

BİLİMSEL

MADENCİLİK

SCIENTIFIC MINING JOURNAL

ISSN 2564-7024

Cilt / Vol: 58

Sayı / No: 4

Aralık / December

2019

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

Esra Tanısalı
Mustafa Özer
Fırat Burat

Orijinal Araştırma / Original Research

Baskı Devre Kartlarındaki Değerli Metallerin Cevher Zenginleştirme Yöntemleri ile Kazanımı

Concentration of Valuable Metals From Printed Circuit Boards Using Mineral Processing Methods

Deniz Altun
Okay Altun

Orijinal Araştırma / Original Research

Farklı Kırılma Test Protokollerinin Kamaralı Bilyalı Değirmen Modellemesinde Kullanımı

The Use of Different Breakage Test Protocols in Multi-Compartment Ball Mill Modelling

Ömürden Genç
Ahmet Hakan Benzer

Orijinal Araştırma / Original Research

Effect of Mill Feed Size Distribution and Grinding Media Size on Size Reduction Performance of an Industrial Scale Vibrating Ball Mill (VBM) in Cement Clinker Grinding

Çimento Klinkerinin Öğütülmesinde Değirmen Beslemesi Boyut Dağılımının ve Öğütücü Ortam Boyutunun Endüstriyel Ölçekli Titreşimli Bilyalı Değirmenin (VBM) Boyut Küçültme Performansına Etkisi

Gülistan Deniz Turhan
Özdemir
Nizamettin Demirkıran

Orijinal Araştırma / Original Research

İki Kademeli Liç İşlemi ile Atık Alkali Pil Tozundan Çinko ve Mangan Kazanılması

Recovery of Zinc and Manganese From Waste Alkaline Battery Powder by Two-Stage Leaching Process

Özgür Özcan
N. Metin Can
İlkay B. Can
Sönmez Sayılı

Orijinal Araştırma / Original Research

Karaçam Lateritik Nikel Cevherinin Mineralojik Karakterizasyonu ve Fiziksel Zenginleşme Davranımının Belirlenmesi

Mineralogical Characterization of Karaçam Lateritic Nickel Ore and Determination of Its Physical Beneficiation Department

Arif Emre Dursun

Orijinal Araştırma / Original Research

An Analysis and Countermeasures of Fatal Accidents Caused By Firedamp Explosions in Underground Coal Mines in Turkey

Türkiye’de Yeraltı Kömür Madenlerinde Grizu Patlamalarının Neden Olduğu Ölümlü İş Kazalarının Analizi ve Karşı Önlemler

Bilimsel Madencilik Dergisi’ne Makale Gönderilmesi, Yazım Kuralları ve Yayına Kabul İlkeleri

Guide for Authors and Publication Rules

2019 Yılı Hakem Listesi

List of Reviewers in 2019



TMMOB
MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ
Scientific Mining Journal

Cilt / Vol: 58, Sayı / No: 4, Aralık / December, 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, Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü / *Rare Earth Elements Research Institute*

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 karıştırılabileceği 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 biyometalurji, üretim metalurjisi, 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 yayıncılıkta 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: 25.12.2019 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

ARALIK
DECEMBER
2019

ÇİLT
VOLUME
58

SAYI
NUMBER
4

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

- Esra Tanısalı 245 Orijinal Araştırma / Original Research
Mustafa Özer
Fırat Burat **Baskı Devre Kartlarındaki Değerli Metallerin Cevher Zenginleştirme Yöntemleri ile Kazanımı**
Concentration of Valuable Metals From Printed Circuit Boards Using Mineral Processing Methods
- Deniz Altun 257 Orijinal Araştırma / Original Research
Okay Altun **Farklı Kırılma Test Protokollerinin Kamaralı Bilyalı Değirmen Modellemesinde Kullanımı**
The Use of Different Breakage Test Protocols in Multi-Compartment Ball Mill Modelling
- Ömürden Genç 267 Orijinal Araştırma / Original Research
Ahmet Hakan Benzer **Effect of Mill Feed Size Distribution and Grinding Media Size on Size Reduction Performance of an Industrial Scale Vibrating Ball Mill (VBM) in Cement Clinker Grinding**
Çimento Klinkerinin Öğütülmesinde Değirmen Beslemesi Boyut Dağılımının ve Öğütücü Ortam Boyutunun Endüstriyel Ölçekli Titreşimli Bilyalı Değirmenin (VBM) Boyut Küçültme Performansına Etkisi
- Gülistan Deniz Turhan 275 Orijinal Araştırma / Original Research
Özdemir
Nizamettin Demirkıran **İki Kademeli Liç İşlemi ile Atık Alkali PİL Tozundan Çinko ve Mangane Kazanılması**
Recovery of Zinc and Manganese From Waste Alkaline Battery Powder by Two-Stage Leaching Process
- Özgür Özcan 287 Orijinal Araştırma / Original Research
N. Metin Can
İlkay B. Can
Sönmez Sayılı **Karaçam Lateritik Nikel Cevherinin Mineralojik Karakterizasyonu ve Fiziksel Zenginleşme Davranımının Belirlenmesi**
Mineralogical Characterization of Karaçam Lateritic Nickel Ore and Determination of Its Physical Beneficiation Department
- Arif Emre Dursun 299 Orijinal Araştırma / Original Research
An Analysis and Countermeasures of Fatal Accidents Caused By Firedamp Explosions in Underground Coal Mines in Turkey
Türkiye’de Yeraltı Kömür Madenlerinde Grizu Patlamalarının Neden Olduğu Ölümlü İş Kazalarının Analizi ve Karşı Önlemler
- 311 **Bilimsel Madencilik Dergisi’ne Makale Gönderilmesi, Yazım Kuralları ve Yayına Kabul İlkeleri**
Guide for Authors and Publication Rules
- 317 **2019 Yılı Hakem Listesi**
List of Reviewers in 2019





Orijinal Araştırma / Original Research

BASKI DEVRE KARTLARINDAKİ DEĞERLİ METALLERİN CEVHER ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ İLE KAZANIMI

CONCENTRATION OF VALUABLE METALS FROM PRINTED CIRCUIT BOARDS USING MINERAL PROCESSING METHODS

Esra Tanısalı^{a,*}, Mustafa Özer^{a,**}, Fırat Burat^{a,***}

^a İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, Geri Kazanım, Ayırma ve Zenginleştirme Çalışma Grubu, 34469, İstanbul,

Geliş Tarihi / Received : 21 Ağustos / August 2019

Kabul Tarihi / Accepted : 06 Nisan / April 2019

Anahtar Sözcükler:

Geri kazanım,
Değerli metaller,
Baskı devre kartı,
Cevher hazırlama.

ÖZ

Son yıllarda gelişen teknoloji ile birlikte elektronik ürün çeşitliliği ve üretimi artmaktadır. Artan tüketim ile birlikte kullanılmayan ürün miktarı çoğalmakta ve bu ürünler hurda olarak atığa ayrılmaktadır. Elektronik atık olarak adlandırılan bu hurdalar, içerdikleri zararlı element ve bileşenler yüzünden çevre ve canlılar üzerinde hasarlara neden olmaktadır. İçerisindeki zararlı bileşenlerin yanı sıra, değerli metalleri bünyelerinde barındırmaları ve bu metallerin içeriklerinin doğal kaynaklara oranla çok yüksek olması elektronik atıklardan metal geri kazanımını cazip kılmaktadır. Elektronik atıkların %3'ünü oluşturan baskı devre kartları (BDK), yüksek Cu, Au ve Ag içerikleri ile dikkat çekmektedir. Bu çalışma kapsamında, BDK'da yüksek içeriklerde bulunan Cu, Au, Ag'nin kazanımı için boyut küçültme işlemleri uygulanmış, -2 , +0,5 ve -0,5 mm boyut gruplarına sınıflandırılan malzemeler özgül ağırlık farkına göre zenginleştirme işleminin yapıldığı sarsıntılı masaya beslenmiştir. Zenginleştirme işlemleri sonucunda beslemeye göre ağırlıkça %62 oranında bir nihai konsantrasyonla, %88,2 Au, %95,3 Cu ve % 93,6 Ag kazanma verimleri ile elde edilmiştir.

ABSTRACT

With the developing technology in recent years, the variety and production of electronic products has increased rapidly. The amount of unused products increases with high consumption rate, these products are disposed as scrap. These types of scrap, called electronic waste, cause serious damage to the environment and livings due to the harmful elements and components. Apart from harmful compounds, the high content of precious metals in e-waste compared to the natural sources makes them very attractive for metal recovery. Print circuit boards (PCB's), which comprise 3% of the e-wastes, attract attention with high Cu, Au and Ag contents. Within the scope of this study, comminution and classification processes were applied and then shaking table was subjected to -2 , + 0.5 and -0.5 mm fractions to recover Cu, Au, Ag from PCB's. As a result of the enrichment tests, 62% wt. of the feed was obtained with 88.2% Au, 95.3% Cu and 93.6% Ag recoveries.

Keywords:

Recovery,
Valuable metals,
Printed circuit boards,
Mineral processing

* Sorumlu yazar / Corresponding author: tanisali@itu.edu.tr, * <https://orcid.org/0000-0003-0894-2185>

** ozermust@itu.edu.tr, * <https://orcid.org/0000-0003-2642-6782>

*** buratf@itu.edu.tr, * <https://orcid.org/0000-0001-7051-0063>

GİRİŞ

Teknolojinin gelişmesi ile birlikte artan müşteri talepleri ile elektrik ve elektronik cihaz üretimi ve satın alma gücüne bağlı olarak tüketim rakamları gün geçtikçe artış göstermektedir. Yeni ürünlerin piyasaya çıkması ile eski elektronik ürünler hurdaya çıkmakta ve elektronik atık olarak depolanmaktadır. Belli bir grup için ömrünü tamamlamış olarak görülen elektronik malzemeler farklı kişilerin ihtiyaçlarını karşılayabilecek nitelikte olabilmektedir. Son kullanıcılarından alınan elektronik atıklar herhangi bir müdahaleye gerek duyulmadan veya basit onarımlarla kullanılabilir durumda ise bütün olarak farklı kullanıcılar tarafından kullanılabilir. Bu durumda elektrikli ve elektronik donanımlar tekrar kullanım yolu ile değerlendirilmiş olmaktadır. Geri dönüşüm, parçanın ömrü tamamlandığında malzemelerin tekrar hammadde olarak üretim sürecine kazandırılabilmesi işlemidir. Malzeme geri kazanım prosesi, elektronik atık geri dönüşümünde en önemli adımdır. Özellikle son yıllarda içerdiği zararlı element ve bileşikler yüzünden elektronik atıklar, çözüm üretilmesi gereken konuların başında yerini almaktadır (Burat ve diğ., 2016; Rao ve diğ., 2017).

