan maserallerin kendiliğinden yanma üzerine etkileri ise farklı iddiaları barındırmaktadır. Maserallerin reaktif gruplar olduğunu ve özellikle vitrinit ve liptinitin kendiliğinden yanmaya daha yatkın olduğunu öne süren (Mastalerz vd., 2010), 74°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise eksinitin oksidasyon hızının vitrinit ve inertinite göre daha yüksek olduğunu belirten (Morris ve Atkinson, 1988), düşük ranklı kömürler başta olmak üzere

tüm kömürlerde oksidasyon ile birlikte vitrinit yansıma değerlerinin arttığını ortaya koyan ve bunun da oksidasyonun önemli bir işareti olduğunu öne süren (Avila vd., 2014) çalışmalar olduğu gibi maserallerin kendiliğinden yanma üzerine herhangi bir etkisinin bulunmadığını belirten (Ray vd., 2014) araştırmacılar da bulunmaktadır. Farklı görüşlerden yola çıkarak maserallerin etkisi ile ilgili genel bir yargı ortaya konmadığı değerlendirilmesi de yapılmaktadır (Querol vd., 2008). Bu konuda daha detaylı araştırmalara ihtiyaç vardır.

2.1.6. Tane Boyutu

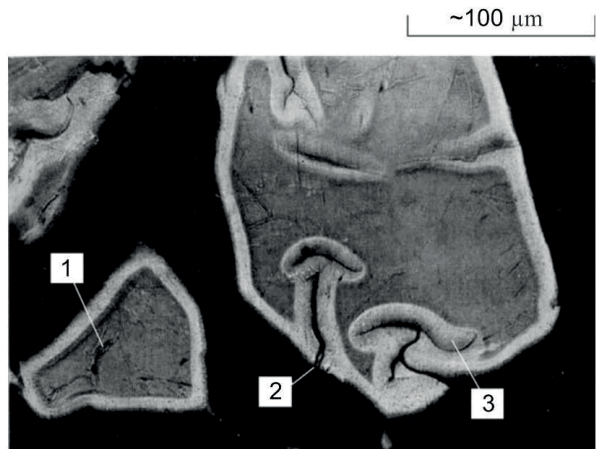
Kömürün tane boyutunun azalmasıyla birlikte temas yüzeyinin büyümesi kendiliğinden yanma eğilimini arttırmaktadır (Kaymakçı ve Didari, 2002; Kadioğlu ve Varamaz, 2003; Küçük vd., 2003; Özdeniz, 2010; Spiliä, 2012; Yuan ve Smith, 2012; Qin vd., 2012; Gürdal vd., 2015; Ören ve Şensöğüt, 2016; Zhang vd., 2016b). Bu etki sıcaklığa bağlı CO salınım miktarlarından da görülebilmektedir (Şekil 4). Bazı çalışmalara göre ise tane boyutunun bir noktaya kadar oksidasyonu hızlandırıcı etkisi olduğu, fakat kritik bir boyuttan sonra ise bu etkinin kaybolduğu öne sürülmektedir. Bu kritik değer farklı araştırmacılar tarafından 140 µm'den 5 mm'ye geniş bir aralıkta verilmektedir (Özdeniz, 2003). Çok küçük tane boyutlarına inildiğinde ise oksijenin hızlı bir şekilde tanelerin içerisine teneffüs etmesi maksimuma yaklaştığından artık daha fazla pozitif etki görülememektedir (Wang vd., 2003).



Şekil 4. Tane boyutu ve CO salınımı (Tang, 2015)

2.1.7. Boşluk Yapısı ve Oksidasyon Geçmişi

Kömürün yapısından dolayı oksidasyon, düşük sıcaklıklarda kömürün iç yüzey boşluklarında ve kömür tanelerinin dış kısımlarında ortaya çıkmaktadır (Şekil 5). Bununla birlikte oksidasyon daha ziyade iç yüzeylerde meydana gelir (Wang vd., 2003) ve iç yüzey alanı arttıkça oksidasyon eğilimi de artmaktadır (Gürdal vd., 2015). Bu sebeple kömürün boşluk sayısı artışının pozitif etkisinden bahsedilebilir (Choi vd., 2011). Ayrıca kömürlerin oksidasyon geçmişleri de mikro yapılar üzerine etkilidir (Liang vd., 2015; Deng vd., 2016; Meng vd., 2016). Bu etki ise kömürün rankına ve geçmiş oksidasyon şartlarına göre değişkenlik göstermektedir (Wang vd., 2017a).



1-Açık Gözenek 2-Kör Gözenek 3-Oksidasyon Kenarı

Şekil 5. Oksidasyon (275°C) sonrası kömür tanelerin mikroskopik görüntüsü (Krevelen, 1993)

Oksidasyon geçirmiş kömürlerin yüzey alanı artmakta ve önemli miktarda mikro boşluklar oluşmaktadır. Bunun sonucu olarak da kendiliğinden yanma eğilimi artmaktadır (Deng vd., 2016). Yerinde yapılan çalışmalarda da kendiliğinden yanma geçmişi olan bölgelerdeki kömürlerin kendiliğinden ısınmaya yatkınlıklarının arttığı bilinmektedir (Taraba ve Pavalek, 2016).

2.1.8. Kömürün Gaz İçeriği

Kömürün gaz içeriği; ısınma ile kömürün şişmesi, gazın salınması ile kömürün büzülmesi, metanın matriksten difüzyonu, çatlaklarda birleşen gazların akış değişimleri ile kömür oksijen reaksiyon

kinetikleri ve termal aktarım mekanizmalarını etkilemektedir. Metan salınımı ile kömür büzüşmekte ve geçirgenliği artmakta iken salınım sırasında oksijenin difüzyonu engellenmektedir. Diğer yandan salınan gazın kömürün içerisine difüzyonu ve bu difüzyonun süresi de bir başka etmen olarak göze çarpmaktadır. Difüzyon süresi kısa ise kömürün boşluklu kütlesi gaz ile dolarak dışarıdan oksijenin boşluklara girişini engellemekte ve kömürün okside olabilirliği zayıflamaktadır. Diğer taraftan ise bir kere matriksin metan içeriği azaldığında dışarıdaki hava kömürün içerisine sızmaya başlamaktadır. Metan açısından zengin kömürlerde büyük sızıntı kısmi basıncı, geçirgenlik ve kömür oksijen reaksiyon ısısının etkisi ile artan gaz akış hızı gibi etmenler ise daha şiddetli kömür oksijen reaksiyonu ve daha yüksek kendiliğinden ısınma sıcaklığı oluşturabilmektedir (Xia vd., 2015a). Öte yandan metan içeriği yüksek kömürlerde, kendiliğinden ısınma gaz ürünleri ve salınan ısı ile metan patlama riski artarak madencilik daha zor hale gelmektedir (Qiang vd., 2011; Adamus vd., 2011; Chu vd., 2011; Yu vd., 2013; Zapletal vd., 2018; Li vd., 2018). Bu tip damarlardaki drenaj uygulamalarında da kendiliğinden yanma durumu değerlendirilmeye katılmalıdır. Çünkü aynaya yakın kısımdan yapılan gaz drenajı kendiliğinden ısınma bölgesi genişliğini drenaj deliği civarında daraltsa da aynadaki ilerleme ile birlikte drenaj deliği ile ayna arasındaki mesafenin artışına bağlı olarak kendiliğinden yanma bölgesi genişliği de artmaktadır. Ayrıca drenaj hızının artışı ise kendiliğinden yanma bölgesinin bir miktar büyümesine sebep olabilmektedir (Yang vd., 2018).

2.2. Dışsal Faktörler

2.2.1 Jeolojik Özellikler

Jeolojik özellikler bakımından kalın damarların bulunduğu sahalarda, derin ocaklarda, göçüklerin yeryüzüne erişebildiği sığ ocaklarda, arızaların yoğun olduğu panolarda yangın çıkma olasılığı yüksek olup, derin ocaklarda jeotermal gradyan artışı ve artan arazi basıncı nedeniyle kırılmaların fazlaca görülmesi ve ezilen topukların oluşması sebebiyle kendiliğinden yanmaya ortam hazırlanmaktadır. (Didari,

1986). Kömür damarlarının artan eğimi ile de kayıpların fazlalaşarak geride bırakılan kömür miktarının artması da kendiliğinden yanma riskini arttırmaktadır (Morris ve Atkinson, 1986). Bitişik kömür damarlarının olması durumunda da büyük boşlukların oluşması tekrar tutuşma eğilimini artırır, ısınan bölge daha zor tahmin edilebilir ve aynadaki gaz göstergeleri üst damarın da etkisini içeribildiğinden yanıltıcı olabilir. Bu sebeplerle de kendiliğinden yanmadan kaçınılabilme olasılığı azalmaktadır (Yu vd., 2018). Bir başka jeolojik unsur ise termal alterasyondur. Mağmatik sızıntılar göreceli olarak kalsit ve CaO içeriğini arttırmakta ve bu tip kömürlerde C-C/C-H oranı yavaşça yükselmekte iken C-O, C=O ve COO- azalma trendi *göstermektedir*. Bununla birlikte termal olarak altere olan kömürler yüzeylerinde daha fazla piroliz makro boşlukları bulunabilmektedir. Bu sebeplerle de O₂'nin difüzyon kapasitesi artmakta ve yüzey aktif kısımlar ile O₂'nin etkileşimi yükselmektedir (Shi vd., 2018).

