



Derleme / Review

CEVHER HAZIRLAMADA MEKANİK AKTİVASYON UYGULAMALARI

MECHANICAL ACTIVATION APPLICATIONS IN MINERAL PROCESSING

Meryem Göktaş^{a,*},^a Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, M.Y.O., Makine ve Metal Teknolojileri, Metalurji Programı, BİLECİK

Geliş Tarihi / Received : 8 Ağustos / August 2017
Kabul Tarihi / Accepted : 15 Aralık / December 2017

Anahtar Sözcükler:

Cevher hazırlama,
 Mekanokimya,
 Mekanik aktivasyon,
 Öğütme,
 Değirmenler.

Keywords:

Mineral processing,
 Mechanochemistry,
 Mechanical activation,
 Grinding,
 Mills.

ÖZ

Mekanik aktivasyon, temel bir metalurjik süreç öncesinde mineralin bu süreçlerdeki durum değişimleri sırasındaki reaktifliğini artırmak üzere uygulanan bir ön-işlemdir. Cevher hazırlama proseslerinde mekanik aktivasyon işlemleri öğütme değirmenlerinde gerçekleştirilir. Çünkü cevher hazırlama proseslerinde mekanik aktivasyonun en önemli etkisi, fizikokimyasal özelliklerinde değişikliğe yol açacak şekilde mineral tanelerinin ufalanmasıdır. Mekanik aktivasyon sırasında mineralin kristal yapısı bozulur ve daha reaktif türler oluşur. Böylece, aşırı şartlar altında öğütülmüş mineral, elden geçirileceği metalurjik süreç sırasında artık daha aktif olarak davranacak ve bu durum, sürecin hızını artıracaktır. Tepkime sıcaklığını düşürmek, çözünürlük miktarı ve hızında artış sağlamak, suda çözünür bileşiklerin hazırlanması, basit ve daha ucuz reaktör üretimi ve daha kısa tepkime süresi gereksinimi mekanik aktivasyonun bazı üstünlüklerindedir. Bu nedenlerle, mekanik aktivasyon metalurjik süreçlerde çekici bir konu olmaktadır. Bu çalışmada ise, çeşitli cevher hazırlama tesislerinde, hidrometalurjik elden geçirim süreçlerinde mekanik aktivasyonun uygulamalarını inceleyen birçok çalışma ele alınarak incelenmiştir.

ABSTRACT

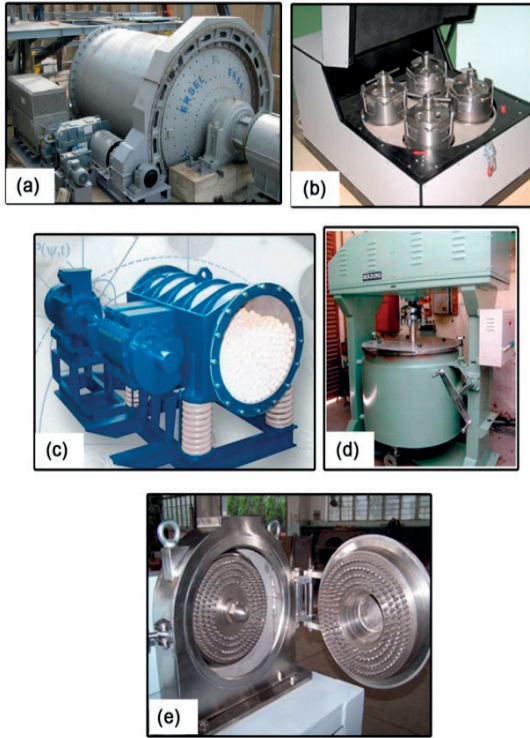
Mechanical activation is a pre-process applied to increase the reactivity of the mineral in the course of state changes in these processes prior to a basic metallurgical process. In the mineral preparation processes, the mechanical activation processes are carried out in the grinding mills. Because the most important effect of mechanical activation in mineral preparation processes is the milling of mineral particles, which leads to a change in their physicochemical properties. During mechanical activation, the crystal structure of the mineral deteriorates and more reactive species form. Thus, under extreme conditions, the milled mineral will now be more active during the metallurgical process to be carried out, and this will increase the process speed. Reducing the reaction temperature, increasing the amount of solubility and speed, preparation of water-soluble compounds, simple and cheaper reactor production and shorter reaction time requirements are some of the advantages of mechanical activation. For these reasons, mechanical activation is an attractive topic in metallurgical processes. In this study, several studies investigating the application of mechanical activation in hydrometallurgical leaching processes in various mineral processing plants have been examined.

* Sorumlu yazar: merem.goktas@bilecik.edu.tr * <https://orcid.org/0000-0003-1583-8300>

GİRİŞ

Aşırı ince öğütmenin, cevherler üzerine uygulandığında üç farklı mekanizmasından bahsetmek mümkün olup bunlar; (1) Serbestleşme etkisi (2) Taneler üzerinde oluşacak olan pasifleştirici film tabakasının uzaklaştırılması ve (3) Mekanik aktivasyon (Celep ve Alp, 2008) olarak sıralanabilir.

Aşırı öğütmeyle, ince tane sayısı artmakta, böylece daha önce ortaya çıkmamış taze yüzeyler oluşmaktadır (Baldyrev, 2004). Mekanik aktivasyonun başlıca etkisi, fizikokimyasal özelliklerinde değişikliğe yol açacak şekilde mineral tanelerinin ufalanmasıdır. Mekanik aktivasyon sırasında mineralin kristal yapısı bozulur ve daha reaktif türler oluşur. Böylece, aşırı şartlar altında öğütülmüş mineral, elden geçirileceği metalurjik süreç sırasında artık daha aktif olarak davranacak ve bu durum, sürecin hızını artıracaktır (Baláz ve Achimovičová, 2006).