Elektrik ve elektronik atıkların %3'ünü oluşturan baskı devre kartları, içerdiği toksik metal ve bileşiklerin yanı sıra Au, Ag, Cu, Pd gibi değerli metalleri bünyesinde barındırmasından dolayı son yıllarda, geri dönüşüm alanında dünya çapında gerçekleştirilen birçok çalışmanın konusu olmaktadır. Baskı devre kartlarının geri dönüşümü ile hem zararlı atıkların doğaya ve canlılara verdiği hasar azaltılmakta hem de yapısında bulunan değerli metaller kazanılabilmektedir. Doğal kaynaklardaki metal içeriğine kıyasla 10-100 kat daha fazla metal içeriğine sahip olması ile baskı devre kartları ikincil kaynak olarak çekici hale gelmiştir. Bu atıkların kullanılması ile birincil kaynakların tüketimi de azaltılarak madencilik üretiminin getirdiği olumsuz etkiler azaltılabilecektir (Cui ve Forssberg, 2003; Castro ve Martins, 2009; Zeng ve diğ., 2012, Burat ve diğ., 2014).

Baskı devre kartlarından metal geri kazanımı konusunda literatürde birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar boyut küçültme, fiziksel ve kimyasal analiz, zenginleştirme ve saflaştırma işlemlerini içermektedir. Zenginleştirme işlemleri fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal olarak üçe ayrılmaktadır.

Fiziksel ve fizikokimyasal işlemlerin sonucunda uç ürün elde edebilmek için kimyasal yöntemlere başvurmak zorunludur. Fiziksel ve fizikokimyasal yöntemlerden faydalanarak karmaşık yapı basite indirgenmekte, elde edilen ön konsantre ile istenmeyen bileşenlerin büyük bir çoğunluğu sistemden uzaklaştırılmakta ve bir sonraki kademeye için gerekli olan reaktif miktarı, enerji kullanımı ve bu işlemlerin getirdiği çevresel yük azaltılmış olmaktadır (Madenoglu, 2005; Deveci ve diğ., 2010; Burat ve Özer, 2018; Tanisali ve diğ., 2018).

Ülkemiz elektronik ürünlerde dışa bağımlı olmakta ve bu teknolojiyi satın almaktadır. Bu ürünlerin kullanım ömrü sonlandığında elektronik atıklar hurdacılar tarafından toplanmakta, doğrudan veya basit olarak parçalarına ayrıldıktan ve/veya seçimli olarak yapılan elle ayıklama işlemlerinden sonra yurtdışına gönderilmektedir. Bu atıkların ülkemizde uygun zenginleştirme yöntemleri geliştirilerek geri kazanımın sağlanması için bilimsel ve teknolojik çalışmalara gerek duyulmaktadır. Baskı devre kartlarının karışık yapısı ve çok farklı malzeme bileşenleri ihtiva etmesinden dolayı uygun, basit ve ucuz olan zenginleştirme yöntemleri ile ön konsantre elde etmek amacıyla değerlendirilebilir. Bu nedenlerden dolayı, özgül ağırlık farkına göre ayırma işlemlerinin yapıldığı, basit yapısı, ucuzluğu ve kullanım kolaylığı ile fiziksel zenginleştirme işlemlerinde oldukça sık olarak tercih edilen sarsıntılı masa bu çalışma kapsamında kullanılmış olup, baskı devre kartlarında yüksek içeriklerde bulunan altın, gümüş ve bakır gibi değerli metallerin ön konsantre olarak kazanımı araştırılmıştır.

1. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışma kapsamında, farklı bilgisayar üretici firmaları tarafından imal edilmiş ve yararlı kullanım süresi sona eren bilgisayar ana kartları kullanılmıştır. Deneysel çalışmalara esas olan yaklaşık 90 kg ağırlığındaki anakart numuneleri SAY Ramat Ltd. Şti. tarafından temin edilmiştir. İlk olarak, ana kart üzerinde bulunan, boyut küçültme ve zenginleştirme işlemlerinde olumsuzluk yaratabilecek plastik, alüminyum, kapasitör vb. bileşenler elle ayıklanarak uzaklaştırılmıştır (Foto 1).

Zenginleştirmede problem yaratacak bileşenlerin uzaklaştırılmasından sonra, elde edilen BDK numunesi içerisindeki değerli metaller ile çoğunluğunu plastik malzemelerin oluşturduğu metal olmayan fraksiyonun serbestleşmesini sağlamak amacıyla, boyut küçültme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla İTÜ Cevher Hazırlama Müh-

disliği Pilot Tesisinde yer alan kesici (shredder) ve çekiçli kırıcı kullanılarak boyut küçültme işlemleri tamamlanmıştır (Foto 2). Kırıcılara giren baskı devre kartı numuneleri ve kırıcı çıkışlarında elde edilen malzemelerin görsellerine Foto 3'de yer verilmektedir.

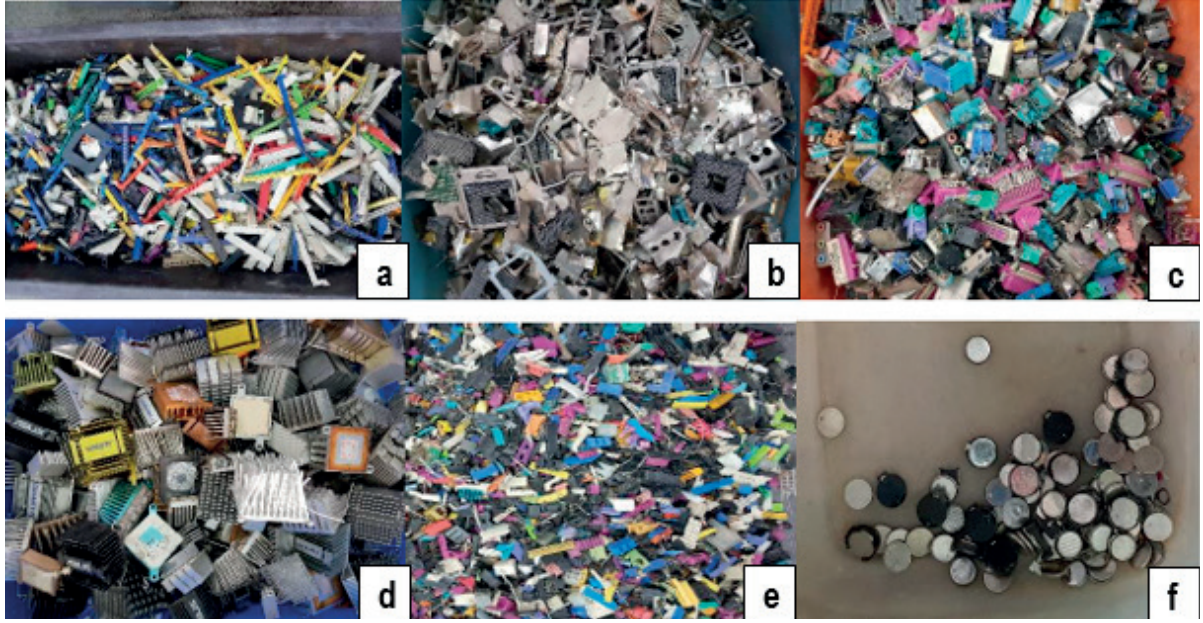


Foto 1. Elle ayıklama işlemi sonucunda ayrılan bileşenler: (a) soket, (b) Al çerçeve, (c) USB girişleri, (d) soğutucu, (e) plastikler, (f) piller

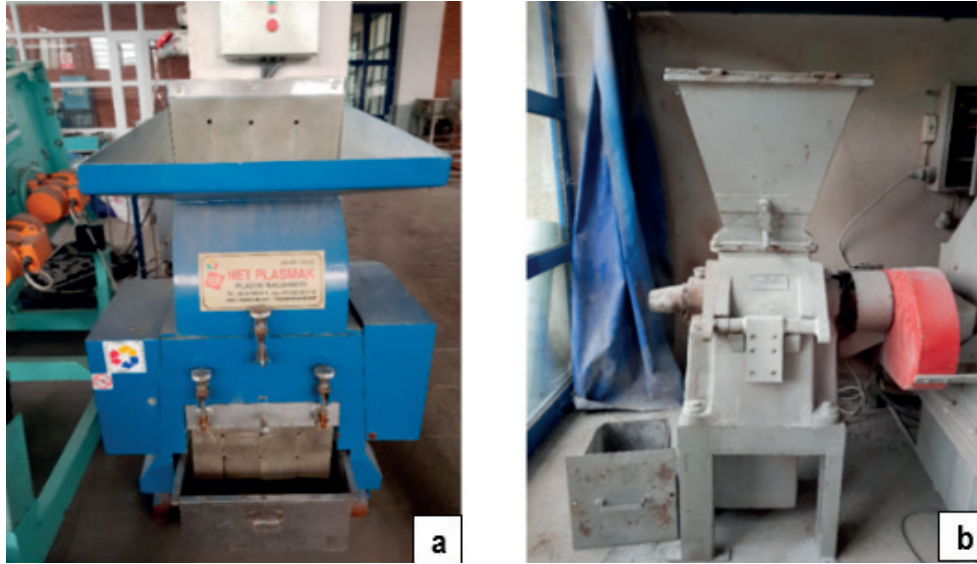


Foto 2. (a) Kesici, (b) Çekiçli kırıcı

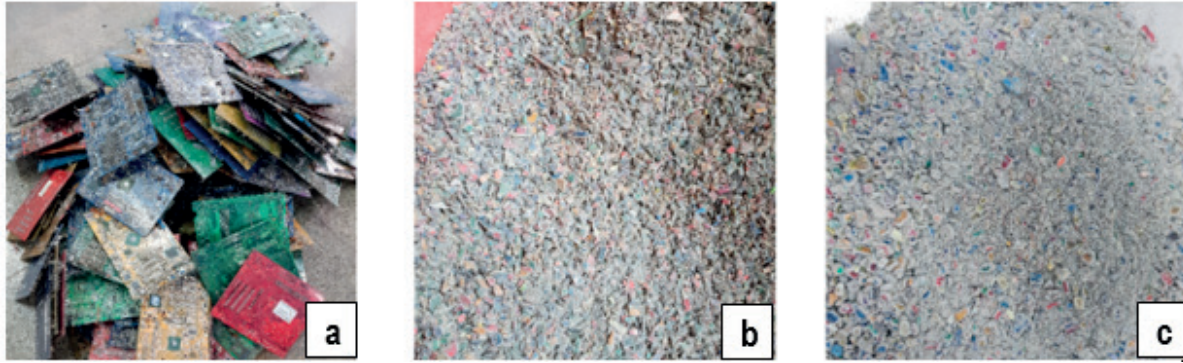
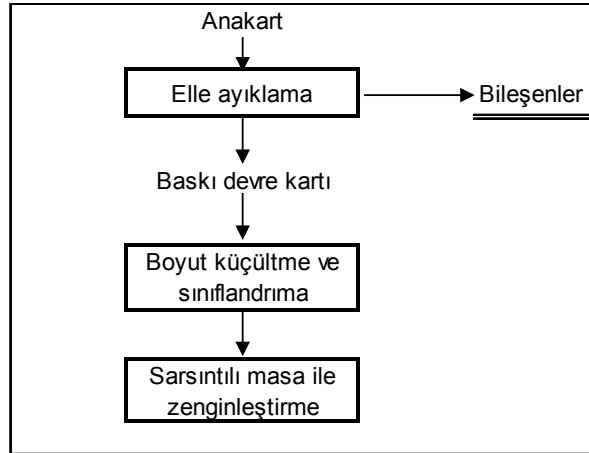