2.2.2. Madencilik Yöntemi

Kömürün kendiliğinden yanması açısından geri dönümlü ve dolgulu yöntemin tercih edilmesi önerilmektedir (Didari, 1986). Çünkü yeraltı kömür ocaklarında geride bırakılan açıklıklarda kendiliğinden yanma riski daha yüksektir ve madencilik metodu gereği arkada bırakılmak zorunda kalınan kömürler kendiliğinden yanma potansiyeline katkıda bulunmaktadır (Kaymakçı ve Didari, 2002; Tan vd., 2011; Xie vd., 2012a,b; Yu vd., 2013; Qi vd., 2015). Ayrıca ayak arkasında kesilmeden bırakılan ağaç tahkimat ya da alınamayan çelik tahkimat, göçük içinde hava dolaşımına yol açacağından, sakıncalı olmaktadır (Qiang vd., 2011). Bu sebeple ayak arkasının tam oturmuş olması hava kaçaklarını engelleyeceğinden oldukça önemlidir. Yapılacak dolgunun ise boşlukları iyi biçimde dolduracak şekilde yapılması gerekmektedir. (Didari, 1986). Tam mekanize göçertmeli kazı uygulamaları ise yüksek çıkarma yoğunluğu sebebiyle büyük miktarda kömürün geride bırakılmasına sebep olduğundan kendiliğinden yanmanın oluşmasına imkan sağlayabilmekte, ayrıca kömür aynasında büyük derinliklerde ve sert tavan taşlarının olduğu durumda gazın takip edilmesi de zorlaşmaktadır (Xie vd., 2012a,b). Oda topuk

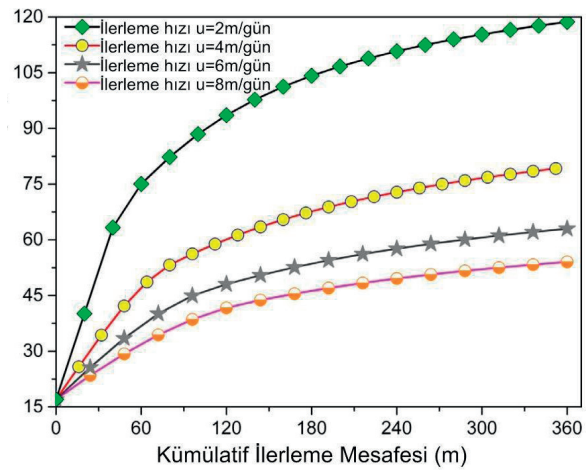
yönteminin kullanıldığı durumlarda ise, topukların yanması ya da zamanla oda-topuk boşluklarının kontrolsüz çöküşü gibi durumlarla karşılaşmak olasıdır. Bu sebeple genellikle çökertme ve dolgu yöntemleri tercih edilmektedir. Bununla birlikte komple dolgu yerine kutu-dolgu (box-filling) yöntemi gibi; yeraltını kısımlara ayırarak olası olumsuz durumlarda bir diğer kısmın etkilenmesini engelleyecek komple dolguya göre daha ekonomik yöntemler de önerilmektedir (Congliang vd., 2013). Ayrıca riskli bulunmayan sahalarda bile kömür yangınlarının meydana gelebildiği ve müdahalelerin uzun süreler aldığı bilinmektedir (Cliff, 2009). Bu sebeple her saha için; inert gaz enjektisi, kaçakları önleyici jel ya da 3 fazlı köpük kullanımı (Qi vd., 2014a), gerekirse bölgenin mühürlenerek oksijenin o bölgede kendini tüketmesi ve havalandırmanın bu bölgeye kaçakları önleyecek şekilde optimize edilmesi (Yu vd., 2013) gibi seçenekler için üretime başlamadan önce gerekli düzenleme ve planlamaların yapılması gerekmektedir.

2.2.3. Üretim (İlerleme) Hızı ve Ayna Genişliği

Yeraltı kömür ocaklarında kömürün üretim hızındaki artış, kömürün oksijenle temas süresini düşürerek kendiliğinden ısınma bölgesini küçültmekte ve ısınmayı azaltmaktadır (Şekil 6). Bu noktada geride bırakılan kısmı soğuma bölgesi (%18 ve üzeri O_2 içeren), oksidasyon bölgesi (%10-18 arası O_2 içeren) ve boğucu bölge (%10'un altında O_2 içeren) olarak değerlendirmek önemlidir. Geride bırakılan kısmın ön tarafında (soğuma bölgesi) kömürün oksijen ile reaksiyonu hızlanmakta ve daha fazla ısı salınmaktadır. Fakat hava sızıntıları da fazla olduğundan ısı buradan uzaklaşmakta, bu sebeple de kömür sıcaklığı yavaş bir şekilde artmaktadır. Belli bir derinliğe gelindiğinde ise (oksidasyon bölgesi) hava sızıntıları az olduğundan iyi bir ısı tutulumu sağlanmakta ve sıcaklık hızlı bir şekilde artabilmektedir. Daha ileri kısımda (boğucu bölge) ise yeterli oksijen bulunmadığından oksidasyon verimi ve kömürün sıcaklığı düşmeye başlamaktadır (Qin vd., 2011; Qi vd., 2014a).

Artan ilerleme hızı oksidasyon bölgesinin boğulma bölgesi haline dönüşmesini hızlandırmaktadır (Xia vd., 2015b). Bu sebeple 3 bölge ayrımı

prensibine dayalı minimum bir kazı hızının belirlenmesinin kritik öneme sahip olduğu düşünülmektedir (Deng vd., 2018). Fakat ilerleme hızındaki artış açıklıklarda sızıntı akış miktarını ve oksidasyon zonu genişliği ile CH_4 salınımını da arttırabilmektedir. Ayna genişliğindeki artış da yine aynı etkilere sebebiyet verebilmektedir. Bu nedenlerle havalandırma akış miktarı, ilerleme hızı, ayna genişliği ve kömürün oksidasyon oranı gibi parametreler metan etkisi ile birlikte değerlendirilmelidir (Xia vd., 2016).



Şekil 6. Üretim hızına bağlı olarak aynaya farklı uzaklıklarda sıcaklığın değişimi (Xia vd., 2015b)

2.2.4. Havalandırma

Kömür, ortamdaki havanın yetersizliğinde indirgenir iken yeterli havanın olduğu durumda kendiliğinden ısınma oranı artış göstermektedir (Deng vd., 2015b). Bununla birlikte açık havaya nazaran hava akışının olması da oksidasyonu arttırabilmekte (Yuan ve Smith, 2012), bir taraftan ise ısının uzaklaştırılmasını sağlamaktadır (Qi vd., 2011). Bu sebeple hava akışının etkisi iki yönlüdür. Düşük miktarda hava akışı oksidasyonu oldukça yavaşlatır iken, yüksek miktarda havanın geçişi ise ısının bölgede toplanmasının önüne geçmektedir (Morris ve Atkinson, 1998). Bu iki miktarın arasındaki kömürün oksidasyonu için yeterli ve ortaya çıkan ısının bölgeden uzaklaştırılmasını sağlayamayan optimum bir hava miktarından bahsedilmektedir (Kaymakçı ve Didari, 2002). Bununla birlikte havalandırmanın etkisi oksidasyonun hangi

aşamasında olunduğuna bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Düşük sıcaklık altında (<70-100°C) yüksek havalandırma oranları CO oluşumunun önüne geçer iken yüksek sıcaklık aşamasında ise aynı şartlarda CO oluşumu artmaktadır (Tang, 2015). Fakat hava akışının daha da artırılması durumunda ise kömür kesişme noktası sıcaklığına ulaşmamaktadır (Qi vd., 2011). Ayrıca oksijen konsantrasyonundaki değişim de kendiliğinden yanma üzerine önemli derecede etki etmektedir (Qi vd., 2015; Huangfu vd., 2018). Oksijen konsantrasyonundaki düşüş (%16–11,7) düşük sıcaklıklarda (<95°C) oksidasyon açısından önemli bir değişim göstermez iken bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında ise CO üretimindeki artış görünür seviyelere ulaşmaktadır (Su vd., 2017). Oksijen konsantrasyonunun %5'in altına düştüğü durumda ise kesişme noktası sıcaklığına ulaşamadığı belirtilmektedir (Xu vd., 2017b). Öte yandan yeraltında hava akışına etki edecek farklı parametreler de bulunmaktadır. Çalışma ortamı için gerekli olan hava gönderilirken çeşitli engeller, kesit daralmaları, regülatörler ve kapılar gibi sebeplerle oluşan basınç farklılıkları (Didari, 1986) ile göçük sahası ve kırık topuklardan hava kaçaklarının oluşması (Özdeniz, 2003) kendiliğinden yanmayı ayrıca artırıcı etmenler olarak gösterilmektedir. Bu gibi durumlarda özellikle oksidasyon için yeterli havanın sağlanıp, ısının uzaklaştırılmadığı bir hava akış değerinin olduğu başta oksidasyon bölgesi olmak üzere geride bırakılan kömürlerin olduğu kısımlarda kendiliğinden yanma için optimum şartlar oluşabilmektedir (Tan vd., 2011; Yuan ve Smith, 2012). Ayrıca kömürün gözenekliliğine bağlı olarak değişkenlik gösteren hava akış rejiminin ve kömür ile yan kayacın termal iletkenliklerinin de kendiliğinden yanma üzerine etkili olduğu bilinmektedir (Zhang vd., 2012; Wen vd., 2017). Dolayısıyla kömürün tipi, çalışma şartları, bölgenin özellikleri gibi birçok parametrenin değerlendirildiği hem ortama gerekli oksijenin gönderilmesi, hem oksidasyonun oluşumunun önüne geçilmesi hem de ısının uzaklaştırılması amaçlarını karşılayan her çalışma ortamı için farklı kritik bir hava değeri belirlemek gereklidir. Havalandırma hızının kritik hızın üzerinde seçilmesi durumunda metan problemi olan ocaklarda metan konsantrasyonu düşürülüyorsa da kömürün kendiliğinden ısınmasına katkı

sağlanabilmektedir (Xia vd., 2016). Kritik hızın üzerindeki havalandırma hızlarında oksijen konsantrasyonunda ve sızıntılardaki hava hızında artış olmakta ve oksidasyon bölgesinin genişleyerek, kütle içerisine ilerlemekte (Tan vd., 2011), alt ve üst havalandırma bağlantı galerilerinde oksidasyon bölgesi taban yoluna göre daha geniş hale gelebilmektedir (Hao vd., 2011). Kritik hızın altındaki havalandırma hızlarında ise 3 bölge çalışma aynasına yaklaşabilmektedir. Dolayısıyla kritik hızın altı ya da üstündeki değerler riski arttırabilmektedir (Xia vd., 2016).