Şekil 1. Endüstriyel amaçla kullanılan değirmenler (a) Döner tamburlu değirmen, (b) Gezegenel değirmen, (c) Titreşimli değirmen, (d) Karıştırmalı değirmen, (e) Milli değirmen (Göktaş, 2013)

Tane boyutunun küçültülmesi için belirli bir dış kuvvetin yeterli bir süre ve hızla taneye uygulanması gerekir. Aksi takdirde kuvvetin etkisi

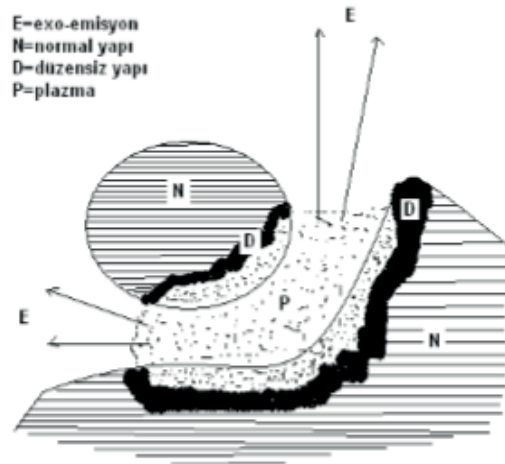
kalktığında, tane ilk şeklini tekrar alacak, yani malzemenin iç kuvvetleri yenilemeyecek ve tane boyutu küçülmeyecektir (Yıldız, 1999).

Mekanokimya, kimyasal, fiziksel ya da fizikokimyasal durum değişikliklerinin mekanik enerji aktarımının yoğun olduğu bir sistemde gerçekleşmesidir (Baláz, 2000). Mekanokimyasal bir ön işlem olan mekanik aktivasyon ise, kavurma ya da liç gibi temel bir metalurjik süreç öncesinde mineralin bu süreçlerdeki reaktifliğini artırmak üzere uygulanır ve mekanik enerjinin yoğun biçimde aktarılabildiği öğütme değirmenlerinde gerçekleştirilir (Baláz, 2000; Wang ve Forsberg, 2007).

Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmenler Vibrokinetik enerji değirmeni, planeteri (gezegenel hareketli) değirmenler, santrifüj değirmenler, eksantrik titreşimli değirmenler, karıştırmalı bilyalı değirmenler ve jet değirmenlerdir. Bu değirmenlerden endüstriyel olarak kullanılanları Şekil 1’de yer almaktadır (Göktaş, 2013).

1. MEKANİK AKTİVASYON TEORİSİ

Mekanokimyada ilk model Thiessen isimli bir araştırmacı tarafından 60’lı yıllarda “Magma-Plazma Modeli” olarak ortaya konmuştur. Bu modele göre, birbirleriyle çarpışan partiküllerin temas noktalarında büyük miktarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji, katı maddenin bir üst enerji seviyesine çıkmış kısımlarının, elektron ve fotonların emisyonuyla (yayılmalarıyla) karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterli olmaktadır (Şekil 2).



Şekil 2. Çarpışan taneler için Magma-plazma modeli (Thiessen vd., 1967)

Temas halindeki partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olup bölgesel sıcaklıklar 10000°K'nin üzerine çıkabilmektedir. Thiessen, enerji seviyesinin arttığı hal esnasında veya işlem tamamlanır tamamlanmaz partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların sonucu olarak ortaya çıkan plazma reaksiyonlarını fark etmiştir. Bu gözlemler tek bir mekanizmaya uymayan mekanik aktive edilmiş reaksiyonlar için önemli sonuçlar ortaya koymuştur (Baláz, 2000).

Smekal (1952), mekanik aktivasyon terimini "katının reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlayan bir proses" olarak ifade etmektedir. Yapıda ya da kompozisyonda bir değişim mevcutsa bu mekanokimyasal bir prosesdir. Butjagin adlı bilim adamı mekanik aktivasyonu katı yapısında stabil değişimler nedeniyle reaksiyon kabiliyetinde bir artış olarak tarif etmiştir (Baláz, 2000; Celep ve Alp, 2008).

2. MEKANİK AKTİVASYONUN ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI

Birçok avantajı olan mekanik aktivasyonun endüstriyel bazdaki uygulamalarının bazıları aşağıda kısaca anlatılmaktadır.

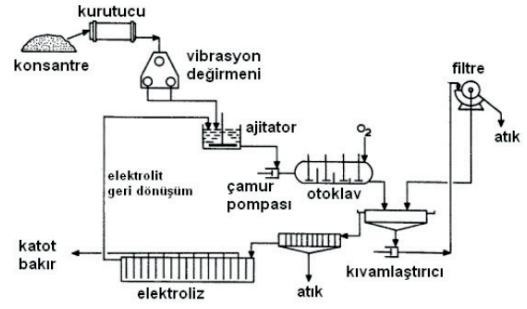
2.1.Lurgi-Mitterberg Prosesi

Şekil 3'de akım şeması verilen Lurgi-Mitterberg prosesi ile bakır eldesinde, kalkopiritin ($CuFeS_2$) liç edilebilirliği, titreşimli bir değirmen vasıtasıyla mekanik aktive edilerek artırılmıştır. Kalkopirit konsantresinin liç işlemi endüstriyel skalada Lurgi-Mitterberg prosesinde test edilmiştir. Kalkopirit, liç edici maddelere karşı oldukça refrakterik özelliğe sahiptir. Yüksek basınç ve sıcaklıklar altında bile bakır kazanımı yaklaşık % 20'ler seviyesindedir (Habashi, 1978). Böylelikle kalkopirit konsantresinden yaklaşık %96 verimle bakır kazanımı sağlanmıştır. Yetmişli yıllarda kullanımda olan bu prostesten yüksek operasyon maliyetleri ve yüksek enerji tüketimi nedeniyle vazgeçilmiştir (Baláz, 2000).