Foto 3. (a) Kırma işlemi öncesi numunesi, (b) birinci kademe kırma işlemi sonrası elde edilen numune, (c) ikinci kademe kırma işlemi sonrası elde edilen numune

Zenginleştirme çalışmalarında kullanılacak malzemeyi uygun tane boyutuna hazırlamak amacıyla, ilk kademe kırma işlemi gerçekleştirildikten sonra 2 mm elek açıklığına sahip elek kullanılarak malzeme iki ayrı boyuta sınıflandırılmıştır. Beslenen malzemenin %23,7'sinin 2 mm altına geçtiği tespit edilmiş ve bu ürünün yüksek oranda serbest metal içerdiği gözlenmiştir. +2 mm boyut grubunun yüksek oranda bağlı tane içermesinden ve zenginleştirme işlemleri için uygun tane serbestleşmesine ulaşamayacağından dolayı, ikinci kademe kırma işleminde çekiçli kırıcı kullanılmış ve malzemenin tane boyutu yaklaşık 0,5 mm'nin altına indirilmiştir. Bu aşamada, 0,5 mm'lik elek kontrol amacıyla kullanılmış olup, sünek yapısından dolayı elek altına geçmeyen taneler elek üzerinde kalmıştır. Elek altında ve üstünde kalan malzemeler, +0,5 mm ve -0,5 mm olarak boyut gruplarına ayrılmıştır.

Bilindiği üzere baskı devre kartı numunesinde metal ve plastik-seramik bileşenler arasında yüksek özgül ağırlık farkı bulunmaktadır. Bu farktan yararlanılarak, kırma ve sınıflandırma işlemleri ile boyut gruplarına ayrılan numuneler (-2 mm metal ağırlıklı malzeme; +0,5 mm ve -0,5 mm) yatay tabaka halinde akan akışkan ortamda özgül ağırlık farkına göre ayırma yapan sarsıntılı masaya beslenmiştir. Sarsıntılı masa ile zenginleştirme yapılmasının temel sebepleri; kullanımının basit, ayırma veriminin yüksek, düşük maliyetli oluşudur. Bu çalışmanın kaba akım şeması Şekil 1'de verilmektedir. Sarsıntılı masa ile yapılan deneylerde koşullar aşağıda verilmektedir:

- Besleme ve yıkama suyu: 0,16 L/sn
- Frekans: 300 ileri-geri /dk
- Genlik: 2 mm
- Eğim: 3°



Şekil 1. Deneysel çalışmalara ait akım şeması

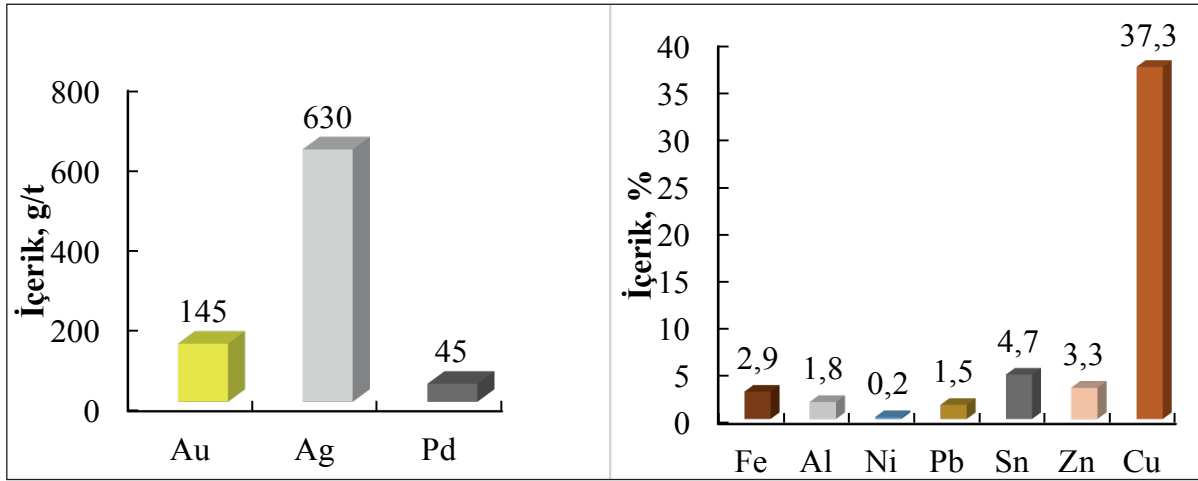
Zenginleştirme işlemleri sonrasında elde edilen ürünlerin metal içeriklerini belirlemek amacıyla temsili numuneler alınmış, akredite analiz firması Argetest'e gönderilmiştir. Au analizi için küpelasyon sonrası kral suyunda çözündürme işleminin ardından atomik adsorpsiyon spektrometri cihazı (Perkin Elmer-Pinnacle 400) kullanılmıştır. Ag ve Cu analizi için kral suyunda çözündürme sonrası atomik adsorpsiyon spektrometresi (Perkin Elmer-Pinnacle 400) kullanılarak metal içerikleri tespit edilmiştir.

2. BULGULAR VE TARTIŞMA

Elle ayıklama ve boyut küçültme işlemlerinden sonrasında elde edilen temsili numunenin metal içerikleri Şekil 2'de gösterilmektedir. BDK numunesinin yaklaşık olarak 160 g/t Au, 740 g/t Ag ve 47 g/t Pd içermektedir. Bu 145 g/t Au, 630 g/t Ag ve 45 g/t Pd değerli metallerin haricinde %37,3 Cu, %4,7 Sn, %3,3 Zn ve %2,9 Fe bulunmaktadır. -2, +0,5 ve -0,5 mm boyut gruplarına sınıflandırılan numuneler kullanılarak yapılan zenginleştirme işlemlerinde metal içeriği yüksek ağır ürünün kazanımı ve düşük metal içerikli hafif ürünün uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Hafif ürünler ile birlikte

kaybedilen metalik değerleri kazanmak ve metal kazanma verimini arttırmak amacıyla iki kademeli temizleme işlemi uygulanmıştır.

Foto 4'de görüldüğü üzere sarsıntılı masanın sol tarafından metal içerikleri yüksek ağır ürün elde edilirken, orta bölgesinden bağlı tane ağırlıklı ara ürün ve en sağ tarafından ise çoğunluğu serbest halde bulunan plastik yoğunluklu hafif ürün elde edilmiştir. Yapılan sarsıntılı masa deneyleri sonucunda elde edilen ürünler Au, Ag ve Cu içerik ve kazanma verimlerine göre değerlendirilmiş olup, ayrıntılı sonuçlara Çizelge 1'de, birleştirilmiş sonuçlara ise Çizelge 2'de yer verilmektedir.



Şekil 2. Baskı devre kartı numunesinin metal içerikleri

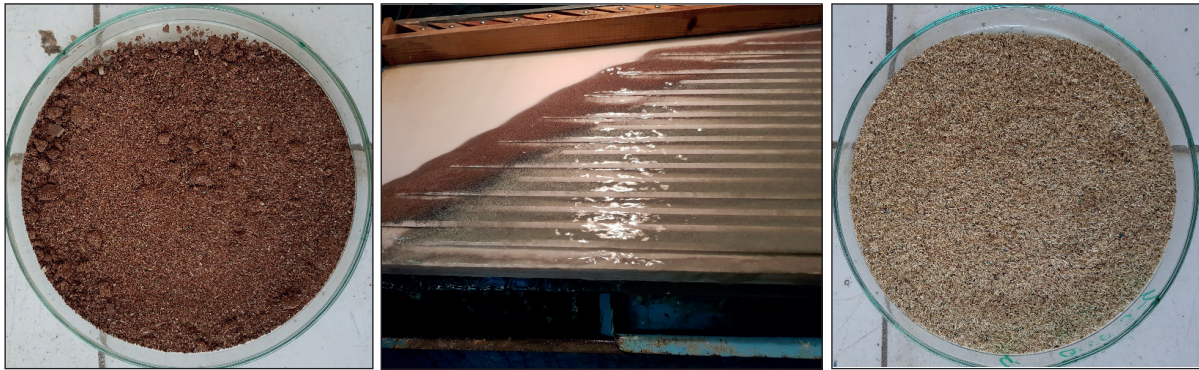


Foto 4. Sarsıntılı masa üzerinde oluşan bantlar

Çizelge 1. Sarsıntılı masa deneyi sonucunda elde edilen ürünlerin metal içerikleri ve verimleri