2.2.5.Ortam Sıcaklığı ve Nemi

Kömürün kendiliğinden yanması ile ortam sıcaklığı arasında güçlü bir ilişki bulunmaktadır. Kömürün nem oranı ve özellikle havadaki yüksek orandaki nem kendiliğinden ısınma prosesini hızlandırarak prosesin sonraki aşamalara geçişine yardımcı etki yapmaktadır (Kaymakçı ve Didari, 2002; Ma vd., 2017; Wang vd., 2018). Ancak, kendiliğinden ısınan kömüre müdahale için tercih edilen yöntem zaman zaman kömürün ıslatılmasıdır (Didari, 1986). Bu durum kömürü nemlendirdiği gibi gelişen süreçte de ortam neminin artması sonucunu da doğurabilmektedir. Kömürün kendiliğinden yanmasına etki açısından havadaki nem ile kömürün neminin dengesi önemli bir husus olarak göze çarpmaktadır. Nemli kömür ile kuru hava temasında kömürün neminin buharlaşması sırasında kaybedilen ısı kömürün reaksiyonlarla kazandığı ısıdan fazla olduğunda veya nem oranı yüksek kömürlerde havanın nemi ile denge oluşumu geciktiğinde kendiliğinden yanma olayı gecikebilmekte ya da oluşmayabilmektedir. Fakat havadaki nem, nem oranı düşük kömür tarafından adsorbe edildiğinde ise kömürün ısınmasına sebebiyet verebilmektedir (Wang vd., 2003; Choi vd., 2011). Hava neminin kendiliğinden yanmaya bu pozitif etkisi nemi adsorbe eden fonksiyonel grupları daha fazla olan düşük ranklı kömürlerde daha fazla görülmektedir (Choi vd., 2011). Ortam ısı kömürün sıcaklığından fazla olduğunda ise daha ciddi bir şekilde kendiliğinden yanma hızlanabilmektedir (Qi vd., 2011; Wen vd., 2017). Öyle ki gerek stoklarda gerekse de havzalarda sadece 10°C'luk bir ortam sıcaklığı farkının; stoklarda termal sürüklenmenin oluşumunu 6-8

güne kadar kısalttığı, havzalarda ise birinde kendiliğinden yanma vakaları görülürken diğerinde görülmemeye durumunu ortaya çıkardığı bilinmektedir (Beamish vd., 2002; Arısoy ve Beamish, 2015). Yeraltında çalışılan derinliklerin artışı ile ortam sıcaklığının yükseleceği ve hava neminin artacağı düşünülürse madenler derinleştikçe kendiliğinden yanma riskinin de artacağı öngörülmektedir (Belle ve Biffi, 2018).

2.2.6. Stok Sahası Özellikleri

Stoklarda kendiliğinden yanma, ısının uzaklaştırılması imkanlarının kısıtlı olması sebebiyle özellikle uzun süreli stoklamalarda sıklıkla karşılaşılan (Li vd., 2014), zaman zaman alevli yangına dönüşebilen, müdahale edilmesi oldukça güç olan ve aylarca süren yangın söndürme çalışmalarına sebebiyet veren (Sipilä vd., 2012) önemli bir problemdir. Ayrıca yangının oluşmadığı durumlarda da ciddi kalori (%10-20) kayıpları (Arısoy ve Akgün, 2000; Şensöğüt ve Özdeniz, 2008) ve tane boyutu küçülmelerine (Şensöğüt ve Özdeniz, 2008) sebebiyet vermesinden dolayı da ekonomik kayıplar artabilmektedir. Bu sebeple stoklarda kendiliğinden yanma üzerine birçok çalışma yapılarak rüzgâr hızı, porozite, yığın eğimi, malzemenin stokta kalma süresi, stok yüksekliği, tane boyutu vb. gibi bazı parametrelerin etkileri incelenmiş ve bazı kritik değerler tespit edilmiştir (Akgün ve Essenhigh, 2001; Özdeniz, 2003; Sipilä vd., 2012; Zhu vd., 2013; Song vd., 2014; Zhang vd., 2016b). Bu parametrelerden yığın yüksekliği, kömürün tipi, alt kısımdan ısı kaybı, stok iç ısı ve rüzgâr hızı parametrelerinin yığının sıcaklık değişimini yüksek oranda etkilediği (Zhu vd., 2013; Zhang vd., 2016a,c; Tang ve Wang, 2018), havadaki nemin ve tane boyutunun ise küçük etkilerinin olduğu (Zhang vd., 2016a) düşünülmektedir. Her bir stok için diğer stok özelliklerine bağlı olarak kritik bir rüzgâr hızından bahsedilmektedir. Rüzgâr hızı bu kritik değer altına düştükçe stokta biriken ısının uzaklaştırılması azalmakta, rüzgâr hızının belli bir değer altına düşmesi durumunda ise ısı uzaklaştırma etkisi tamamen kaybolmaktadır. Bu değer üzerindeki durumlarda ise rüzgâr hızının artışı havanın taneler arasına daha fazla ve yeterli şekilde ulaşmasını sağladığından

oksidasyonu kuvvetlendirmekte sonuç olarak da ısının uzaklaştırılması üzerine etki negatif gibi görülebilmektedir. Bununla birlikte oksijen konsantrasyonunun artması da kendiliğinden yanma sürecini ciddi şekilde hızlandırmaktadır (Zhu vd., 2013). Stoklardaki bir diğer önemli parametre ise stok yüksekliğidir. Stok yüksekliği ile ilgili de yine kritik bir değerden bahsetmek mümkünse de burada da diğer stok özellikleri ve kömürün özellikleri farklı değerlerin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Örneğin 3 çeşit linyit üzerine yapılan çalışmada 1,5 metre yüksekliğe kadar tutuşma görülmediği, 2 metre ve üzerinde ise tutuşma görülmeye başladığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte stoklardaki sıcaklık artış oranları da yüksekliğe bağlı olarak değişmektedir (Akgün ve Essenhigh, 2001). Stok yüksekliğinin 9 metre olduğu farklı bir kömür türünde ise bu değer 5 metreye düşmesi tutuşma süresini 10 gün uzatırken, 5 metreden 1 metrelik bir düşüşün etkisi daha büyük olmakta ve stok tutuşma süresinin 18 gün daha uzadığı görülmektedir (Zhu vd., 2013). Bununla birlikte düşük yüksekliklerde stoklara hava girişine karşı dayanımın arttığı ve tutuşmanın da bu sebeple geciktiği söylenebilir. Dolayısıyla özellikle uzun stoklama sürelerinde daha düşük stok yüksekliklerinin seçilmesi tavsiye edilmektedir (Arısoy ve Akgün, 2000). Stoklardaki bir diğer önemli parametre ise porozitedir. Porozitenin azalması ile havaya karşı direnç artmakta ve oksijen eksikliği reaksiyonun baskılanmasını sağlamaktadır. Porozitedeki artış ise hava akış hızını artırarak ısı iletimini arttırmakta böylelikle de sıcaklık artışını azaltsa da bu azalma kendiliğinden tutuşmayı engelleyecek seviyede olamamaktadır (Akgün ve Essenhigh, 2001). Yani porozitenin azalması ile ısının uzaklaştırılmamasına göre reaksiyonun baskılanmasının etkisinin daha fazla olduğu düşünülmektedir (Zhu vd., 2013). Ayrıca stok yığınlarının sıkıştırılması ile porozitenin düşürülmesi her zaman maksimum sıcaklık artışını azaltmasa da okside olmuş kömür hacmini azalttığı bilinmektedir. Uzun süreli saklamalar için 0,1'den az, kömürün değer kaybını engellemek için ise 0,2'den az porozite olacak şekilde istifleme yapılması önerilmektedir (Zhang vd., 2016c). Stok dizaynında bir diğer parametre olan stok eğiminin azalması ile kendiliğinden tutuşma sürecinin önemli derecede uzadığını iddia eden araştırmalar

olduğu gibi (Akgün ve Essenhig, 2000), bu parametrenin etkisinin göreceli olarak daha az olduğunu öne süren çalışmalar da bulunmaktadır (Zhu vd., 2013). Çoklu stok dizaynları için ise birbirine daha yakın yığınlar oluşturulması sıcaklık artışını azaltacağından tercih edilebilir. Fakat bu durumda da gaz birikmesi artışı olacağını unutmamak gerekmektedir (Zhang vd., 2016c). Ayrıca stok sahalarında; kontrol edilemez dış etmenlerden (kar, rüzgar yağmur vb. gibi) daha az etkilenen kapalı stok sahalarının tercih edilmesi, meteorolojik durumun ve stoğun sürekli takibi ve uygun müdahale yönteminin hazırda bekletilmesi gibi önlemlerin alınması da önerilmektedir (Sipilä vd., 2012; Zhang vd., 2016a,b).