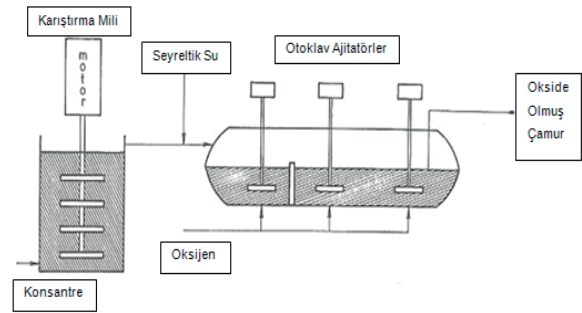
2.2. Activox Prosesi

Son yıllarda Avustralya'da sülfürlü cevher konsantrelerinin kavrulması ön işlemine alternatif olarak geliştirilmiş olan Activox prosesinin şematik görünümü Şekil 4'de verilmiştir. Bu proses, ultra-ince öğütme ve öğütme altında basınçlı

oksidasyon olmak üzere iki operasyon ünitesi içermektedir. Mekanik aktivasyon genelde ilk kademedeki gerçekleşir. İlk kademedeki gelen seyreltilmiş çamur, basınçlı oksidasyon işleminin gerçekleştiği otoklav kademesine geçer (Corrans vd., 1995).



Şekil 3. Lurgi-Mitterberg prosesinin akım şeması (Bianardi ve Pietsch, 1976).



Şekil 4. Activox prosesinin şematik görünümü (Corrans vd., 1995).

2.3. Irigetment Prosesi

Eski Sovyetler Birliği'nde altın içeren bazı sülfürlü minerallerin siyanürleştirme liçi üzerine mekanik aktivasyonun etkisi olduğunun belirlenmesiyle geliştirilen yoğun çalışmalar, IRIGETMET prosesinde denenmiştir. Mekanik aktivasyon sonrasında siyanürleştirme süresi kısalmıştır. Mekanik aktivasyon işlemi ile altın kazanımı %11 civarında artmış, siyanürleştirme süreci kısalmıştır. Mekanik aktivasyon işlemi ile altın kazanımında artış olmasına rağmen NaCN tüketiminde artış olmamaktadır (Baláz, 2000).

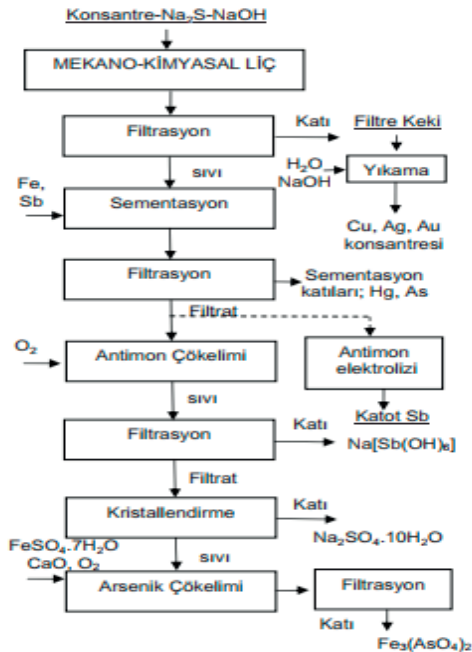
2.4. Sunshine Prosesi

Sunshine Mining & Refining Company isimli şirket 1984 yılında antimon, bakır ve gümüş içeren sülfürlü kompleks cevherlerin hidrometalurjik

işlemine yeni bir yaklaşım ortaya koymuştur. Bu çalışma, nitrik asit uygulamalı sülfürik asit oksijen basınç liçine dayanmaktadır. Bu işlem, tetrahedritin alkali liçinden sonra oluşan katı atıktan gümüş ve bakır kazanımına izin vermektedir. Çok sayıdaki altın yataklarından elde edilen cevherler, çok ince öğütme işlemine karşı dirençlidir. Metprotech prosesi'nde ise öğütme işlemi yapılacak besleme çamuruna siyanür ilavesi yapılmakta ve altının siyanürleştirilmesi değirmen içinde gerçekleştirilmektedir. Bu mekanokimyasal liç işlemi, altının bir kısmının doğrudan değirmende kazanılmasını sağlamaktadır. Bu faktör de siyanürle yapılan kimyasal liç işlemiyle altın kazanımı maliyetinde önemli avantaj sağlamaktadır. Bu prosesin ilk endüstriyel uygulaması 1988 yılında yapılmış, 1988-1998 yılları arasında Güney Afrika, Avustralya ve Yeni Zelanda'da da hizmete girmiştir (Baláz, 2000).

2.5. Melt Prosesi

1992 yılında Berlin Teknik Üniversitesi ile Slovakya Bilimler Akademisi ortaklaşa olarak yeni bir metodu test etmişlerdir. Bu yeni proses (MELT-Mechanochemical Leaching of Tetrahedrite) Slovakya'da yarı endüstriyel skaladaki atritörlerde denenmiştir (Baláz, 2000; Erkuş, 2006). Şekil 5'de bu proses için örnek bir akım şeması verilmiştir (Sekula vd., 1998; Baláz and Achimovicová, 2006).



Şekil 5. Melt Prosesi Akım Şeması (Sekula vd., 1998; Baláz and Achimovicová, 2006).

2.6. Metprotech Prosesi

Yoğun bir laboratuvar ve pilot çalışmaları sonrasında madencilik ve metalurjik uygulamalar için uygun bir öğütme işlemi METPROTECH tarafından geliştirilmiştir. Çok sayıdaki altın yatağı, çok ince öğütme işlemine karşı dirençlidir. Bu proseste ise öğütme işlemi yapılacak besleme çamuruna siyanür ilavesi yapılmakta ve altının siyanürleştirilmesi değirmen içinde gerçekleştirilmektedir. Bu mekanokimyasal liç işlemi, altının bir kısmının doğrudan değirmende kazanılmasını sağlamaktadır. Bu faktör de siyanürle yapılan kimyasal liç işlemiyle altın kazanımı maliyetinde önemli avantaj sağlamaktadır. METPROTECH prosesinin ilk endüstriyel uygulaması 1988 yılında yapılmış, 1988-1998 yılları arasında Güney Afrika, Avustralya ve Yeni Zelanda da hizmete girmiştir (Baláz, 2000; Küçük, 2006; Erkuş, 2006).

3. LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Tepkime sıcaklığını düşürmek, çözünürlük miktarı ve hızında artış sağlamak, suda çözünür bileşiklerin hazırlanması, basit ve daha ucuz reaktör üretimi ve daha kısa tepkime süresi gereksinimi mekanik aktivasyonun bazı üstünlüklerindedir. Bu nedenlerle, mekanik aktivasyon metalurjik süreçlerde çekici bir konu olmaktadır. Çeşitli önemli endüstriyel minerallerin hidrometalurjik elden geçirim süreçlerinde mekanik aktivasyonun etkisini inceleyen çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Baláz, 2003; Welham, 2000; Welham, 2002; Pourghahramani ve Forssberg, 2007; Erdemoğlu, 2009; Erdemoğlu, vd., 2010, Taşkın vd., 2005a; Taşkın vd., 2005b, Taşkın, 2005).

Bu nedenlerle mekanik aktivasyon, metalurjik süreçlerde çekici bir konu olmaktadır. Dolayısıyla önemli endüstriyel minerallerin hidrometalurjik veya pirometalurjik elden geçirim süreçlerinde mekanik aktivasyonun etkisini inceleyen çalışmalara yer verilmiştir. Mekanik aktivasyon işlemi ile tungsten karbür üretmek için CaWO_4 ve kokun karbotermik kavurma işlemi öncesinde birlikte öğütülmesinin karbotermik tepkime hızında belirgin artışlara yol açtığı bildirilmektedir (Welham, 2000; Welham, 2002). Bir diğer çalışmada ise mekanik aktivasyon işlemi sülfürlü minerallerin termal süreçlerinde, oksidasyon, bozulma ve süblimleşme sıcaklıklarını düşürdüğü görülmüştür (Baláz ve Ebert, 1991).

Planeteri bilyalı değirmende gerçekleştirilen mekanik aktivasyonun hematitin hidrojen gazıyla indirgenme davranışını değiştirdiğini; indirgenme sıcaklığının düşük sıcaklık zonunda gerçekleştiğini bildirmişlerdir (Pourghahramani ve Forssberg, 2007). Benzer şekilde, stronsiyum karbonat üretiminde kullanılan SrS üretmek amacıyla selestitin (SrSO_4) kokla birlikte öğütülerek mekanik olarak aktifleştirilmesi, SrS'ün $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'den daha düşük sıcaklıklarda oluşmasını sağladığı açıklanmaktadır (Erdemoğlu ve Gock, 2009; Erdemoğlu, 2009).

Küçük (2006) tarafından yapılan bir başka çalışmada, orijinal ve 15 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin farklı ısıtma hızlarında alınan TG analizinden kinetik incelemesi yapılmıştır. Ozawa yöntemine göre yapılan kinetik incelemede mekanik aktivasyon işleminin, alunitin dehidratasyon ve desülfatasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjilerine etkileri incelenmiştir. Şekilden görülmektedir ki mekanik aktivasyon işlemi aktivasyon enerjisindeki değerler de oldukça etkili olmuştur. Alunit cevherinin kısmen de olsa amorflaşması, özellikle dehidratasyon kademesinin gerekenden daha erken sıcaklıklarda başlatmakta, bu reaksiyon için gereken aktivasyon enerjisi ise düşmektedir. Amorflaşmanın %100 oranında olmaması, daha ileri derecedeki reaksiyon kademesinde aynı aktivasyon enerjisi değerlerini gösterdiği ifade edilmiştir.

Taşkın vd. (2005a, 2005b) yaptıkları seri çalışmalar da boksit mineralinin mekanik aktivasyonu üzerinde durmuşlardır. Diasporik boksit mineraline CaO ve soda külü katkısından sonra 15 ve 30 dakika süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Bu işlemler sonrası elde ettikleri XRD analizi sonuçları, harmanda bulunan α -kuvarz ve muskovitin yapısal kararlılığını koruduğunu, diasporit yapısında kısmen amorflaşma gerçekleştiğini, bunlara karşılık kalsit, hematit, kaolinit, soda, CaO ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ yapılarında ciddi oranda amorflaşma olduğunu ortaya koymuştur. Aktive edilmemiş boksit harmanının 600 , 700 ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de farklı sürelerdeki kalsinasyon ve oda sıcaklığındaki liç işlemleri sonrasında % 8-18 aralığında alumina elde edildiği, buna karşılık 15 dakika süreyle mekanik aktive edilmiş harmanın $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki kalsinasyonu ve oda sıcaklığındaki liç işlemi sonrası % 70-77 aralığında alumina elde edildiği belirtilmiştir. Buradan da mekanik aktivasyon işleminin alumina kazanımını çok büyük bir hızla

arttırdığını ortaya koymuşlardır. Sasikumar vd. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada ilmenit mineralinin mekanik aktivasyonu incelenmiştir. Bu çalışmada yer alan XRD analiz sonuçları incelendiğinde, öğütülmemiş mineralde var olan pseudorutiline ait piklerin, öğütme süresindeki artışa bağlı olarak azaldığı ve öğütme süresinin 240 dakikaya ulaşması ile tamamen yok olduğu belirlenmiştir.

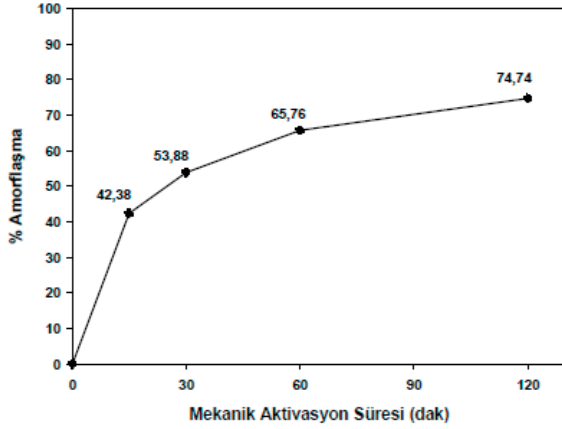
Cebeci (2007) tarafından yapılan çalışmalarda ise; Orijinal boksit ile 15', 75' ve 300' süre ile mekanik aktive edilmiş numunelerin XRD analizi tek bir grafik üzerinde karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş boksit numunesinin pikleri karşılaştırıldığında, bütün difraksiyon pikleri, mekanik aktivasyon işleminin artan süresiyle gitgide artan oranda kısalmıştır. Bunun da nedeni boksit yapısındaki kısmi amorflaşma ve yapısal düzensizliklerin artması olarak değerlendirilmiştir. Yapılan bu çalışmalar ile mekanik aktivasyonun mineral partiküllerinde amorflaşma sağladığı sonucuna varılmıştır.