Besleme boyutu, mm	Ürünler	Miktar, %	Au		Ag		Cu	
			İ, g/t	V, %	İ, g/t	V, %	İ, %	V, %
-2	Ağır ürün	16,3	160	18,7	689	18,4	61,7	26,8
	Ara ürün	1,8	1169	14,8	562	1,6	43,4	2
	Hafif 3	0,7	802	0,3	318	0,3	29,7	0,5
	Hafif 2	3,2	187	4,2	277	1,4	10,7	0,9
	Hafif 1	1,4	62	7,9	185	0,4	3,8	0,1
	Toplam	23,3	253	42,1	587	22,2	49,8	30,9
+0,5	Ağır 1	25,6	34	6,1	1538	64,4	59,9	40,8
	Ağır 2	3,5	13	0,3	198	1,1	58,9	5,4
	Ara ürün	4,6	7	0,2	42	0,3	32,5	3,9
	Hafif 2	5,1	3	0,1	13	0,1	7,8	1,1
	Hafif 1	3,8	5	0,1	15	0,1	4	0,4
	Toplam	42,6	23	7	949	66	45,5	51,6
-0,5	Ağır ürün	8,2	739	38,5	619	8,3	71,3	15,5
	Ara ürün	2	318	9,3	124	0,4	20,4	1,1
	Hafif 2	7,1	23	1,1	37	0,9	1,3	0,2
	Hafif 1	7,7	12	0,6	68	0,4	1,1	0,2
	Şlam	9,1	20	1,3	122	1,8	1,9	0,5
	Toplam	34,1	209	50,9	212	11,8	19,3	17,5
TOPLAM		100	140	100	613	100	37,6	100

(İ: içerik, V: verim)

Çizelge 2. Sarsıntılı masa deneylerinin birleştirilmiş sonuçları

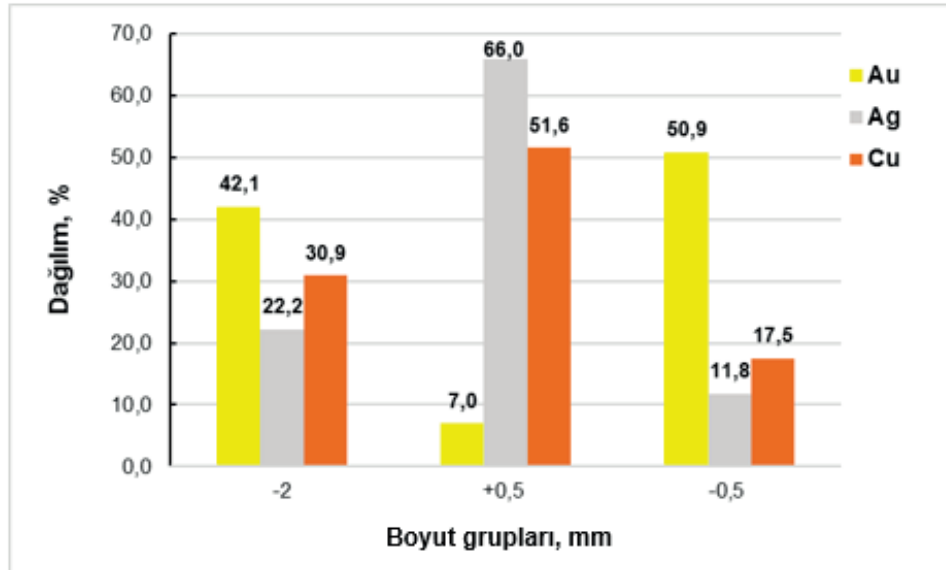
Besleme boyutu, mm	Ürünler	Miktar, %	Au		Ag		Cu	
			İ, g/t	V, %	İ, g/t	V, %	İ, %	V, %
-2	Konsantre	18,1	259	33,5	677	20	59,9	28,8
	Artık	5,2	231	8,6	276	2,2	14,9	2,1
	Toplam	23,3	253	42,1	587	22,2	49,8	30,9
+0,5	Konsantre	33,6	28	6,9	1198	65,7	56,1	50,2
	Artık	8,9	2	0,1	14	0,2	5,6	1,3
	Toplam	42,6	23	7	949	66	45,5	51,6
-0,5	Konsantre	10,2	657	47,8	522	8,7	61,4	16,6
	Artık	23,9	18	3,1	79	3,1	1,5	0,9
	Toplam	34,1	209	50,9	212	11,8	19,3	17,5
TOPLAM		100	140	100	613	100	37,6	100

(İ: içerik, V:verim)

Au, Ag ve Cu'nun farklı boyut gruplarındaki metal dağılımları Şekil 3'de gösterilmektedir. İlk kademede kırma sonucu 2 mm altına geçen malzemedeki Au'nun yaklaşık %42,1'i bu boyut grubunda bulunmaktadır. Beslenen malzemedeki altının ağırlıkça %50,9'u öğütme ve sınıflandırma işlemleri sonucunda 0,5 mm'nin altına geçmiştir. +0,5 mm boyut grubunda ise bu oran yalnızca %7'dir. Ag'nin farklı boyut gruplarındaki dağılımı incelendiğinde ağırlıkça %66'sının +0,5 mm boyut grubunda ve bağlı tane olarak bulunduğu, %22,2 oranında Ag'nin ise ilk kademe kırma sonucunda 2 mm elek açıklığına sahip elek ile yapılan sınıflandırma işlemleri sonucu -2 mm boyut grubunda yoğunlaştığı görülmektedir. Geriye kalan ağırlıkça

%11,8 oranındaki gümüş 0,5 mm altına geçmiştir. Bakır'ın dağılımı gümüşe benzerlik göstermekte olup, +0,5 mm boyut grubundaki dağılım oranı %50,6 olarak görülmektedir. 2 mm altındaki boyutta %30,9, 0,5 mm altında ise bu oran %17,5'e düşmektedir. Çizelge 3'de üç boyut grubundan elde edilen toplam konsantre ve atıkların miktar, içerik ve verimlerine yer verilmektedir. Burada verilen birleştirilmiş sonuçlara göre %88 Au, %94 Ag ve %96 Cu verimleri ile büyük oranda plastik ve seramik malzemeden ayrılmış bir ön konsantrenin üretimi mümkün görülmektedir.

Foto 5'de -2 mm boyut grubu ile yapılan sarsıntılı masa deneyleri sonucu elde edilen konsantre, ara ürün ve artık ürünleri görülmektedir.



Şekil 3. Au, Ag ve Cu'nun farklı boyut gruplarındaki dağılımı

Çizelge 3. Nihai konsantre ve atıkların birleştirilmiş sonuçları

Ürünler	Miktar, %	Au		Ag		Cu	
		İçerik, g/t	Verim, %	İçerik, g/t	Verim, %	İçerik, %	Verim, %
Konsantre	62	199	88,2	934	93,6	58	95,3
Artık	38	43	11,8	91	5,4	4	4,7
Toplam	100	140	100	613	100	38	100



Foto 5. Zenginleştirme işlemleri sonucunda elde edilen ürünler (-2 mm metal ağırlıklı ürün)

Ağır üründe bakır kablo ve diğer metal ve alaşımlar gözle görülür biçimde ayırt edilmekte olup, bu ürünlerdeki plastik içeriği oldukça düşüktür. Çizelge 1'de verilen sonuçlara göre, ağır ürün içerisindeki bakır içeriği %61,7'ye kadar yükselmektedir. Bununla birlikte ara ürün %43,4 Cu içermektedir. Hafif 1, hafif 2 ve hafif 3 sırasıyla, %29,7; %10,7 ve %3,8 Cu içeriği ile alınmıştır. Hafif ürünlerdeki bakır kaybının nedeni bu boyut grubunda plastikler ile bağlı tane olarak bulunması ve hafif ürün ile birlikte kaybedilmesidir. Cu dağılımı incelendiğinde ise ağırlıkça beslenen malzemenin % 86,7'si ağır ürün, % 6,6'sı ara ürün ve %6,7'si hafif üründen alınmaktadır. Deneye göre beslenen malzeme altının ağırlıkça %72,8'i ağır ve ara ürüne dağılırken, %27,2'si hafif üründe kalmıştır. Ağır ve ara ürünün birleştirilmesi ile elde edilen ürünün Au içeriği ise 613 g/t olarak hesap edilmektedir. Hafif 3 olarak adlandırılan ürünün Au içeriği bağlı

tane oluşumundan kaynaklı olarak 802 g/t'a kadar yükselmektedir. Plastik içeriği yoğun ve hafif 1 olarak adlandırılan üründe Au içeriği 62 g/t'a kadar inerken, hafif 2'deki Au içeriği 187 g/t olarak bulunmaktadır. Gümüş ise 689 g/t içerik ve %82,8 verimle ağır üründe alınırken, ara üründe 562 g/t'ye düşmektedir. Hafif ürünle birlikte kaybedilen gümüş miktarı %10,9'dur ve ortalama olarak 243 g/t Ag içeriğine sahiptir. - 2 mm boyut grubunda yapılan sarsıntılı masa deneylerinde hafif ürünlerde özellikle Au ve Ag metal kayıplarının yüksek olması ve beslenen malzemenin %49,8 Cu, 253 g/t Au ve 587 g/t Ag içermesinden dolayı bu boyut grubunun zenginleştirme işlemine tabi tutulmadan bu haliyle satılabilir bir ürün olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir. +0,5 mm boyut grubundaki numune kullanılarak yapılan sarsıntılı masa deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin görselleri Foto 6'da verilmektedir.