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kömürün kendiliğinden yanması, özellikle yeraltı kömür işletmelerinde işçi sağlığı ve ortam güvenliği açısından ciddi sorunlara yol açabilen bir problemdir. Ayrıca yangına dönüşme durumunda da yakın bölgelerde yolların çökmesi, üst yapıda değişikliklerin oluşması ve salınan gazlar (CO_2 , CO, NO, SO_2 vb.) ile insan sağlığı ve doğal yaşamın ciddi şekilde zarar görmesi de olasıdır. Kendiliğinden ısınma probleminde ısının ortamdaki uzaklaştırılması sağlanamaz ve/veya ilgili bölgeye müdahale edilmez ise (mühürleme, havalandırma ile N_2 gazı gönderilmesi, çeşitli köpüklerin püskürtülmesi vb. gibi) kömürün ısınması ve reaksiyonlar devam eder. İleriki aşamalara geçildiğinde gaz salınım miktarları da artacağından çalışma ortamı daha ciddi şekilde tehlikeye düşebilir. Kendiliğinden yanma vakası görülen ocaklarda müdahale yapılırsa da ciddi müdahale masrafları oluşur ve genellikle müdahale süreleri de uzun olduğundan çalışma günü kaybı, kapatılan bölgedeki kömürlerden ve varsa bölgede kalmış ekipmandan geçici veya sürekli olarak faydalanamama gibi ekstra maliyetler oluşması da oldukça muhtemeldir.

Kömürün kendiliğinden yanması karbon oksijen birleşimi kuramı ile açıklanan ve genellikle 3 aşamaya bölünen bir reaksiyonlar zinciridir. Bu aşamalar erken oksidasyon, hızlanan oksidasyon ve hızlı oksidasyon aşamalarıdır. Erken (yavaş) oksidasyon aşaması oksijenin kömüre fiziksel adsorpsiyonunun baskın olduğu fakat kimyasal adsorpsiyonun da gerçekleştiği özellikle

kömürdeki alifatik C-H grupları ile fonksiyonel gruplardan hidroksilin etkin olduğu aşamadır. Hızlanan oksidasyon aşamasında sıcaklığın da artışı ile birlikte kimyasal adsorpsiyon git gide baskın hale gelmeye başlar, fiziksel adsorpsiyonun etkinliği azalır ve kömür yapısındaki karboksiller, metil, metilen ve aldehid grupları ana aktif gruplar haline gelirler. Hızlı oksidasyon aşamasına gelindiği $150^\circ C$ üzerinde ise reaksiyonlar daha ziyade serbest radikallerin etkisi altına girer ve tüm serbest radikallerin değişim oranları 3 katına kadar artar. Tüm bu süreç içerisinde mümkünse ısı sürüklenmenin başlamadığı ve ortama salınan ısının daha düşük olduğu fiziksel adsorpsiyon yani erken oksidasyon aşamasında mühalale etmek en uygundur. Çünkü sonraki aşamalarda prosesin önüne geçmek gittikçe zorlaşmaktadır.

Kömürün kendiliğinden yanmasını etkileyen faktörler açısından pirit içeriği uzun yıllar temel sebep olarak görülmüştür. Fakat pirit kendiliğinden yanmayı bir miktar hızlandırabilmeyle birlikte bu etki sadece piritin çok küçük taneler halinde %5-10'u geçen oranda bulunması ve ortamın ya da kömürün yeteri kadar nemli olması durumunda görülebilmektedir. Yine organik sülfür içeriğinin de kendiliğinden yanma üzerine etkisi özellikle düşük sıcaklıklarda oldukça kısıtlıdır. Kömürün nem içeriğinin kendiliğinden yanma üzerine etkisi ise oldukça itilafli olup, pozitif, negatif ve değişken etkiden söz edilmektedir. Farklı bulguların sebebi ise kömürün nem tutma kapasitesine bağlı olarak değişiklik gösteren kritik bir nem içeriğinin varlığı ve havadaki nem ile kömürün nemi arasındaki ilişki olabilir. Buna göre kritik neme yaklaştıkça kendiliğinden yanma eğiliminin azaldığı, kritik nemin hem altına inildiğinde hem de üstüne çıktığında eğilimin arttığı söylenebilir. Kömürün önemli petrografik özelliklerinden vitrinit yansıması değişimi ile oksidasyon arasında kuvvetli bir ilişki söz konusudur. Bu sebeple özellikle kendiliğinden yanmaya eğilimli kömürlerde vitrinitlerin oksidasyon sürecinde önemli rol oynadığını düşünen araştırmacılar bulunmakta ise de gerek makro gerekse de mikro petrografik bileşenler ile ilgili daha detaylı çalışmalara ihtiyaç bulunmaktadır. Kömürün tane boyutunun azalması ile ise temas yüzeyi artmakta ve oksijenin etkileşimde olduğu kısımlar çoğalmaktadır. Bu sebeple de tane boyutunun azalması kendiliğinden yanma eğilimini arttırmaktadır. Fakat kömürün türüne göre

değişen kritik bir değerden sonra oksijenin taneler içerisine teneffüsü zaten maksimum seviyelere ulaştığından daha küçük tane boyutlarında bu ilişki gözlenememektedir. Bununla birlikte kömürün boşluk yapısı ve boyutlarının artışı da kendiliğinden yanma eğilimini arttırmaktadır. Kömürün oksidasyon geçmişi de bu özellikler üzerine etkili olduğundan birlikte değerlendirilmesi gerekebilir. Oksidasyon geçmişi olan kömürlerin bu anlamda ilk oksidasyon seviyesine bağlı olmak şartıyla dereceli olarak kendiliğinden yanmaya daha yatkın oldukları bilinmektedir. Kömürün gaz içeriği ise bu gazların salınımı sırasında oksijenin difüzyonunu engellerken, takip eden kömürde kapasitesine bağlı olarak yine bu gazla dolabilmekte ve böylelikle de kömürün okside olabilirliği azalmaktadır. Fakat kömür matriksinin gaz içeriğinin azalması ile de uzun vadede oksijenin difüzyonu için boşluklar artar ve böylelikle de kendiliğinden yanma hızlanır. Jeolojik yapı açısından ise kırık ve çatlak yapılarının fazla olduğu derin, geride bırakılan kömürün fazla olduğu eğimi yüksek ve kendiliğinden yanmanın gerçekleştiği yerin tespitinin zorlaştığı bitişik damarlı madenlerde kendiliğinden yanma eğilimi daha fazla olmaktadır. Kömürün kendiliğinden yanmasının daha ziyade geride bırakılan kısımlarda gerçekleştiği bilindiğinden madencilik yöntemi olarak göçertmeli ve dolgu yöntemlerin seçilmesi tavsiye edilmektedir. Oda-topuk yönteminin kullanıldığı durumlarda ise çökertme ve/veya dolgu yöntemlerinin uygulanması ve kutu-dolgu (box-filling) yöntemi gibi etkileşim alanlarını küçültebilecek yöntemlerin kullanılması tavsiye edilmektedir. Üretim hızının ise fazla seçilmesi tavsiye edilmekle birlikte metan içeriği yüksek damarlarda iki durumu da değerlendiren kritik bir hız seçilmesi gerekmektedir. Havalandırma açısından da hem ortamdaki ısıyı uzaklaştıracak, hem de oksidasyon bölgesini genişletmeyecek ya da çalışma aynasına yaklaştırmayacak kritik bir değerin seçilmesi uygun olacaktır. Ocak ortamının nemli olması durumunda kuru kömürlerde oksidasyon artmaktadır. Nemli kömür varlığında ocak havasının kuru olduğu durumda ise nemin buharlaşması ile kaybedilen ısı bazen oksidasyonla kazanılan ısıdan üstesinden gelebilmektedir. Bu sebeple ortam havasının kuru olması kendiliğinden yanmayı geciktirebilir ya da engelleyebilir. Ortam sıcaklığının yüksek olması ise kendiliğinden yanmayı hızlandırmaktadır.