Tromans ve Meech (1999) mekanik aktivasyon işleminin çok sayıda dislokasyon oluşumuna neden olduğunu, bunun da uzun mesafeli latis periyodikliğinde azalmaya ve ötelemelere önderlik ettiğini belirtmişlerdir. Uzayan öğütme işlemleri sonrasında XRD analiz paternlerindeki difraksiyon piklerindeki azalma ve kaybolmaların meydana gelmesiyle bu durumun yarı-kararlı bir amorf fazın oluşumu olarak sunulabileceğini de ifade etmişlerdir.

Zhang vd. (2010) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, kromit cevherinin mekanik aktivasyonu incelenmiştir. Bu çalışmada yer alan XRD analiz sonuçları incelendiğinde; öğütülmemiş mineralde düşük şiddette olan kromite ait piklerde öğütme süresindeki artışa bağlı olarak şiddetlerinde artış gözlenmiştir.

Pourghahramani (2006) benzer şekilde mekanik aktive edilmiş malzemelerde, plastik deformasyon ve kristal yapının düzensizleşmesi yani latis distorsiyonunun oluştuğunu, ayrıca latis hataları ve amorflaşmanın meydana geldiğini, yapıda dislokasyon yoğunluğunun arttığını ifade etmiştir. Pourghahramani ve Forssberg (2007) hematit üzerine yaptıkları çalışmada mekanik aktivasyonla sağlanan kristal yapısındaki değişimlerin XRD difraksiyon pikleri üzerindeki etkilerini ortaya koymuşlardır. Burada da pik boylarında kısalma, piklerde genişleme ve bir

miktar pik kaymaları gözlenmiştir. Mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak gerçekleşen ortalama amorflaşma miktarlarının değişimi Şekil 6'da gösterilmiştir (Ercenk, 2008).



Şekil 6. Mekanik aktivasyon süresiyle alunit yapısındaki amorflaşma eğilimi (Ercenk, 2008)

Şekil 6'da görüleceği üzere 15' mekanik aktivasyon sonrasında alunit yapısında yaklaşık % 42,38'lik amorflaşma görülmektedir. Bu değer 30' mekanik aktivasyon sonrası yaklaşık % 53,88'e, 60' mekanik aktivasyon sonrası yaklaşık % 65,76'ya ve 120' mekanik aktivasyon sonrası ise yaklaşık % 74,74'lük bir değere ulaşmıştır (Ercenk, 2008). Yapıda amorflaşma olmasıyla minerallerin reaksiyona girme kabiliyetinde artış olacağı ifade edilebilir. Çizelge 1'de yapılan bu çalışmaların bir özeti verilmiştir. Ayrıca termal bozunma sırasında tanecik içinde oluşan sıcaklık profili, artan ısıtma hızı ve tanecik çapı ile artmaktadır. Tanecik çapı büyükse veya termal bozunma süresi kısa ise bu profil, işlem süresince korunmaktadır. Karbon dioksitin açığa çıkmak için geçeceği yol kısa olduğundan küçük tanecikler, büyük taneciklerden daha düşük sıcaklıklarda ve daha hızlı kalsine olma eğilimindedir. Tane boyutunun küçük olmasının diğer bir sonucu da, yüzey alanının artması ve ısı transferinin daha iyi gerçekleşmiş olmasıdır (Boynton, 1980). Sasikumar vd. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada ilmenit mineralinin mekanik aktivasyonu incelenmiştir. Tane boyu analiz sonuçları incelenmiş ve ilmenit mineralinin tane boyunun 90' öğütme süresine kadar küçüldüğü, 90' öğütme süresinden sonra arttığı belirlenmiştir.

Pourghahramani ve Forssberg (2006) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, mekanik aktivasyonun hematit cevherinin indirgenme davranışı üzerine etkilerini araştırmışlardır. Öğütücü ortam yüzey alanı (Ms) 1 m²/kg ve 4 m²/kg iken, titreşimli değirmen ile gezegensel değirmenin kullanıldığı çalışmada yer alan tane boyu analiz sonuçları incelendiğinde, Ms=1 iken hematit cevherinin tane boyunun 2 saat öğütme süresine kadar azaldığı, 2 saatten sonra değişmediği belirlenmiştir. Ancak Ms=4 olarak değiştirildiğinde, hematit tane boyunun gezegensel değirmende 1,5 saat, titreşimli değirmende ise 4 saat öğütme süresinden itibaren arttığı gözlenmiştir. Böylece daha kısa sürede istenilen tane boyutunda malzeme elde edilmiş olacak ve bu durum sürecin hızını arttıracaktır.

Alex vd. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada ise, mekanik aktivasyon yardımı ile gibsitin böhmite sentezi incelenmiştir. Bu çalışmada yer alan tane boyu analiz sonuçları incelendiğinde, böhmite mineralinin tane boyunun 15' öğütme süresine kadar azaldığı, ancak 15' öğütme süresinden sonra arttığı belirlenmiştir.

Cebeci (2007) tarafından yapılan çalışmada, mekanik aktivasyonun boksitin termal bozulmasındaki etkisini incelemek üzere termal analizler (TG, DTG, DTA ve DSC) yapılmıştır. Halkalı değirmende ön öğütme işleminin de katkısı ile orijinal Muğla boksitinin 10 µm altı ve üstü bir tane dağılımının olduğu görülmüştür. Fakat genellikle tanelerin 10 µm ve üstü boyutlarında olduğu görülmüştür. Hâlbuki 600 devir/dakika dönme hızında 75 dakika aktivasyonu sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, tanelerin oldukça ufalandığı ve tane boyut dağılımının hem daha homojen hale geldiği, hem de tamamının 10 µm altına öğütüldüğü ve pülverize hale geldiği gözlemlenmiştir. Hatta tanelerin büyük kısmının çok küçük (yaklaşık 1 µm) hale gelip aktivasyonun etkisiyle de kısmen aglomera olmaya başladığı anlaşılmaktadır.