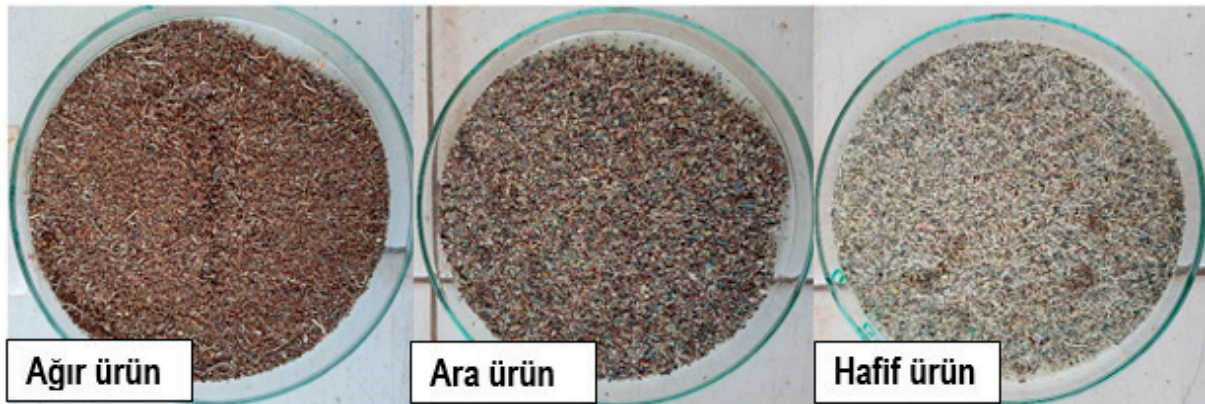


Foto 6. +0,5 mm boyut grubunda elde edilen sarsıntılı masa ürünleri

Deneye göre beslenen malzemedeki metalik bakırın %89,8'i, ağır 1 ve ağır 2 ürünleri içerisinde kazanılmıştır. Bu miktar ara üründe %7,6, hafif ürünler birleştirildiğinde ise %2,6 olarak bulunmaktadır. Çizelge 2'de görüldüğü üzere ağır 1 ve ağır 2 ürünlerinin bakır içerikleri birbirine çok yakın olup, bu ürünlerin birleştirilmesi sonucunda yaklaşık %59 Cu içerikli bir konsantre elde edilebilmektedir. Ara ürünün miktarca az olması ve nispeten yüksek bakır içermesinden (%32,7) dolayı ağır ürünler ile birleştirilip % 56,8 Cu içeriği ile satılabilir nitelikte bir ürün eldesi mümkündür. Geride kalan %5,6 Cu içeriğine sahip ürün ise hidrometalurjik yöntemler kullanılarak kazanılabilir. Deneye göre beslenen malzemedeki altının %93,6'sı ağır 1 ve 2 ile elde edilebilmektedir. Bu oran ara ürün ve hafif ürünler için sırasıyla %3,1 ve %3,4 olarak bulunmuştur. Ağır ürünler ve ara

ürünün birleşmesi elde edilecek konsantrenin Au içeriği yaklaşık 28 g/t'dur. Hafif ürünler birleştirildiğinde ise Au içeriği 3,8 g/t olarak hesaplanmaktadır. Bu içeriği ile elde edilen artık ürün işletilebilir doğal kaynaklara çok yakındır. +0,5 mm boyut grubunda yapılan masa deneyleri sonucunda 1538 g/t Ag içeriği ve %97,5 kazanma verimi ile bir ağır ürün elde edilebilmektedir. Ağır 1, ağır 2 ve araürün birleştirildiği takdirde ortalama 1198 g/t Ag içerikli bir konsantre %99,7 verimle kazanılabilmektedir. Çizelge 3'deki sonuçlar göre hafif ürünlerin toplam gümüş içeriği 14 g/t olarak hesaplanırken, metal kaybının yaklaşık %0,2 olduğu görülmektedir. Tane serbestleşmesinin en yüksek olduğu -0,5 mm boyut grubunda yapılan zenginleştirme işlemleri sonucunda elde edilen ürünlerin görselleri Foto 7'de verilmektedir.



Foto 7. -0,5 mm boyut grubunda elde edilen sarsıntılı masa ürünleri

-0,5 mm boyut grubunda yapılan masa deneyleri sonucunda beslenen malzemede bulunan bakırın %88,5'i ağır üründen %71,3 Cu içeriği ile elde edilmiştir. Araürünün Cu içeriği (%20,4) oldukça yüksektir. Ağır ürün ile birleştirildiğinde ise ortalama %61,3 Cu içeriğine sahip bir konsantre elde edilmektedir. Hafif ürünler ve şlam birleştiği takdirde ortalama Cu içeriği %1,5 olarak bulunmakta ve metalik bakır %5,4 oranında kaybedilmektedir.

-0,5 mm boyut grubunda yapılan masa deneyleri sonucunda beslenen malzemede bulunan altının %76'sı ağır üründen 739 g/t içerik ile elde edilmiştir. Metalik altın %18,3'ü oranında ara üründe ve toplam %5,8 oranında hafif ürünler ve şlamın birleştirilmesi ile elde edilen artık üründe kalmaktadır. Çizelge 2'de görüldüğü üzere ara ürünün Au içeriği 318 g/t'dur. Yüksek Au içerikli bu araürün

miktarca da az olması göz önünde bulundurularak, ağır ürün ile birleştirildiğinde ortalama 657 g/t Au içeriğine sahip bir konsantre üretilebilir. Hafif ürünler ve şlam ile birlikte ortalama olarak 18 g/t Au içerikli bir ürün kaybedilmektedir. -0,5 mm boyut grubunda yapılan masa deneyleri sonucunda beslenen malzemede bulunan gümüşün %70,2'si ağır üründen 619 g/t Ag içeriği ile elde edilmiştir. Metalik gümüşün %3,4'ü araüründe, %11'i hafif ürünlerde ve %15,4'ü şlam ile hareket etmektedir.

Çizelge 1'de görüldüğü üzere ara ürünün Ag içeriği ortalama 123 g/t'dur. Bu ürünün miktarca da az oluşu göz önünde bulundurularak ağır ürün ile birleştirilerek 513 g/t Ag içeriğine sahip bir nihai konsantre elde edilebilir. Hafif ürünlerin ortalama Ag içeriği 53 g/t, şlamın ise 122 g/t'dur. Hafif ürünler ile kaybedilen Au, Ag ve Cu'nun kazanımı

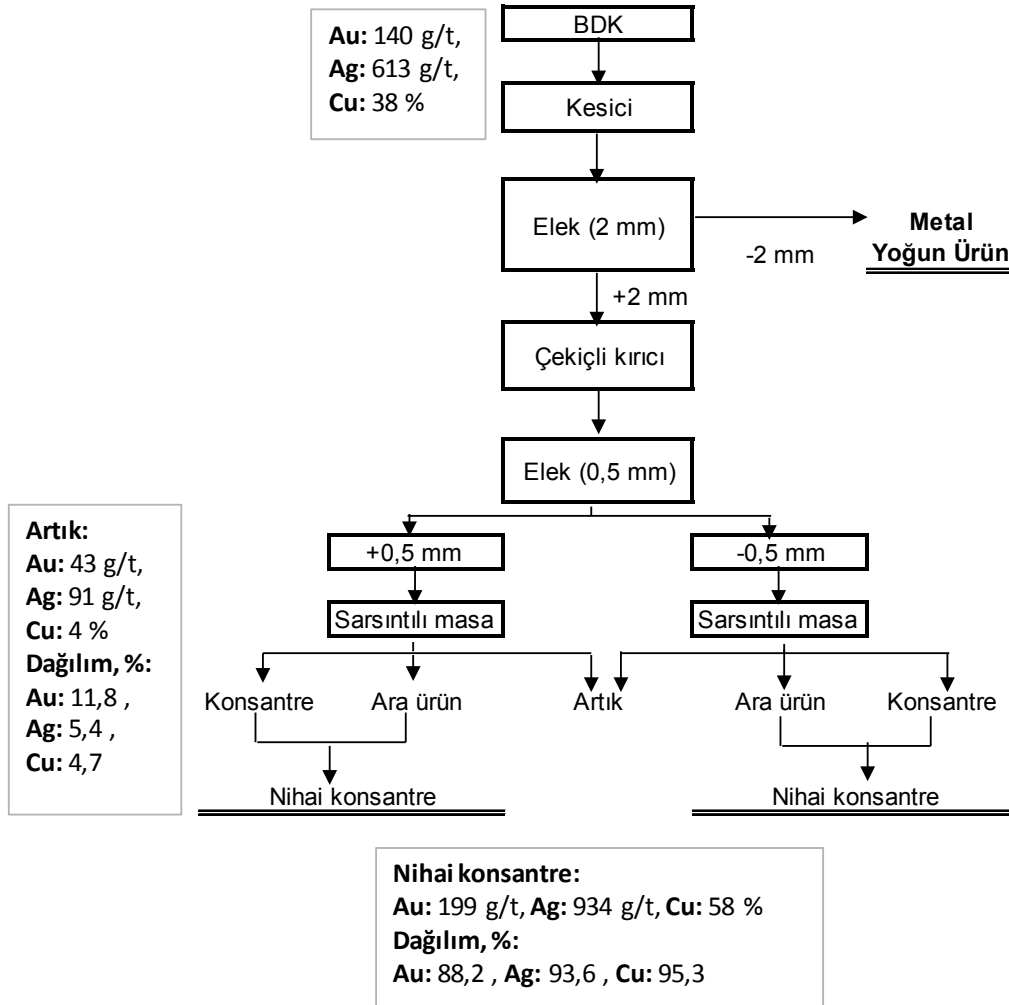
için flotasyon yöntemine başvurulabilir. Yapılan sarsıntılı masa çalışmaları sonucunda elde edilen akım şemasına Şekil 4’de yer verilmektedir.

3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

İlk kademe kırma işlemi ve ardından 2 mm elek açıklığına sahip elek kullanılarak yapılan sınıflandırma işlemi ile beslenen malzemenin %23,3’ü oranında -2 mm altına geçen bir ürün herhangi bir zenginleştirme işlemi uygulanmadan %49,8 Cu, 253 g/t Au ve 587 g/t Ag içeriği ile satılabilir bir ürün olarak elde edilebilmektedir.

İkinci kademe kırma işleminden sonra +0,5 ve -0,5 mm boyut gruplarına sınıflandırılan numunelere özgül ağırlık farkına göre ayırma yapan sarsıntılı masa zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. +0,5 mm boyut grubunda zenginleştirme işlemi sonu-

cu %56,1 Cu, 1198 g/t Ag ve 28 g/t Au içeriklerine sahip bir konsantre sırasıyla %97, %99,5 ve %98,5 kazanma verimle elde edilmektedir. -0,5 mm boyut grubunda yapılan sarsıntılı masa ile zenginleştirme işlemleri sonucunda % 61,4 Cu, 522 g/t Ag ve 657 g/t Au içerikli bir konsantre %95, Au %94 ve Ag %77 kazanma verimleri ile üretilmiştir. Bu çalışma kapsamında yapılan boyut küçültme, sınıflandırma ve fiziksel zenginleştirme işlemleri ile yüksek içerik ve verimlere sahip ön konsantrelerin üretimi mümkün olmuştur. Üç farklı boyut grubuna yapılan sarsıntılı masa ile zenginleştirme işlemleri sonucunda beslenen malzemenin %62’si konsantre ürün olarak elde edilmiştir. Toplam konsantrede Au 199 g/t içerik ve %88,2 metal kazanma verimi ile, Cu % 58 içerik ve %95,3 verim ile ve 934 g/t içerikli Ag %93,6 verim ile elde edilmiştir.