Stok sahalarında ise kendiliğinden ısınma kaynaklı yangınlar oluşabildiği gibi tane boyutu küçülmeleri ve kalori kayıpları (%20'lere varan) gibi ekonomik zararlarla da karşılaşmaktadır. Bununla birlikte kapalı stok sahaları dış etmenlerden daha az etkilendikleri için tercih sebebidir. Stok sahalarında kendiliğinden yanmanın engellenmesi ya da yavaşlatılması için yüksekliği mümkün olan en az seviyede yığınlar oluşturulması, iyi havalandırma ile birlikte termal iletimi yüksek malzemeden yapılmış yığın altı malzemelerin kullanımı, sürekli kayıt-kontrol sistemlerinin kurulması, birçok noktadan ısının takip edilmesi, bölgesel hava durumunun; yağmurlar, ortam sıcaklığı, rüzgâr durumu ve kar yağışı gibi meteorolojik etkenler açısından sürekli takibi, yangına dayanıklı jel ile kömür üst yüzeyinin kapatılması, ateşe ve suya dayanıklı membran ile silo etrafının çevrilmesi, rüzgâr bariyerlerinin kurulumu, istifleme ve boşaltma işlemlerinin mümkün olduğunca kolay olabilecek şekilde dizaynının yapılması, olası yangınlarda müdahale için her siloda nitrojen müdahale ünitelerinin kurulması ya da kimyasal engelleycilerin hazır tutulması önerilmektedir.

Sonuç olarak kömür var olduğu sürece ve özellikle de kullanımı devam ettikçe kendiliğinden yanma probleminin devam edeceği aşikârdır. Ayrıca eğilimi az olduğu düşünülen ve uzun yıllar herhangi bir sinyal vermeyen kömür damarlarında dahi kendiliğinden yanma görülebilmektedir. Bu sebeplerle; kömür madenlerindeki yangınların sebepleri belirlenmeli, özellikle çoğunluğu kömürleşme derecesine sahip linyitlerden oluşan kömür rezervlerimiz olmak üzere tüm havzalarımızın risk haritaları çıkarılmalı, gerekli tedbirler alınarak müdahale stratejileri belirlenmeli ve sürekli takip sistemleri kurularak anlık kontroller yapılmalıdır. Ancak bu şekilde ciddi önlemler alınır ve uygulanır ise can kayıplarının yaşanmaması ve mali kayıpların azaltılması mümkün olabilir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar bu makalenin hazırlanmasındaki yardımlarından dolayı Maden Yüksek Mühendisi İlker ERKAN ve Kimyager Ebru İNAL'a teşekkürlerini sunarlar.

KAYNAKLAR

- Adamus, A., Sancer, J., Guranova, P., Zubicek, V., 2011. An Investigation of the Factors Associated with Interpretation of Mine Atmosphere for Spontaneous Combustion In Coal Mines. *Fuel Processing Technology*, 92, 663-670.
- Akgün, F., Essenhigh, R.H., 2001. Self-ignition Characteristics of Coal Stockpiles: Theoretical Prediction from a Two-dimensional Unsteady-State Model. *Fuel*, 80, 409-415.
- Arisoy, A., Akgün, F., 1994. Modelling of Spontaneous Combustion of Coal with Moisture Content Included. *Fuel*, 73,2, 281-286.
- Arisoy, A., Akgün, F., 2000. Effect of Pile Height on Spontaneous Heating of Coal Stockpiles. *Combustion Science and Technology*, 153, 157-168.
- Arisoy, A., Beamish, B., 2015. Reaction Kinetics of Coal Oxidation at Low Temperatures. *Fuel*, 159, 412-417.
- Avila, C., Wu, T., Lester, E., 2014. Petrographic Characterization of Coal as a Tool to Detect Spontaneous Combustion Potential. *Fuel*, 125, 173-182.
- Beamish, B. B., Arisoy, A., 2008. Effect of Mineral Matter on Coal Self-heating Rate. *Fuel*, 87, 125-130.
- Beamish, B. B., Blazak, D.G., 2005. Relationship Between Ash Content and R70 Self-heating Rate of Callide Coal. *International Journal of Coal Geology*, 64, 126-132.
- Beamish, B.B., Barakat, M.A., George, J.D.St., 2001. Spontaneous-combustion Propensity of New Zealand Coals Under Adiabatic Conditions. *International Journal of Coal Geology*, 45, 217-224.
- Beamish, B.B., Hamilton G.R., 2005. Effect of Moisture Content on the R_{70} Self-Heating Rate of Callide Coal. *International Journal of Coal Geology*, 64, 133-138.
- Beamish, B.B., Lau, A.G., Moodie, A.L., Vallance, T.A., 2002. Assessing The Self-Heating Behaviour of Callide Coal Using a 2-Metre Column. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 15, 385-390.
- Beamish, B.B., Theiler, J., 2015. Contrast in Self-Heating Rate Behaviour for Coals of Similar Rank, Coal Operators' Conference, 11-13 Şubat, The University of Wollongong, Sidney-Avustralya.
- Belle, B., Biffi, M., 2018. Cooling Pathways for Deep Australian Longwall Coal Mines of the Future. *International Journal of Mining Science and Technology*, Doi: 10.1016/j.ijmst.2018.02.001.
- Braun, E., 1987. Self Heating Properties of Coal. (N.B.S) National Bureau of Standards, NBSIR 87-3554, 108.
- BP, 2017. BP Energy Outlook 2017 Edition, <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/energy-outlook-2017/bp-energy-outlook-2017.pdf> 16 Şubat 2018.
- Carras, J.N., Young, B.C., 1994. Self-heating of Coal and Related Materials: Models, Application and Test Methods. *Progress in Energy and Combustion Science*, 20, 1-15.
- Chen, X.D., Stott, J.B., 1993. The Effect of Moisture Content on the Oxidation Rate of Coal during Near Equilibrium Drying and Wetting at 50 °C. *Fuel*, 72 (6), 787-92.
- Cheng, W., Xin, L., Wang, G., Liu, Z., Nie, W., 2015. Analytical Research on Dynamic Temperature Field of Overburden in Goaf Fire-Area Under Piecewise-Linear Third Boundary Condition. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 90, 812-824.
- Choi, H., Thirupathiraja, C., Kim, S., Rhim, Y., Lim, J., Lee, S., 2011. Moisture Readsorption and Low Temperature Oxidation Characteristics of Upgraded Low Rank Coal. *Fuel Processing Technology*, 92, 2005-2010.
- Choudhury, D., Sarkar, A. ve Ram, L. C., 2016. An Autopsy of Spontaneous Combustion of Lignite, *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 36, 2, 109-123.
- Chu, T., Zhou, S., Xu, Y., Zhao, Z., 2011. Research on the Coupling Effects Between Stereo Gas Extraction and Coal Spontaneous Combustion. *Procedia Engineering*, 26, 218-227.
- Ciesielczuk, J., Misz-Kennan, M., Hower, J.C., Fabianska, M.J., 2014. Mineralogy and Geochemistry of Coal Wastes from the Starzykowiec Coal-Waste Dump (Upper Silesia, Poland). *International Journal of Coal Geology*, 127, 42-55.
- Cliff, D., 2009, Spontaneous Combustion Management - Linking Experiment With Reality, 2009. Coal Operators' Conference, University of Wollongong & the Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 281-286.
- Congliang, L., Zhixiang, T., Kazhong, D., Peixian, L., 2013. Synergistic Instability of Coal Pillar and Roof

System and Filling Method Based on Plate Model. International Journal of Mining Science and Technology, 23, 145-149.

Çakır, A., 2003. Zonguldak Havzası Kömür Damarlarından Elde Edilecek Kendiliğinden Yanma Verilerinin Bir Uzman Sistem Programı ile Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 186.

Demirbilek, S., 1986, The Development of a Spontaneous Combustion Risk Classification System for Coal Seams, Doktora Tezi, Nothincom Universty.

Deng, J., Lei, C., Xiao, Y., Cao, K., Ma, L., Wang, W., Laiwang, B., 2018. Determination And Prediction on "Three Zones" of Coal Spontaneous Combustion in A Gob of Fully Mechanized Caving Face. Fuel, 211, 458-470.

Deng, J., Ma, X., Zhang, Y., Li, Y., Zhu, W., 2015a. Effects of Pyrite on the Spontaneous Combustion of Coal. International Journal Coal Science Technology, 2(4), 306–311.

Deng, J., Xiao, Y., Li, Q., Lu, J., Wen, H., 2015b. Experimental Studies of Spontaneous Combustion and Anaerobic Cooling of Coal. Fuel, 157, 261-269.

Deng, J., Zhao, J., Zhang, Y., Geng, R., 2014. Study on Coal Spontaneous Combustion Characteristic Temperature of Growth Rate Analysis. Procedia Engineering, 84, 796-805.

Deng, J., Zhao, J., Zhang, Y., Huang, A., Liu, X., Zhai, X., Wang, C., 2016. Thermal Analysis of Spontaneous Combustion Behavior of Partially Oxidized Coal. Process Safety and Environmental Protection, 104, 218-224.

Dias, C.L., Oliveria, M.L.S., Hower, J.C., Taffarel, S.R., Kautzmann, R.M., Silva, L.F.O., 2014. Nanominerals and Ultrafine Particles from Coal Fires from Santa Catarina, South Brazil. International Journal of Coal Geology, 122, 50-60.

Didari, V., 1986, Yeraltı Ocaklarında Kömürün Kendiliğinden Yanması ve Risk İndeksleri, Madencilik, 25 (4), 29-34.

Discover, 1999. China's on Fire, <http://discovermagazine.com/1999/oct/chinasonfire1697> 19 Şubat 2018.

EIA, 2017. International Energy Outlook, United States Energy Information Administration (E.I.A.), [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2017\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2017).pdf) 16 Şubat 2018.

Eroğlu, N., Gouws, M.J., 1993. Kömürün Kendiliğinden Yanmasına Ait Kuramlar. Madencilik, 17 (2), 13-18.

Ersoy, M., 2010. Sürdürülebilir Kalkınmada Avrupa Birliği ve Türkiye Kömür Madenciliği. Türkiye 17. Kömür Kongresi, Haziran 2010, 459-469.