Cebeci (2007) tarafından yapılan çalışmada, boksitin mekanik aktivasyonu çalışmalarında EDAX analizi incelendiğinde elde edilen spektrumlardan, numunede Al, Fe, Si, K, Ca, O, C ve Ti olduğu anlaşılmaktadır. Orijinal numunenin spektrumları, numunede en çok Al, O, Si ve Fe olduğunu göstermektedir. Bu elementlerin çeşitli bileşikleri, yapılan x-ray analizinde de tespit edilmiş ve bu veriler x-ray analizi tarafından doğrulanmıştır. Aynı benzer sonuç aktive edilmiş numunenin EDAX analizinde de görülmektedir.

Çizelge 1. Mekanik aktivasyon üzerine yapılan bazı çalışmaların özeti

Cevher Türü	DeneySEL Koşullar	Sonuçlar	
Tungsten Karbür	CaWO ₄ ve kokun karbotermik kavurma işlemi öncesinde birlikte öğütülmesi	Karbotermik tepkime hızında belirgin artışlara yol açmıştır	Welham, 2000; Welham, 2002
Sülfürlü Cevherler	Mekanik aktivasyon işlemi	Oksidasyon, bozulma ve süblimleşme sıcaklıkları düşmüştür	Baláz ve Ebert, 1991
Hematit Cevheri	Planeteri bilyalı değirmende gerçekleştirilen mekanik aktivasyon işlemi	Hematitin hidrojen gazıyla indirgenme sıcaklığını düşürmüştür	Pourghahramani ve Forsberg, 2007
Stronsiyum karbonat üretiminde kullanılan SrS	Selestitin (SrSO ₄) kokla birlikte öğütülerek mekanik aktivasyon işlemi	SrS'ün oluşum sıcaklığı 1100 °C'ye düşürülmüştür	Erdemoğlu ve Gock, 2009; Erdemoğlu, 2009
Alunit Cevheri	Orijinal ve 15' mekanik aktive edilmiş alunitin farklı ısıtma hızlarında alınan TG analizinden kinetik incelemesi	Alunit cevherinin kısmen de olsa amorflaşması, özellikle dehidratasyon kademesinin daha erken sıcaklıklarda başlaması, bu reaksiyon için gereken aktivasyon enerjisi düşürülmüştür	Küçük, 2006
Boksit Cevheri	Diasporik boksit mineraline CaO ve soda külü katkısından sonra 15' ve 30' süreyle mekanik aktivasyon işlemi	Muskovitin yapısal kararlılığını korumuş, diasporit yapısında kısmen amorflaşma gerçekleşmiş, bunlara karşılık kalsit, hematit, kaolinit, soda, CaO ve Ca(OH) ₂ yapılarında ciddi oranda amorflaşma olmuş ve mekanik aktivasyon işleminin alumina kazanımını çok büyük bir hızla artmıştır	Taşkın vd., 2005a ; Taşkın vd., 2005b
İlmenit Cevheri	Mekanik aktivasyon işlemi	Öğütülmemiş mineralde var olan pseudorutiline ait piklerin, öğütme süresindeki artışa bağlı olarak azaldığı ve öğütme süresinin 240' ulaşması ile tamamen yok olduğu belirlenmiştir	Sasikumar vd., 2004
Kromit Cevheri	Mekanik aktivasyon işlemi	Öğütülmemiş mineralde düşük şiddette olan kromite ait piklerde öğütme süresindeki artışa bağlı olarak şiddetlerinde artış gözlenmiştir	Zhang vd., 2010
Hematit Cevheri	Mekanik aktivasyonla sağlanan kristal yapıdaki değişimlerin X-ışını difraksiyon analizi	Pik boylarında kısalma, piklerde genişleme ve bir miktar pik kaymaları gözlemlenmiştir	Pourghahramani ve Forsberg, 2007
Boksit Cevheri	Orijinal boksit ile 15', 75' ve 300' süre ile mekanik aktivasyon işlemi	Boksit yapısındaki kısmi amorflaşma ve yapısal düzensizliklerin artmasına neden olmuştur	Cebeci, 2007
Alunit Cevheri	15', 30', 60', 120' süre ile mekanik aktivasyon işlemi	Yapıda amorflaşma olmasıyla minerallerin reaksiyona girme kabiliyetinde artış meydana gelmiştir	Ercenk, 2008

Zhao vd. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, mekanik aktivasyonun pirotitin liç kinetiği üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmanın SEM görüntüleri incelendiğinde tane boyunun öğütme süresine paralel olarak azaldığı ancak artan sürelerde agregasyonların gözlemlendiği belirtilmiştir.

Tang vd. (2010) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, mekanik aktivasyonun kaolin liçindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmanın SEM görüntüleri incelendiğinde, öğütülmemiş cevherde gözlenen iğne şekilli tanelerin 4 saat öğütme süresi ile kaybolduğu belirtilmiştir.

Gökteş (2013) tarafından yapılan çalışmada ise, aşırı öğütülmüş mermer tozu kuvars tozu karışımlarından optimum yapay vollastonit oluşum şartları belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda seramik testlerde kullanılmak üzere yapay vollastonit elde edilmiştir.

Çalışmanın temel konusu olan “mekanik aktivasyon” durumunu sağlamak üzere mermer atık çamuru, kuvars kumu ile birlikte öğütülmüştür. Birlikte öğütme işleminde, bilya/karışım ağırlıkça oranı ve öğütme süresi başlıca değişkenler olarak seçilmiştir. Karışımlar değişik sürelerde öğütülerek, en uygun vollastonit üretimi sağlayan öğütme koşulları belirlenmeye çalışılmıştır.