Şekil 4. Nihai akım şeması

Beslenen malzemeye göre ağırlıkça %38 oranında bir artık %4 Cu, 91 g/t Ag ve 43 g/t Au içerikleri ile ayrılmıştır. Bu kaçakların büyük çoğunluğunun bağlı tane olarak plastikte birlikte hareket eden metallere kaynaklandığı bilinmektedir. Bu sebeple artıktaki kalan metallere kazanılması için çok daha ince boyutlarda öğütme işlemleri uygulanarak, flotasyon ve santrifüj ayırma gibi daha ince boyutlarda zenginleştirmenin yapıldığı yöntemler tercih edilmelidir.

Uygulanan fiziksel zenginleştirme işlemleri sayesinde bir sonraki kademe olan metalurjik yöntemler için daha basit bir yapı oluşturulabilir, böylelikle kapasite, reaktif sarfiyatı ve enerji tüketimi açısından daha ekonomik ve çevreci bir sürecin tasarlanabilmesi mümkün olabilmektedir. Gelişmiş ülkelerde oldukça yaygın olan ikincil kaynaklardan metal geri kazanımında başlangıç seviyesinde olan ülkemizde yapılan işlem, baskı devre kartlarının toplanarak satılması ile sınırlı kalmaktadır. Baskı devre kartlarının oldukça kolay ve ekonomik olan cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemleri ile katma değeri yüksek bir ürüne dönüştürülmesi mümkündür. Bu anlamda yapılacak çalışmaların desteklenerek ülke ekonomisine katkı sağlayacak ürünlerin elde edilmesi gerekmektedir. Böylelikle elektronik atık kapsamında nitelendirilen bu kaynaklar değerlendirilerek hem çevreye verdikleri zarar azaltılacak hem de içerisindeki değerli metallere kazanılması ile ekonomik katkı sağlanmış olacak ve doğal kaynaklar korunacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri (Proje-MGA-2017-40580 ve MYL-2018-41528) biriminin desteği ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca numune temini konusunda yardımlarını esirgemeyen. SAY Ramat Kuyumculuk Şti. Ltd.' ye teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Burat, F., Ozer, M., 2018. Physical Separation Route for Printed Circuit Boards (PCBs). *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54 (2), 554-566.

Burat, F., Özer, M., Arslan, F., 2016. Elektronik Atık Kapsamındaki Baskı Devre Kartlarının Karakterizasyonu. 8. Ulusal Katı Yönetimi Kongresi (UKAY), Kastamonu, 11-14 Mayıs.

Burat, F., Özer, M., Arslan, F., 2016. Pre-concentration of Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards (PCBs). *Water, Waste and Energy Management*, 18-20 July, Rome, Italy.

Burat, F., Özer, M., Arslan, F., 2014. Characterization of Printed Circuit Main Boards Prior To Separation of Precious Metals. *Industrial Hazardous Waste management Congress*, Crete 2014, 2-6 September 2014, Crete, Greece.

Castro, L., H.Martins, A., 2009. Recovery of Tin and Copper by Recycling of Printed Circuit Boards From Obsolete Computers. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 649-657.

Cui, J., Forssberg, E., 2003. Mechanical Recycling of Waste Electric and Electronic Equipment: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, 243-263.

Deveci, H., Yazıcı, E., Aydın, U., Yazıcı, R., Akçıl, A., 2010. Extraction of Copper From Scrap TV Boards by Sulphuric Acid Leaching Under Oxidising Conditions. In: *Proceedings of Going Green-Care Innovation 2010 Conference*, 45, Vienna.

Madenoglu, H., 2005. Recovery of Some Metals from Electronic Scrap. *Ege Üniversitesi, Kimya Mühendisliği*.

Rao, M., Sultana, R., Kota, S. H., 2017. Chapter 6 - Electronic Waste. *Solid and Hazardous Waste Management*, 209-242.

Tanısalı, E., Özer, M., Burat, F., 2018. An Overview on Physical and Physico-Chemical Beneficiation Studies Conducted for Metal Recovery from PCBs. *15th International Mineral Processing Symposium*, Antalya-Turkey, 341-346.

Zeng, X., Zheng, L., Xie, H., Lu, B., Xia, K., Chao, K., Lia, J., 2012. Current Status and Future Perspective of Waste Printed Circuit. *The Seventh International Conference on Waste Management and Technology*, s. 590-597.



Orijinal Araştırma / Original Research

FARKLI KIRILMA TEST PROTOKOLLERİNİN KAMARALI BİLYALI DEĞİRMEN MODELLEMESİNDE KULLANIMI

THE USE OF DIFFERENT BREAKAGE TEST PROTOCOLS IN MULTI-COMPARTMENT BALL MILL MODELLING

Deniz Altun^{a,*}, Okay Altun^{a,**}

^a Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 6 Mayıs / May 2019

Kabul Tarihi / Accepted : 9 Temmuz / July 2019

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Öğütme,
Kırılma,
Modelleme,
Hardgrove,
Ağırlık düşürme

Öğütme devrelerinin modellenmesi, devre tasarımı ve optimizasyonu açısından önem taşımaktadır. Doğru ve güvenilir modeller için malzemenin kırılma dağılımı fonksiyonunun tayin edilmesi önem arz etmektedir. Çalışmada, her bir kamara için ayrı kırılma testlerinin kullanıldığı model yapısı üzerine odaklanılmıştır. Çalışma kapsamında, 2 kamaralı bilyalı değirmen içeren çimento öğütme devresi etrafında ve değirmen içinde örnekleme çalışmaları yürütülmüş ve alınan numunelerin tane boyu dağılımları belirlenmiştir. Sonrasında madde denkliği çalışmaları yürütülmüştür. Değirmenin ilk kamarası için tek tane ağırlık düşürme testleri, ikinci kamarası için ise Hardgrove kırma testleri yürütülmüş ve tane boyuna bağlı kırılma dağılım fonksiyonları hesaplanmıştır. Çalışma Hardgrove tekniğinin bilyalı değirmen modelindeki ilk uygulamasıdır. Kamaralar ayrı olarak mükemmel karışım modeli kullanılarak modellenmiştir. Simülasyon sonuçları ürün tahminlerinin 1. kamarada tutarlı olduğu ve 2. kamarada ise Hardgrove testinin tek tane testine göre daha olumlu sonuçlar verdiğini göstermiştir.

ABSTRACT

Keywords:

Grinding,
Breakage,
Modelling,
Hardgrove,
Drop weight.

Modelling of grinding circuits is crucial for circuit design and optimization. Determination of breakage distribution function of the materials is important for accurate and reliable modelling. In this study, the model structure was focused on using separate breakage tests for each chamber. Within the study, sampling studies were performed around the grinding circuit containing 2-chamber ball mill and inside the mill and, particle size distributions of collected samples were determined. Then mass balance studies were performed. Single particle drop weight test for the chamber-1 while Hardgrove test for the second chamber of the mill was carried out then size-dependent breakage distribution functions were calculated. The study is the first application of using Hardgrove technique in the ball mill model. Each chamber was modelled separately by using Perfect Mixing Model. Simulation results showed that the product estimations were accurate for the chamber-1 that the Hardgrove test was suitable for the chamber-2.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: deksi@hacettepe.edu.tr * <https://orcid.org/0000-0003-1464-8337>

** okyalgun@hacettepe.edu.tr * <https://orcid.org/0000-0002-9823-3130>

GİRİŞ

Çimento üretimi enerji yoğun bir işlem olup, bu işlemde tüketilen enerjinin dünya endüstriyel enerji tüketiminin yaklaşık olarak %8,5-12'sini oluşturduğu belirtilmektedir (Madloul vd., 2011; Huang vd., 2016). Kırma, öğütme, pişirme gibi birçok alt operasyondan oluşan bu proseste enerji kullanımının en büyük kaynağı, %30'luk bir pay ile öğütme işlemidir. Yüksek enerji tüketimi, üretici ve araştırmacılar tarafından yoğun olarak ele alınmış ve enerji tasarruflu ekipmanlar ile mevcut öğütme devrelerinin iyileştirilmesi üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Verimli ekipmanların geliştirilmesinin yanı sıra modelleme ve simülasyon araçları da devre iyileştirme sürecinde yer alabilmektedirler. Simülasyon araçlarının güvenilirliği ise ekipman model yapılarının sağlıklı bir şekilde geliştirilmesine bağlı olmaktadır. Literatürde öğütme devrelerinin modellenmesi ve simülasyonu üzerine birçok çalışma yer almaktadır (Austin vd., 1975; Austin vd., 1984; Benzer vd., 2001; Jankovic vd., 2004; Dundar vd., 2011; Genc, 2015; Altun, 2016).

Öğütme devrelerinin matematiksel modellenmesinde malzemelerin kırılma karakteristikleri büyük önem taşımakta ve modelde kırılma dağılım fonksiyonu adı altında yer almaktadır. Kırılma dağılım fonksiyonu malzemenin tane boyuna bağlı olarak normalize edilmekle birlikte, tane boyundan bağımsız olarak da ifade edilebilmektedir. Tane boyundan bağımsız olarak hesaplanan kırılma dağılımı fonksiyonunda, kırılma karakteristiği her tane boyu için aynı kabul edilmektedir (Epstein, 1948; Broadbent ve Callcott, 1956; Gardner ve Austin, 1962; Kelsall ve Reid, 1965; Herbst ve Fuerstenaun, 1968; Stewart ve Restarick, 1971; Schönert, 1972; Whiten, 1976; Lynch, 1977; Krogh, 1978; Austin vd., 1982). Ancak, tane boyuna bağlı olarak malzemelerin kırılma dağılımının değiştiği bilinmektedir. Bu nedenle de tane boyunun malzeme kırılma karakteristiği üzerine etkilerinin incelendiği çalışmalar da literatürde yer almaktadır (Yashima vd., 1987; Pauw ve Mare, 1988; Gao ve Forssberg, 1990; Krajinovic, 1996; Fandrich vd., 1998; Tavares ve King, 1998). Banini (2000), Vogel ve Peukert (2003, 2004), Shi ve Kojovic (2007), Eksi vd. (2011) gibi araştırmacılar tane boyunun kırılma dağılım fonksiyonu üzerinde olan etkisini modellemişlerdir.