Feng, K.K., Chakravorty, R.N., Cochrane, T.S., 1973. Spontaneous Combustion A Coal Mining Hazard. The Canadian Mining and Metallurgical Journal, 75-84.

Ford, P.C., 1981. The Water Gas Shift Reaction: Homogeneous Catalysis by Ruthenium and Other Metal Carbonyls. Accounts of Chemical Research, 14, 2, 31-37.

Ghosh, R., 1986. Spontaneous Combustion of Certain Indian Coals Some Physico-chemical Considerations. Fuel, 65, 1042-1046.

Gürdal, G., Hoşgörmez, H., Özcan, D., Li, X., Liu, H., Song, W., 2015. The properties of Çan Basın Coals (Çanakale – Turkey): Spontaneous Combustion and Combustion By-products. International Journal of Coal Geology, 138, 1-15.

Hao, S., Shuguang, J., Lanyun, W., Zhengyan, W., 2011. Bulking Factor of the Strata Overlying the Gob and a Three-Dimensional Numerical Simulation of the Air Leakage Flow Field. Mining Science and Technology (China), 21, 261-266.

Heffern, E. L., Coates, D. A., 2004. Geologic History of Natural Coal-bed Fires, Powder River Basin, USA. International Journal of Coal Geology, 59, 25-47.

Huangfu, W., You, F., Shao, Y., Wang, Z., Zhu, Y., 2018. Effects of Oxygen Concentration and Heating Rates on Non-isothermal Combustion Properties of Jet Coal in East China. Procedia Engineering, 211, 262-270.

Itay M., Hill C.R., Glasser D., 1989. A Study of the Low Temperature Oxidation of Coal. Fuel Processing Technology, 21, 81–97.

Jendrus, R., 2016. Chemical and Physical Aspect of Fires on Coal Waste Dumps, ISSN 2082-701+; eISSN 2450-5552, 8, 131-149.

Jiang, M., Qiu, J., Zhou, M., He, X., Cui, H., Lerro, C., Lv, L., Lin, X., Zhang, C., Zhang, H., Xu, R., Dang, Y., Han, X., Chen, Y., Tang, Z., Lin, R., Yao, T., Su, J., Xu, X., Liu, X., Wang, Y., Ma, B., Qiu, W., Zhu, C., Wang, S., Huang, H., Zhao, N., Li, X., Liu, Q., Zhang, Y., 2015. Exposure to Cooking Fuels and Birth Weight in Lanzhou, China: a Birth Cohort Study. BMC Public Health, 15:7 12.

- Kadioğlu, Y., Varamaz, M., 2003. The Effect of Moisture Content and Air-Drying on Spontaneous Combustion Characteristic of Two Turkish Lignites. *Fuel*, 1685-1693.
- Kam, A.Y., Hixson, A.N., Perlmutter, D.D., 1976a. The Oxidation of Bituminous Coal-1. *Chemical Engineering Science*, 31, 815-819.
- Kam, A.Y., Hixson, A.N., Perlmutter, D.D., 1976b. The Oxidation of Bituminous Coal-2. *Chemical Engineering Science*, 31, 821-834.
- Karsner G.G., Perlmutter D.D., 1982. Model for Coal Oxidation Kinetics. 1. Reaction Under Chemical Control. *Fuel*, 61(1):29-34.
- Kataka, M.O., Matiane, A.R., Odhiambo, B.D.O., 2018. Chemical and Mineralogical Characterization of Highly and Less Reactive Coal from Northern Natal and Venda-Pafuri Coalfields in South Africa. *Journal of African Earth Sciences*, 137, 278-285.
- Kaymakçı, E., Didari, V., 2002. Relations between Coal Properties and Spontaneous Combustion Parameters. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Science*, 26, Sayfa 59-64.
- Krishnaswamy S., Bhat S., Gunn R.D., Agarwal P.K., 1996a Low-temperature Oxidation of Coal. 1. A Single-Particle Reaction Diffusion Model. *Fuel*, 75(3):333 - 343.
- Krishnaswamy, S., Gunn, R.D., Agarwal, P.K., 1996b. Low-temperature Oxidation of Coal. 2. An Experimental and Modeling Investigation Using a Fixed-bed Isothermal Flow Reactor. *Fuel*, 75(3), 344 - 352.
- Kuchta, J.M., Hertzberg, M., Cato, R., Litton, C.D., Burgess, D., Van Dolah, R.W., 1975. Criteria of Incipient Combustion in Coal Mines. *Symposium (International) on Combustion*, 15, 1, 127-136.
- Kuenzer, C., Stracher, G.B., 2012. Geomorphology of Coal Seam Fires. *Geomorphology*, 138, 209-222.
- Küçük, A., Kadioğlu, Y., Gülaboğlu M.S., 2003. A Study of Spontaneous Combustion Characteristics of a Turkish Lignite: Particle Size, Moisture of Coal, Humidity of Air. *Combustion and Flame*, 133(3), 255-61.
- Li, B., Chen, G., Zhang, H., Sheng, C., 2014. Development of Non-isothermal TGA-DSC for Kinetics Analysis of Low Temperature Coal Oxidation Prior to Ignition. *Fuel*, 118, Sayfa 385-391.
- Li, L., Qin, B., Ma, D., Zhuo, H., Liang, H., Gao, A., 2018. Unique Spatial Methane Distribution Caused by Spontaneous Coal Combustion in Coal Mine Goafs: An Experimental Study. *Process Safety and Environment Protection*, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.01.014>
- Li, Y. H. ve Skinner, J. L., 1986. Deactivation of Dried Subbituminous Coal. *Chemical Engineering Communications*, 49, 81-98.
- Li, Z., Zhang, Y., Jiang, X., Zhang, Y., Chang, L., 2016. Insight into the Intrinsic Reaction of Brown Coal Oxidation at Low Temperature: Differential Scanning Calorimetry Study. *Fuel Processing Technology*, 147, 64-70.
- Liang, Y., Fuchao, T., Haizhu, L., Hui, T., 2015. Characteristics of Coal Re-Oxidation Based on Microstructural and Spectral Observation. *International Journal of Mining Science and Technology*, 25, 749-754.
- Ma, D., Qin, B., Song, S., Liang, H., Gao, A., 2017. An Experimental Study on the Effects of Air Humidity on the Spontaneous Combustion Characteristics of Coal. *Combustion Science and Technology*, 189 (12), 2209-2219.
- Mahidin U., Hiramoto U., Ishikawa S., 2002. The Evaluation of Spontaneous Combustion Characteristics and Properties of Raw and Upgraded Indonesian Low Rank Coals. *Coal Preparation*, 22, 81-91.
- Malley, C.S., Kuylenstiema, J. C. I., Vallac, H. W., Henze, D. K., Blencowe, H., Ashmore, M. R., 2017. Pretermbirth Associated with Maternal Fine Particulate Matter Exposure: A Global, Regional and National Assessment. *Environment International*, 101, 173-183.
- Mao, Z., Zhu, H., Zhao, X., Sun, J., Wang, Q., 2013. Experimental Study on Characteristic Parameters of Coal Spontaneous Combustion. *Procedia Engineering*, 62, 1081-1086.
- Mastalerz, M., Drobnik, A., Hower, J.C., O'Keefe, J.M.K., 2010. Spontaneous combustion and coal petrology. In: Stracher, G.B., Sokol, E.V., Prakash, A. (Eds.), *Coal and Peat Fires: A Global Perspective*. Volume 1: Coal - Geology and Combustion. Elsevier, 47-62.
- Meng, X., Gao, M., Chu, R., Wu, G., Fang, Q., 2016. Multiple Linear Equation of Pore Structure and Coal-Oxygen Diffusion on Low Temperature Oxidation Process of Lignite. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24, 818-823.
- Mohalik, N.K., Lester, E., Lowndes, I.S., 2017. Development of a Petrographic Technique to Assess

the Spontaneous Combustion Susceptibility of Indian Coals. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, doi: 10.1080/19392699.2017.1360874.

Morris, R., Atkinson, T., 1986. Geological and Mining Factors Affecting Spontaneous Heating of Coal. *Mining Science and Technology*, 3, 217-231.

Morris, R., Atkinson, T., 1988. Seam Factor and The Spontaneous Heating of Coal. *Mining Science and Technology*, 7, 149-159.

Münzer H., 1975. Textbook of coal petrology. 2nd ed. Berlin: Gebrüder Borntraeger. In: Stach, E., Mackowsky, M.T., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmüller, R., 387-388.

Nandy, D.K., Banerjee, D.D., Chakravorty, R.N., 1972. Application of Crossing Point Temperature for Determining the Spontaneous Heating Characteristics of Coals, *Journal of Mines, Metals and Fuels*, 20-41.

Nimaje, D.S., Tripathy, D.P., 2016. Characterization of Some Indian Coals to Assess Their Liability to Spontaneous Combustion. *Fuel*, 163, 139-147.

Novikova, S., Sokol, E., Khvorov, P., 2016. Multiple Combustion Metamorphic Events in the Goose Lake Coal Basin, Transbaikalia, Russia: First Dating Results, *Quaternary Geochronology*, 36, 38-54.