Mermer sanayi atık çamurlarından elde edilen tozlarla kuvars tozunun uzun süreler birlikte öğütülmesiyle ortaya çıkabilecek mekanik aktivasyon durumunun, bu malzemelerin birlikte kavrulmasıyla üretilebilen vollastonitin (CaSiO_3) oluşum sıcaklığı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çalışmada ayrıca, aşırı öğütülmüş karışımların kavrulmasıyla üretilen yapay vollastonitin seramik malzemelerde kullanılabilirliği de incelenmiştir. Mermer toz atıklarının farklı malzemeler üretiminde kullanılması konusunda bugüne kadar yapılan çalışmalara bir katkı sağlamak üzere yapay vollastonit katkılı yer karosu örnekleri üretilmiş ve örneklerle çeşitli seramik testleri aktivasyona uğramış karışımlarla elde edilen vollastonitin seramik malzemedeki camı fazın oluşum sıcaklığını düşürdüğü belirlenmiştir. Dilatometre analizleriyle elde edilen bulgulara göre, en üst cam faza geçiş sıcaklığı 700°C olmakla birlikte; öğütülmüş karışımın kavrulmasıyla elde edilen vollastonitin ağırlıkça %5 olarak bulunduğu seramik ürünün sıcaklığa en dayanıklı malzeme olduğu belirlenmiştir. Buna göre, üretilen vollastonitin örneğin, çift pişirimli duvar karolarında ya da özellikle 1000°C üstü sıcaklıklara dayanıklı olması sebebiyle sırlı granit üretimi için kullanılabileceği düşünülmüştür.

Şener ve Erdemoğlu (2014) yapmış oldukları çalışmada aşırı öğütme ile mekanik aktivasyonun etkisi ile jipsin hemihidrat (alçı) oluşturmak üzere kalsinasyon etkilerini incelemişlerdir. Jips örnekleri gezegensel değirmen yardımıyla öğütülmüş ve elde edilen örneklerin tane boyu dağılımı (PSD), özgül yüzey alanı (BET), kristal yapı (XRD), yüzey morfolojisi (SEM), kimyasal yapı (FT-IR), termogravimetrik (TGA) ve ısıl davranış (DSC) analizleri yapmışlardır. Sonuç olarak jipsin artan öğütme süresine maruz kalması, jipsin hemihidrata, hemihidratın anhidrite (CaSO_4) dönüşüm sıcaklıklarında düşüşe neden olmuştur. Böylece aşırı öğütmenin, jipsin ısıl dönüşümleri için gerekli özgül enerji miktarında azalmaya yol açabilecek kadar mekanik aktivasyon oluşturduğu sonucuna varmışlardır.

4.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Cevher hazırlama işlemlerinde öğütme, enerjinin en fazla ve en verimsiz kullanıldığı işlem basamağıdır. Özellikle, tane boyutu küçüldükçe tanelerin kırılmaya karşı olan dirençlerinin artmasıyla birlikte tüketilen enerji miktarları da aşırı bir şekilde artmaktadır. Öğütme konusunda yapılan çalışmaların çoğunda enerji-boyut küçültme arasındaki ilişki belirlenmeye çalışılarak en az enerji ile en uygun boyuta küçültme yapabilmeyen olanakları araştırılmaktadır.

Mekanik aktivasyon ise öğütme sırasında yaşanan aşınma ve yüksek enerji tüketimlerine rağmen önemini halen korumaktadır. En büyük sorunlardan biri olan aşınmayı yok etmeye çalışan jet değirmenlerde ise yüksek enerji ve düşük kapasite sorunu ortaya çıkmıştır. Endüstride çok ince boyuttaki malzemeye olan ihtiyaç gelecekte daha da artacaktır. Bunun sonucu olarak mekanik aktivasyon işleminin endüstrideki kullanımının daha da artması beklenmektedir.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde cevher hazırlama işlemlerinde mekanik aktivasyon uygulamalarının mineral yapılarında amorflaşma sağlayarak bir sonraki süreçte reaksiyona girme kabiliyetinde artış sağlandığı, reaksiyon süresinde kısaltmalar olduğu gözlemlenmiştir. Bu gibi sonuçlar mekanik aktivasyonun bazı üstün özellikleri olup her geçen gün önemi artmakta ve çeşitli mineraller üzerinde uygulamaları devam etmektedir. Gelecekteki araştırmaların, mekanik aktivasyon uygulaması amacıyla daha ince bilya kullanan ve bu sayede daha ince ürün elde edilebilecek ekipmanlar üzerinde yoğunlaşacağı düşünülmektedir.

İşletmeler açısından ilk yatırım, işletme, enerji, tamir-bakım, işçilik gibi tesis maliyetini düşürecek mekanik aktivasyon uygulamalarında yeni teknolojilerin kullanımı; gerek işletmeciler gerekse ülkemizde mineral endüstrisi açısından önemli bir atılım olacaktır. Bu bağlamda, boyut küçültme işleminin sıkça uygulandığı endüstri dallarında uygun kırıcı ve öğütücülerin seçilmesi ve kullanılması ile maliyetler aşağı çekilecek ve böylece çevre kirlenmesinin en aza indirilmesi sağlanacaktır.

KAYNAKLAR

Alex, T.C., Kumar, R., Roy, S.K., Mehrotra S.P., 2011. Anomalous reduction in surface area during mechanical activation of boehmite synthesized by thermal decomposition of gibbsite. *Powder Technology*, 208, 128-136.

Baláz P., Ebert, I., 1991. Oxidative Leaching of Mechanically Activated Sphalerite. *Hydrometallurgy*, 27, 141-150.

Baláz, P., 2000. *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*. Elsevier, Science B.V., Amsterdam.

Baláz, P., 2003. Mechanical Activation in Hydrometallurgy. *Int. J. Miner. Process.* 72, 341-354.

Baláz, P., Achimovičová, M., 2006. Mechano-Chemical Leaching in Hydrometallurgy of Complex Sulphide. *Hydrometallurgy*, 84, 60-68.