Kırılma dağılımının ölçülmesinde kullanılmak üzere birçok yöntem geliştirilmiştir. Ağırlık düşürme test aleti ile yürütülen tek tane kırma testleri yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisidir. Tek tane testinin etkili olarak kullanılabileceği tane boyu yaklaşık 4 mm olup, ince tane boyları için uygulanabilirliği düşük olmaktadır. İnce tane boylarında tek tane testlerinin yerini yatak kırma ya da Hardgrove kırma testleri alabilmektedir. Eksi vd. (2011), klinker ve kireçtaşı için darbe ile yatak kırma testleri yürütmüş ve 38 µm'ye kadar malzemeleri karakterize etmiştir. Barrios vd. (2011) ise yük hücresi kullanarak ince tanelerin darbe altında kırılma davranımlarını incelemiştir. Xie vd. (2015) 500 µm inceliğine kadar olan kömür numunelerinin kırılma karakterizasyonu Hardgrove test aleti ile belirlemiştir. Dolayısıyla, tane boyuna bağlı olarak kırılma dağılım fonksiyonunun belirlenmesi de farklı teknikler ile mümkün olabilmektedir. Çimento değirmenleri incelendiğinde, birden fazla öğütme kamarasının olduğu ve bu kamaralara giriş yapan malzeme tane boylarının da farklı olduğu görülmektedir. Bu nedenle de çok kamaralı bilyalı değirmenlere ait model yapısı geliştirilirken bu farklılığın göz önünde bulundurulması ve her iki kamara için de malzeme kırılma davranımının farklı teknikler ile belirlenmesinin daha güvenilir sonuçlar vereceği öngörülmektedir.

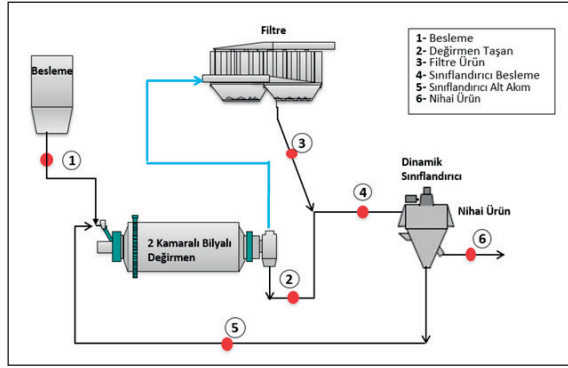
Yürütülen bu çalışmada, kapalı devre olarak işletilen 2 kamaralı bilyalı değirmen devresi için devre etrafı ve değirmen içi örnekleme, malzeme karakterizasyonu, madde denkligi ve modelleme-simülasyon çalışmaları yürütülmüştür. Daha iri besleme tane boyuna sahip 1. kamara için tek tane ağırlık düşürme testi, ince öğütmenin gerçekleştiği 2. kamara için ise tek tane ağırlık düşürme testi ve Hardgrove kırma testleri uygulanmıştır. Simülasyon çalışmaları sonucunda elde edilen farklılıklar tartışılmıştır.

1. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

1.1. Tesis Örnekleme Çalışmaları

Örnekleme çalışmaları Ankara'da bulunan bir çimento fabrikasının öğütme devresinde yürütülmüştür. Çimento öğütme devresine ait basitleştirilmiş devre şeması Şekil 1'de gösterilmektedir.

Devrede, iki kamaralı bilyalı değirmen, değirmen çıkışında filtre ve son ürün boyunun elde edilmesini sağlayan dinamik havalı sınıflandırıcı bulunmaktadır. Ekipmanlara ait teknik özellikler Çizelge 1'de sunulmaktadır.



Şekil 1. Devre akım şeması ve örnekleme noktaları

Çizelge 1. Öğütme devresi ekipmanlarının teknik özellikleri

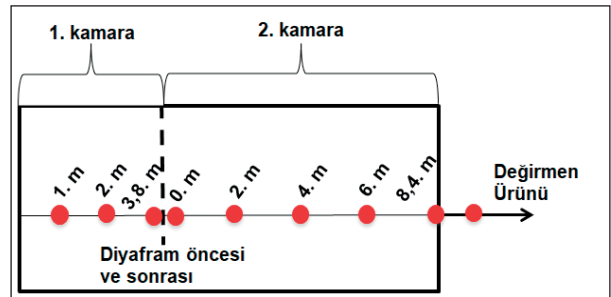
Bilyalı Değirmen	
Çap (m)	4
1. kamara boyu (m)	3,9
2. kamara boyu (m)	8,4
1. kamara maks. bilya boyu (mm)	80
2. kamara maks. bilya boyu (mm)	50
1. kamara bilya doluluk oranı (%)	23
2. kamara bilya doluluk oranı (%)	28
Dönüş hızı (rpm)	16
Kritik hız (%)	76
Kurulu güç (kW)	3700
Dinamik Sınıflandırıcı	
Rotor çapı (m)	2,53
Fan kapasitesi (m ³ /s)	181,440
Değirmen Filtresi	
Fan kapasitesi (m ³ /s)	81,430

Örnekleme çalışmaları öncesinde devrenin çalışma koşulları incelenmiş ve kararlı durumda olup olmadığı tespit edilmiştir. Bu bağlamda belirlenen bir çalışma koşulu sırasında devre şartları 3 saat boyunca incelenmiş ve salınımın en az olarak gözlemlendiği 1 saatlik süreç sonunda örnekler toplanmaya başlamıştır. Denge

durumunda kaydedilen kontrol odası değerleri Çizelge 2'de özetlenmektedir. Örnekleme çalışmaları öncelikli olarak devre etrafı numuneleri için başlamış, sonrasında ani duruş ile besleme kantarları ve değirmen içi kamaraları örneklenmiştir. Değirmen içi örneklemede eksen boyunca aralıklı olarak numuneler alınmıştır. Alınan numune miktarları, örnekleme noktasındaki akış hızı ve tane boyu dağılımı göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Değirmen içi örnekleme noktaları Şekil 2'de gösterilmektedir.

Çizelge 2. Örnekleme sırasında kaydedilen devre çalışma koşulları

Akış Hızı (t/s)	
Klinker	93
Kireçtaşı	5,2
Alçı	5,2
Sınıflandırıcı Geri Dönüş	294,7
Güç (Kw)	
Değirmen	3303
Değirmen Elevatör	89,4
Sınıflandırıcı	146,3
Toplam	3538,7
Sınıflandırıcı Rotor Hızı (dev/dk.)	154
Sınıflandırıcı Hava Hızı (%)	100
Öğütme Kimyasal Dozajı (kg/t)	0,5



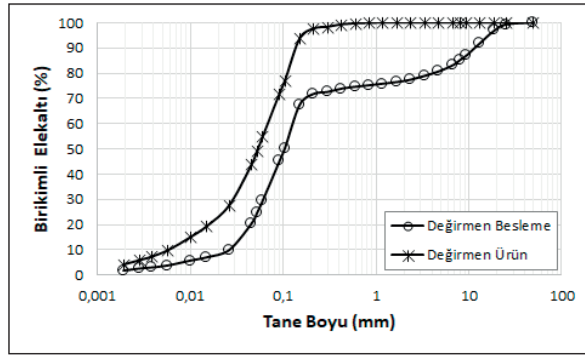
Şekil 2. Değirmen içi numune alma noktaları

Örnekleme çalışmalarının ardından, alınan numunelerin boyut dağılımları en üst boydan 150 µm'ye kadar $\sqrt{2}$ serisi kullanılarak elek analizi ile 150 µm altı ise Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği laboratuvarında yer alan Sympatec marka lazerli ölçüm cihazı kullanılarak kuru ölçüm ile belirlenmiştir.

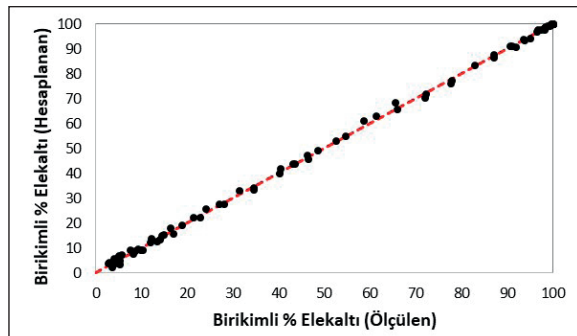
1.2. Madde Denkliği Çalışmaları

Madde denkliği çalışmaları; toplanan verilerin istatistiksel olarak hatalarından arındırılması, buna bağlı olarak da boyut dağılımlarının ve akış hızlarının hesaplanabilmesi için yürütülen hesaplamaları kapsamaktadır. Örnek alma çalışmaları sırasında; sistemin doğal dinamik yapısı, fiziksel koşullar, ölçüm ve insan kaynaklı hatalar ortaya çıkmaktadır. Madde denkliği, bu hataları dikkate alarak istatistiksel olarak ham verilerin düzeltilip tane boyu ve akış hızlarının en iyi tahmininin hesaplanmasını sağlamaktadır.

Bu çalışmada, bilyalı değirmenin her kamarasının ayrı olarak modellenmesi için değirmen giriş ve değirmen çıkış akışlarının tonaj ve tane boyu dağılımı verileri madde denkliği sonucu elde edilmiştir. Madde denkliği sonucu hesaplanan değirmen giriş ve çıkış tane boyu dağılımları ile madde denkliğinin tutarlılığını gösteren ölçülen-hesaplanan veri grafiği sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4'te gösterilmektedir. Değirmen girişine ait boyut dağılımı, o noktadan numune alınamamasından kaynaklı, madde denkliği sonucunda hesaplanmıştır. Bu nedenle de Şekil 4'te gösterilen veriler değirmen çıkışına ait ölçülen ve hesaplanan birikimli elek altı yüzde değerlerini özetlemektedir.



Şekil 3. Hesaplanan değirmen besleme ve ürün tane boyu dağılımları



Şekil 4. Değirmen çıkışı ölçülen-hesaplanan birikimli elek altı değerleri

Ölçülen ve hesaplanan değerlerin yakın olması örnekleme çalışmalarının minimum hata ile gerçekleştirildiğini göstermektedir.

1.3. Malzeme Karakterizasyonu

Bir öğütme ekipmanının modellenmesinde malzeme etkisini yansıtan kırılma dağılım fonksiyonunun belirlenmesi önem arz etmektedir. Bu çalışma kapsamında, bilyalı değirmenin 1. kamara ve 2. kamarasının modellenmesinde kullanılmak üzere iki farklı kırılma dağılım fonksiyonunun hesaplanması hedeflenmiştir. Değirmenin 1. kamarası için ağırlık düşürme test aleti kullanılırken, daha ince boyda malzemenin geldiği değirmen 2. kamarası için Hardgrove test aleti kullanılarak kırılma dağılımları belirlenmiştir.