O'Keefe, J.M.K., Henke, K.R., Hower, J.C., Engle, M.A., Stracher, G.B., Stucker, J.D., Drew, J.W., Staggs, W.D., Murray, T.M., Hammon III, M.L., Adkins, K.D., Mullins, B.J., Lemley, E.W., 2010. CO₂, CO, and Hg emissions from the Truman Shepherd and Ruth Mullins Coal Fires, Eastern Kentucky, USA. *Science of the Total Environment*, 408, 1628-1633.

Oliveira, M.L.S., Boit, K., Pacheco, F., Teixeira, E.C., Schneider, I.L., Crissien, T.J., Pinto, D.C., Oyaga, R.M., Silva, L.F.O., 2018. Multifaceted Processes Controlling the Distribution of Hazardous Compounds in the Spontaneous Combustion of Coal and the Effect of these Compounds on Human Health. *Environmental Research*, 160, 562-567.

Ören, Ö., Şensöğüt, C., 2007. Kütahya Bölgesi Linyitlerinin Kendiliğinden Yanmaya Yatkınlıklarının Araştırılması. *Madencilik*, 46 (1), 15-23.

Ören, Ö., Şensöğüt, C., 2016. Determination of Safe Storage Types for Coals with Regard to Their Susceptibility to Spontaneous Combustion – Tuncbilek Coal Case. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, Doi: 10.1080/19392699.2016.1252339

Özdeniz, A.E., 2003. Kömür Stoklarındaki Kendiliğinden Yanma Olayının İncelenmesi - Garp Linyitleri İşletmesi (GLİ) Örneği. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 185 s.

Özdeniz, A.H., 2010. Determination of Spontaneous Combustion in Industrial-Scale Coal Stockpiles. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 32, 665-673.

Parsa, M.R., Chaffee, A.L., 2018. The Effect of Densification with NaOH on Brown Coal Thermal Oxidation Behaviour and Structure. *Fuel*, 216, 548-558.

Pis, J.J., Puente, G.D.L., Moran, A., Rubiera, F., 1996. A Study of the Self-heating of Fresh and Oxidized Coals by Differential Thermal Analysis. *Thermochemic Acta*, 279, 93-101.

Pone, J.D.N., Hein, K.A.A., Stracher, G.B., Annegarn, H.J., Finkelman, R.B., Blake, D.R., McCormack, J.K., Schroeder, P., 2007. The Spontaneous Combustion of Coal and Its By-Products in the Witbank and Sasolburg Coal Fields of South Africa. *International Journal of Coal Geology*, 72, 124-140.

Qi, G., Wang, D., Chen, Y., Xin, H., Qi, X., Zhong, X., 2014a. The Application of Kinetics Based Simulation Method in Thermal Risk Prediction of Coal. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 29, 22-29.

Qi, G., Wang, D., Zheng, K., Xu, J., Qi, X., Zhong, X., 2015. Kinetics characteristics of Coal Low-temperature Oxidation in Oxygen-depleted Air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 35, 224-231.

Qi, X., Wang, D., Milke, J.A., Zhong, X., 2011. Crossing Point Temperature of Coal. *Mining Science and Technology (China)*, 21, 255-260.

Qi, X., Wang, D., Milke, J.A., Zhong, X., 2012. Self-reaction of Initial Active Groups in Coal. *International Journal of Mining Science and Technology*, 22, 169-175.

Qi, X., Wang, D., Xue, H., Jin, L., Su, B., Xin, H., 2014b. Oxidation and Self-Reaction of Carboxyl Groups During Coal Spontaneous Combustion. *Spectroscopy Letters 48: An International Journal of Rapid Communication*, 173-178.

Qi, X., Wang, D., Zhong, X., Gu, J., Xu, T., 2010. Characteristics of Oxygen Consumption of Coal at Programmed Temperatures. *Mining Science and Technology*, 20, 372-377.

- Qiang, C., Zhong-jun, S., Xin-quan, Z., Hai-yan, W., 2011. Multi-field Coupling Laws of Mixed Gas in Goaf. *Procedia Engineering*, 26, 204-210.
- Qin, Y., Liu, W., Yang, C., Fan, Z., Wang, L., Jia, G., 2012. Experimental Study on Oxygen Consumption Rate of Residual Coal in Goaf. *Safety Science*, 50, 787-791.
- Qin, Y., Liu, W., Yang, W., Su, G., 2011. Numerical Simulation Study of Spontaneous Combustion in Goaf Based on Non-Darcy Seepage. *Procedia Engineering*, 26, 486-494.
- Querol, X., Izquierdo, M., Monfort, E., Alvarez, E., Font, O., Moreno, T., Alastuey, A., Zhuang, X., Lu, W., Wang, Y., 2008. Environmental Characterization of Burnt Coal Gangue Banks at Yangquan, Shanxi Province, China. *International Journal of Coal Geology*, 75, 93-104.
- Querol, X., Zhuang, X., Font, O., Izquierdo, M., Alastuey, A., Castro, I., Van Drooge, B.L., Grimalt, J.O., Elvira, J., Cabanas, M., Bartroli, R., Hower, J.C., Ayora, C., Plana, F., Lopez-Soler, A., 2011. Influence Of Soil Cover on Reducing The Environmental Impact of Spontaneous Coal Combustion in Coal Waste Gobs: A Review and New Experimental Data. *International Journal of Coal Geology*, 85, 2-22.
- Ray, S.K., Panigrahi, D.C., Varma, A.K., 2014. An Electro-Chemical Method for Determining the Susceptibility of Indian coals to Spontaneous Heating. *International Journal of Coal Geology*, 128-129, 68-80.
- Shi, Q., Qin, B., Liang, H., Gao, Y., Qiang, B., Qu, B., 2018. Effects Of Igneous Intrusions on the Structure and Spontaneous Combustion Propensity of Coal: A Case Study of Bituminous Coal in Daxing Mine, China. *Fuel*, 216, 181-189.
- Singh, R.N., Demirbilek, S., Turney, M., 1984. Kömürün Kendiliğinden Yanma Risk İndeksinin Maden Dizayını, Depolama ve Deniz Nakliyatına Uygulanması. *Türkiye 4. Kömür Kongresi, Zonguldak*, 203-221.
- Singh, R.V.K., 2013. Spontaneous Heating and Fire in Coal Mines. *Procedia Engineering*, 62, 78-90.
- Sipilä, J., Auerkari, P., Heikkilä, A.N., Tuominen R., Vela, I., Itkonen J., Rinne, M., Aaltonen, K., 2012. Risk and Mitigation of Self-heating and Spontaneous Combustion in Underground Coal Storage. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 25, 617-622.
- Smith, M.A., Glasser, D., 2005. Spontaneous Combustion of Carbonaceous Stockpiles. Part II: Factors Affecting the Rate of the Low-temperature Oxidation Reaction. *Fuel*, 84, 1161-1170.
- Song, Z., Zhu, H., Jia, G., He, C., 2014. Comprehensive Evaluation on Self-Ignition Risks of Coal Stockpiles Using Fuzzy AHP Approaches. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 32, 78-94.
- Speight, J.G., 2013. *The Chemistry and Technology of Coal*, Third Edition, Taylor and Francis Group, U.S.A., 807.
- Stott, J.B., 1960. Influence of Moisture on the Spontaneous Heating of Coal. *Nature*, 188, 54.
- Stracher, G.B., Taylor, T.P., 2004. Coal Fires Burning out of Control Around the World: Thermodynamic Recipe for Environmental Catastrophe. *International Journal of Coal Geology*, 59, 7-17.
- Su, H., Zhou, F., Li, J., Qi, H., 2017. Effects of Oxygen Supply on Low-temperature Oxidation of Coal: A Case Study of Jurassic coal in Yima, China. *Fuel*, 202, 446-454.
- Şensöğüt, C., Özdeniz, A.H., 2008. Decrease of Calorific Value and Particle Size in Coal Stockpiles. *Energy Sources, Part A*, 30:11, 988-993.
- Tan, B., Shen, J., Zuo, D., Guo, X., 2011. Numerical Analysis of Oxidation Zone Variation in Goaf. *Procedia Engineering*, 26, 659-664.
- Tang, Y., 2015. Sources of Underground CO: Crushing and Ambient Temperature Oxidation of Coal. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 38, 50-57.
- Tang, Y., Wang, H., 2018. Development of a Novel Bentonite-Acrylamide Superabsorbent Hydrogel for Extinguishing Gangue Fire Hazard. *Powder Technology*, 323, 486-494.
- Taraba, B., Pavelek, Z., 2013. Study of Coal Oxidation Behaviour in Re-opened Sealed Heating. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 40, 433-436.
- Tuyen, L.T., Ohga, K. Ve Isei, T., 2017. Susceptibility to Spontaneous Combustion of Vietnamese Anthracite. *Journal of MMIJ*, 133,6, 140-150.
- Tuyen, L.T., Tuan, N.V., Ohga, K., Isei, T., 2016. Characteristics of Spontaneous Combustion of Anthracite in Vietnamese Coal Mines. *Journal of MMIJ*, 132, 11, 167-174.
- Van Krevelen, D.W., 1993. *Coal: Typology-Chemistry-Physics-Constitution*. London: Elsevier, 627-658.