Biangardi, S., Pietsch, H., 1976. Verarbeitung sulfidischer Kupfererze nach dem Lurgi-Mitterberg (LM)-Verfahren. *Erzmetall*, 29, 73-80.

Boldyrev, V.V., 2004. Ten Years After The First International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying; Where We Are Now?. *J. Mater. Sci.*, 39, 4985-4986.

Boynon, R.S., 1980. *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*, John Wiley and Sons., Inc., Second Edition, New York, 7-190.

Cebeci, A., 2007. Muğla Diasporitinin Termal Özelliğine Mekanik Aktivasyonun Etkisi. *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya*.

Celep, O., Alp, İ., 2008, Karıştırmalı Değirmenler İle İnce Öğütmenin Refrakter Altın Cevherlerine Uygulanabilirliğinin İncelenmesi, *Madencilik*, 47 (3), 15-26.

Corrans, I.J., Angove, J.E., Johnson, G.D., 1995. The Treatment of Refractory Copper-Gold Ores Using ActivoxR Processing. In: *Proceedings of International Conference on "Randol Gold Forum"*, Perth, 221-224.

Ercenk, G., 2008. Mekanik olarak Aktive Edilen Alunitin Sülfürük Asit Çözeltisinde Liç Kinetiği,

Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya

Erdemoğlu, M., Gock, E., 2009. Effect of Mechanical Activation on the Carbothermic Reduction of Celestite. *Proceedings of the XIII Balkan Mineral Processing Congress*, 14-17 June, Bucharest, Romania, 200-205.

Erdemoğlu, M., 2009. Carbothermic Reduction of Mechanically Activated Celestite. *Int. J. Miner. Process.*, 92, 144-152.

Erdemoğlu, M., Ding, Y., Ghadiri, M., 2010. Intensive Milling of Siderite. 12. *Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu*, Nevşehir, Türkiye, 300-305.

Erkuş, S., 2006. Asidik Ortamda Alunitten Alumina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi. *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya*.

Göktaş, M., 2013. Mermer Sanayi Atıklarından Yapay Kalsiyum Silikat Üretiminde Aşırı Öğütmenin Etkilerinin Seramik Malzemeler Üzerinde Araştırılması. *Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya*.

Habashi, F., 1978. *Chalcopyrite its Chemistry and Metallurgy*. McGraw Hill, NY.

Küçük, F., 2006. Mekanik Aktive Edilmiş Alunitin Termal Dekompozisyon Kinetiğinin Termogravimetri ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2006.

Pourghahramani, P., 2006, Effects of Grinding Variables on Structural Changes and Energy Conversion During Mechanical Activation Using Line Profil Analysis, *Licentiate Thesis*, Lulea University of Technology, Dept. of Chemical Eng. and Geosciences, Division of Mineral Processing, İsveç.

Pourghahramani, P., Forssberg, E., 2006. Microstructure Characterization of Mechanically Activated Hematite Using XRD Line Broadening. *Int. J. Mineral Processing*, 79 (2), 106-119.

Pourghahramani, P., Forssberg, E., 2007. Effects of Mechanical Activation on The Reduction Behavior of Hematite Concentrate. *Int. J. Miner. Process.*, 82, 96-105.

Sasikumar, C., Rao D.S., Srikanth S., Ravikumar B., Mukhopadhyay N.K., Mehrotra S.P., 2004. Effect of Mechanical Activation on The Kinetics of Sulfuric Acid Leaching of Beach Sand Ilmenite from Orissa, India. *Hydrometallurgy*, 75, 189-204.

Sekula, F., Baláz, P., Jusko, F., Molnár, F., Jakabský, Š., 1998. Hydrometallurgical Technology of Tetrahedrite Concentrate Processing from the Mária Mine Locality in Rozňava. In: Sasvári, T., Jancúra, M., (Eds.), *Rozňavské rudné pole. Acta Montanistica Slovaca-Monography 3*, 149-156.

- Smekal, A.G., 1952. Zum Mechanischen Und Chemischen Verhalten Von Calcitpaltflächen. *Naturwissenschaften*, 39, 428-429.
- Şener, M., Erdemoğlu, M., 2014. Jipsin Isıl Davranışına Mekanik Aktivasyonun Etkisi. *Madencilik*, 53 (3-4), 19-26.
- Tang, A., Su L., Li C., Wie W., 2010. Effect Of Mechanical Activation On Acid-Leaching Of Kaolin Residue. *Applied Clay Science*, 48, 296-299.
- Taşkın, E., 2005. Boksitten Alumina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonunun Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.
- Taşkın, E., Yıldız, K., Alp, A., 2005a. Alkali Katkılı Boksitten Alumina Ekstraksiyonunun Mekanik Aktivasyonun Etkisi. 12. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongre ve Fuarı, İstanbul.
- Taşkın, E., Yıldız, K., Alp, A., 2005b. Mekanik Active Edilmiş Alkali Katkılı Boksit Cevherinin Karakterizasyonu. 4. Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı, Sakarya.
- Thiessen, P.A., Meyer, K., Heinicke, G., 1967. *Grundlagen der Tribochemie*. Akademie Verlag, Berlin.
- Tromans, D., Meech, J.A., 1999. Enhanced Dissolution of Minerals: Microtopography and Mechanical Activation. *Minerals Engineering*, 12 (6), 609-625.
- Wang, Y., Forssberg, E., 2007. Enhancement of Energy Efficiency for Mechanical Production of Fine and Ultra-Fine Particles in Comminution. *China Particuology*, 5, 193-201.
- Welham, N.J., 2000. Mechanical Enhancement of The Carbothermic Formation of TiB₂. *Metall. Trans.*, A31, 283-289.
- Welham, N.J., 2002. Activation of The Carbothermic Reduction of Manganese Ore. *Int. J. Miner. Process.*, 67, 187-198.
- Yıldız, N., 1999. Öğütme. *Kozan ofset matbaacılık*, 219 s.
- Zhang, Y., Zheng S., Du H., Xu H., Zhang Yi, 2010. Effect of Mechanical Activation on Alkali Leaching of Chromite Ore. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20, 888-891.