- Vance, W.E., Chen, X.D., Scott, S.C., 1996. The Rate of Temperature Rise of a Subbituminous Coal During Spontaneous Combustion in an Adiabatic Device: the Effect of Moisture Content and Drying Methods. *Combustion and Flame*, 106, 261-270.
- WHO, 2017. *World Health Statistics 2017: monitoring Health for the SDGs, Sustainable Development Goals*. World Health Organization (W.H.O), Editörler: L'IV Com Sàrl, Villars-sous-Yens, ISBN 978-92-4-156548-6, World Health Organization, France.
- Wang, D., Qi, X., Zhong, X., Gu, J., 2009. Test Method for the Propensity of Coal to Spontaneous Combustion. *Procedia Earth and Planetary Science*, 1, 20-26.
- Wang, D., Xin, H., Qi, X., Dou, G., Qi, G., Ma, L., 2016. Reaction Pathway of Coal Oxidation at Low Temperatures: A Model of Cyclic Chain Reactions and Kinetic Characteristics. *Combustion and Flame*, 163, 447-460.
- Wang, H., Dlugogorski, B. Z., Kennedy, E. M., 2003. Coal Oxidation at Low Temperatures: Oxygen Consumption, Oxidation Products, Reaction Mechanism and Kinetic Modeling. *Progress in Energy and Combustion Science*, 29, 487-513.
- Wang, K., Zhai, Z., Jiang, S., Ge, H., A., 2017a. Review of Spontaneous Combustibility of Oxidized Coal. *Advances in Engineering Research*, 120, 2055-2059.
- Wang, X., Luo, Y., Vieira, B., 2018. Experimental Technique and Modeling for Evaluating Heat of Rewetting Effect on Coals' Propensity of Spontaneous Combustion Based on Adiabatic Oxidation Method. *International Journal of Coal Geology*, 187, 1-10.
- Wang, Y., Shi, G., Guo, Z., 2017b. Heat Transfer and Thermodynamic Processes in Coal-bearing Strata Under the Spontaneous Combustion Condition. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, 71:1, 1-16.
- Wen, H., Yu, Z., Deng, J., Zhai, X., 2017. Spontaneous Ignition Characteristics Of Coal In A Large-Scale Furnace: An Experimental and Numerical Investigation, *Applied Thermal Engineering*. 114, 583–592.
- Wojtacha-Rychter, K., Smolinski, A., 2018. The Interaction Between Coal and Multi-Component Gas Mixtures in the Process of Coal Heating at Various Temperatures: An Experimental Study. *Fuel*, 150-157.
- Wu, Y., Wu, J., 2011. Experimental Study on Significant Gases of Coal Spontaneous Combustion by Temperature Programmed (TP). *Procedia Engineering*, 26, 120-125.
- Xia, T., Wang, X., Zhou, F., Kang, J., Liu, J., Gao, F., 2015b. Evolution of Coal Self-heating Processes in Longwall Gob Areas. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 86, 861–868.
- Xia, T., Zhou, F., Gao, F., Kang, J., Liu, J., Wang, J., 2015a. Simulation of Coal Self-heating Processes in Underground Methane-rich Coal Seams. *International Journal of Coal Geology*, 141–142, 1-12.
- Xia, T., Zhou, F., Wang, X., Zhang, Y., Li, Y., Kang, J., Liu, J., 2016. Controlling Factors of Symbiotic Disaster Between Coal Gas and Spontaneous Combustion In Longwall Mining Gobs. *Fuel*, 182, 886-896.
- Xiao, Y., Lü, H., Huang, A., Deng, J., Shu, C., 2018. A New Numerical Method to Predict the Growth Temperature of Spontaneous Combustion of 1/3 Coking Coal. *Applied Thermal Engineering*, 131, 221-229.
- Xie, Z., Cai, J., Zhang, Y., 2012b. Division of Spontaneous Combustion “Three-zone” in Goaf of Fully Mechanized Coal Face with Big Dip and Hard Roof. *Procedia Engineering*, 43, 82-87.
- Xie, Z., Zhang, Y., Jin, C., 2012a. Prediction of Coal Spontaneous Combustion in Goaf Based on the BP Neural Network. *Procedia Engineering*, 43, 88-92.
- Xin, H., Wang, D., Qi, X., Qi, G., Dou, G., 2014. Structural Characteristics of Coal Functional Groups Using Quantum Chemistry for Quantification of Infrared Spectra. *Fuel Processing Technology*, 118, 287-295.
- Xin, H., Wang, D., Qi, X., Zhong, X., Ma, L., Dou, G., Wang, H., 2018. Oxygen Consumption and Chemisorption in Low-temperature Oxidation of Sub-bituminous Pulverized Coal. *Spectroscopy Letters*, 51 (2), 104-111.
- Xu, Q., Yang, S., Tang, Z., Cai, J., Zhong, Y., Zhou, B., 2017a. Free Radical and Functional Group Reaction and Index Gas CO Emission during Coal Spontaneous Combustion. *Combustion Science and Technology*, DOI: 10.1080/00102202.2017.1414203, 1-15.
- Xu, T., Wang, D., He, Q., 2013. The Study of the Critical Moisture Content at Which Coal Has the Most High Tendency to Spontaneous Combustion. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 33, 117-127.
- Xu, Y., Wang, L., Tian, N., Zhang, J., Yu, M., Delichatsios, A., 2017b. Spontaneous combustion Coal Parameters

- for the Crossing-Point Temperature (CPT) Method in a Temperature-Programmed System (TPS). *Fire Safety Journal*, 91, 147–154.
- Yang, S., Hu, X., Liu, W. V., Cai, J., Zhou, X., 2018. Spontaneous Combustion Influenced by Surface Methane Drainage and Its Prediction by Rescaled Range Analysis. *International Journal of Mining Science and Technology*, 28, 2, 215-221.
- Yangdong, O., Liwen, G., Hongcui, M., 2012. Research on the Influence of Oxygen-containing Functional Group and Gas Emission by Coal Seams. *Energy Procedia*, 17, 1901-1906.
- Yu, T., Lu, P., Wang, Q., Su, J., 2013. Optimization of Ventilating Energy Distribution for Controlling Coal Spontaneous Combustion of Sealed Panel in Underground Coal Mines. *Procedia Engineering*, 62, 972-979.
- Yu, Z., Wen, H., Chen, X., Zhang, C., 2018. Integrated Approaches for Extinguishing the Fire of Coal Pillars in Contiguous Coal Seams. *Procedia Engineering*, 211, 963-971.
- Yuan, L., Smith, A.C., 2012. The Effect of Ventilation on Spontaneous Heating of Coal. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 25, 131-137.
- Yuan, L., Smith, A. C., 2011. CO ve CO₂ Emmissions from Spontaneous Heating of Coal Under Different Ventilation Rates. *International Journal of Coal Geology*, 88, 24-30.
- Zapletal, P., Koudelkova, J., Zubicek, V., Kral, T., Mokrosova, A., 2018. A New Method of Gas Drainage as a Solution for Dangerous Phenomena in Underground Coal Mines. *The Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin*, 7-12.
- Zhang, J., Choi, W., Ito, T., Takahashi, K., Fujita, M., 2016a. Modelling and Parametric Investigation on Spontaneous Heating in Coal Pile. *Fuel*, 176, 181-189.
- Zhang, J., Liang, Y., Ren, T., Wang, Z., Wang, G., 2016c. Transient CFD Modelling of Low-Temperature Spontaneous Heating Behaviour in Multiple Coal Stockpiles with Wind Forced Convection. *Fuel Processing Technology*, 149, 55-74.
- Zhang, J., Ren, T., Liang, Y., Wang, Z., 2016b. A Review On Numerical Solutions to Self-Heating of Coal Stockpile: Mechanism, Theoretical Basis, and Variable Study. *Fuel*, 182, 80-109.
- Zhang, L., Li, Z., He, W., Li, J., Qi, X., Zhu, J., Zhao, L., Zhang, X., 2018. Study on the Change of Organic Sulfur Forms in Coal During Low-Temperature Oxidation Process. *Fuel*, 222, 350-361.
- Zhang, Y., Bao, N., Huang, Z., Xue, B., Gao, Y., 2012. Research on Relationship Between Porosity of Coal, Amount of Air Leakage and Gradient of Wind Pressure. *Procedia Engineering*, 45, 774-779.
- Zhang, Y., Wang, J., Wu, J., Xue, S., Li, Z., Chang, L., 2015. Modes and Kinetics of CO₂ and CO Production from Low-temperature Oxidation of Coal. *International Journal of Coal Geology*, 140, 1-8.
- Zhong, X., Wang, M., Dou, G., Wang, D., Chen, Y., Mo, Y., Zhang, Y., 2015. Structural Characterization and Oxidation Study of a Chinese Lignite with the Aid of Ultrasonic Extraction. *Journal of the Energy Institute*, 88, 398-405.
- Zhou, C., Zhang, Y., Wang, J., Xue, S., Wu, J., Chang, L., 2017. Study on the Relationship Between Microscopic Functional Group and Coal Mass Changes During Low-temperature Oxidation of Coal. *International Journal of Coal Geology*, 171, 212–222.
- Zhou, Q., Zou, T., Zhong, M., Zhang, Y., Wu, R., Gao, S., Xu, G., 2013. Lignite Upgrading by Multi-Stage Fluidized Bed Pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 116, 35-43.
- Zhu, H., Song, Z., Tan, B., Hao, Y., 2013. Numerical Investigation and Theoretical Prediction of Self-Ignition Characteristics of Coarse Coal Stockpiles. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 26, Sayfa 236- 244.
- Zhu, J., He, N., Li, D., 2012. The Relationship Between Oxygen Consumption Rate and Temperature During Coal Spontaneous Combustion. *Safety Science*, 50, 842-845.