1.3.1. Tek Tane Ağırlık Düşürme Testi

Tek tane kırma testleri Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği laboratuvarında yer alan ağırlık düşürme test düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Düzenek basit bir mekanizmaya sahip olup, malzemenin yerleştirildiği örs, çeşitli ağırlıklar ve bu ağırlıkların tutulduğu manyetik bir kafa ile mekanik bir koldan oluşmaktadır (Foto 1).

Test öncelikli olarak tanelerin örsün merkezine yerleştirilmesiyle başlamaktadır. Sonrasında tanelerin kırılacağı enerji seviyesine bağlı olarak manyetik kafaya yerleştirilen demir ağırlıklar belirli bir yüksekliğe çıkarılmakta ve serbest düşürülmektedir. Enerji hesabı yapılırken potansiyel enerji denkleminde faydalanılmakta olup, istenilen özgül enerji değerine bağlı olarak yükseklik geri hesaplanabilmektedir.

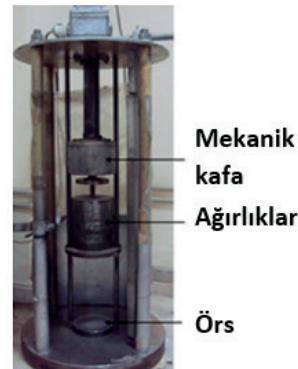


Foto 1. Ağırlık düşürme test düzeneği

Eşitlik 1 ve Eşitlik 2'de sırasıyla potansiyel enerji ve özgül enerji denklemleri ve değişkenlerin anlamları verilmektedir.

$$E_i = m_d g (h_i - h_f) \quad (1)$$

Eşitlikte;

- E_i : Darbe kırma enerjisi ($m^2 \text{ kg/s}^2$)
 m_d : Düşürülen ağırlık (kg)
 h_i : Düşürülen ağırlığın örsün üzerindeki ilk yüksekliği (m)
 h_f : Düşürülen ağırlığın örsün üzerindeki son yüksekliği (m)

$$E_{CS} = E_i / m_p \quad (2)$$

Eşitlikte;

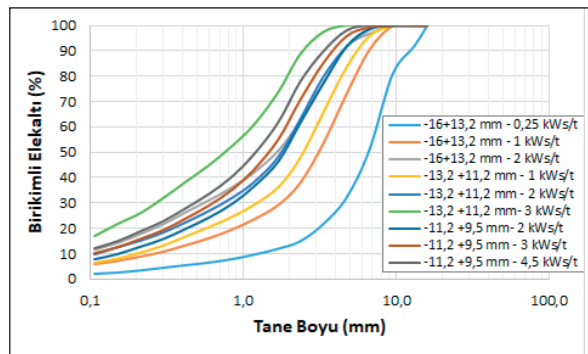
- E_{CS} : Özgül ufalama enerjisi, kWs/t
 m_p : Ortalama tane ağırlığı, g

Çalışmada klinker numunesi kullanılmıştır. Bu numuneden dar tane fraksiyonları halinde taneler elenmiş ve sonrasında farklı enerji seviyelerinden kırılmışlardır. Tek tane kırma test koşulları Çizelge 3'te verilmektedir.

Çizelge 3. Tek tane kırma test koşulları

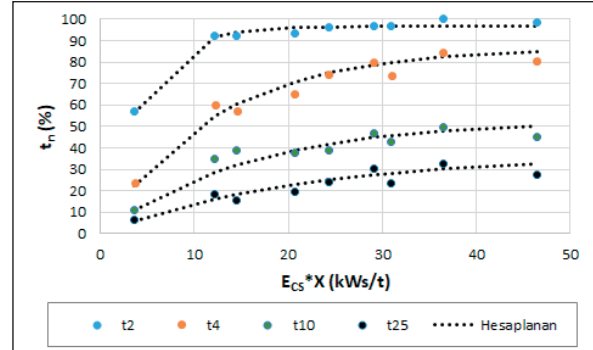
Tane Boyu Fraksiyonu (mm)	Özgül Ufalanma Enerjisi, E_{CS} (kWs/t)	1	2
-16 +13,2	0,25	1	2
-13,2 +11,2	1	2	3
-11,2 +9,5	2	3	4,5

Test sonrasında kırılan ürünlerin tane boyu dağılımları elek analizi ile belirlenmiştir. Ürün tane boyu dağılımları Şekil 5'de verilmektedir.



Şekil 5. Tek tane kırma testi sonucu elde edilen ürün tane boyu dağılımları

Şekil 5'den anlaşılacağı üzere, boyut aralıklarındaki ve enerji seviyelerindeki farklılıklar kırılma davranımını doğrudan etkilemektedir. Daha yüksek enerji seviyesinden kırılan taneler beklendiği üzere daha ince tane eldesine yol açmaktadır.



Şekil 6. Tek tane kırma testi E_{CS} - t_n ilişkisi

Çalışmanın sonraki aşamasında, enerji, tane boyu ve incelik değerlerinin, Eşitlik 3'te verilen tane boyuna bağımlı kırılma modeline (Ekşi vd., 2011) uyumu incelenmiştir.

$$t_n = A * (1 - e^{(-b * E_{CS} * X)}) \quad (3)$$

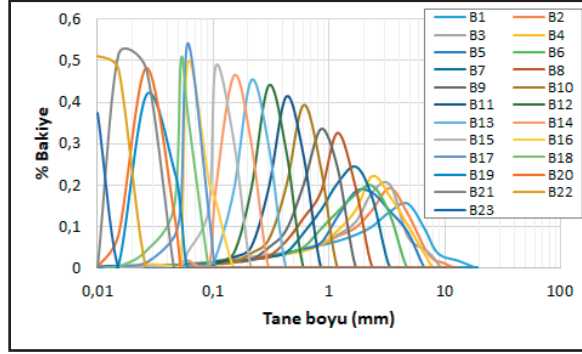
Eşitlikte;

- n : 2, 4, 10 ve 25
 A ve b : Model parametreleri
 X : Ortalama tane boyu

Model parametreleri bir istatistik programı kullanılarak geri hesaplanmış, ölçülen verilerin modele uyumunun yüksek olduğu anlaşılmıştır (Çizelge 4). Yüksek uyum sonucunda, geri hesaplanan model parametreleri her tane boyu fraksiyonu için kırılma dağılımının hesaplanmasında kullanılmıştır. Hesaplama yönteminde değirmen beslemesinde yer alan her bir tane boyu aralığının geometrik ortalaması alınarak ortalama tane boyları belirlenmiştir. Belirlenen her bir ortalama tane boyu için Genç (2002) tarafından önerilen 1 kWs/t enerji seviyesinde Eşitlik 3 kullanılarak t_2 , t_4 , t_{10} ve t_{25} değerleri hesaplanmış ve interpolasyon ve ekstrapolasyon yöntemleri ile kırılma dağılım fonksiyonları oluşturulmuştur. Tane boyuna bağlı olarak hesaplanan kırılma dağılım fonksiyonu Şekil 7'de gösterilmektedir.

Çizelge 4. Tek tane kırma testi-Hesaplanan model parametreleri

	t_2	t_4	t_{10}	t_{25}
A	96,660	86,670	52,912	36,997
b	0,243	0,082	0,065	0,047
R^2	0,990	0,980	0,898	0,929



Şekil 7. Tek tane testi sonucu hesaplanan tane boyuna bağımlı kırılma dağılım fonksiyonu

1.3.2. Hardgrove Testi

Değirmenin 2. kamarasının modellenmesinde kullanılmak üzere klinkerin kırılma davranımı Hardgrove test ekipmanı (Foto 2) kullanılarak incelenmiştir.



Foto 2. Hardgrove test ekipmanı

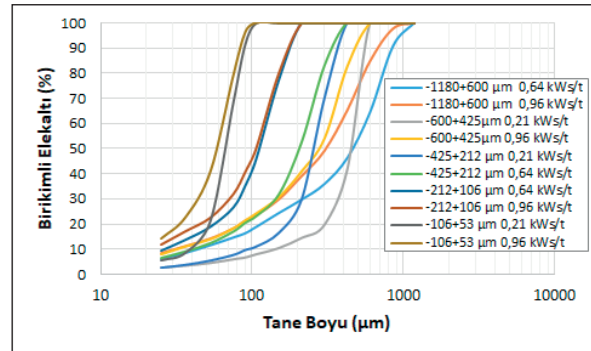
Çalışma kapsamında Hardgrove testinde kullanılmak üzere, değirmen 2. kamara boyut dağılımı göz önünde bulundurularak, klinker numunesi ince dar tane boyu fraksiyonlarına

ayrılmıştır. Sonrasında her bir test için 50 gr malzemeyeleştirilmiş, düşük, orta ve yüksek olmak üzere farklı dönüş hızlarında öğütülmüşlerdir. Öncelikli olarak, Hardgrove ürün boyut dağılımları farklı dönüş hızları için belirlenmiştir. Sonrasında, ürünlerin %80'inin geçtiği tane boylarındaki değişime bağlı olarak enerji seviyeleri Bond eşitliğine göre hesaplanmıştır (Bond, 1961). Tane boyu fraksiyonları ve hesaplanan enerji seviyeleri Çizelge 5'de verilmektedir.

Çizelge 5. Hardgrove test koşulları

Tane Boyu Fraksiyonu (μm)	Özgül Ufalanma Enerjisi, E_{CS} (kWs/t)	
-1180+600	0,64	0,96
-600+425	0,21	0,96
-425+212	0,21	0,64
-212+106	0,64	0,96
-106+53	0,21	0,96

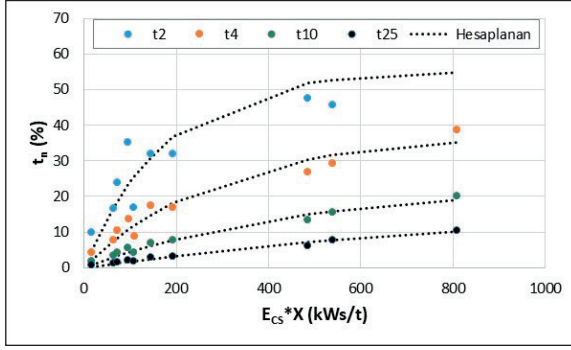
Test sonucunda elde edilen ürünlerin tane boyu dağılımları belirlenmiştir (Şekil 8).



Şekil 8. Hardgrove kırma testi sonucu elde edilen ürün tane boyu dağılımları

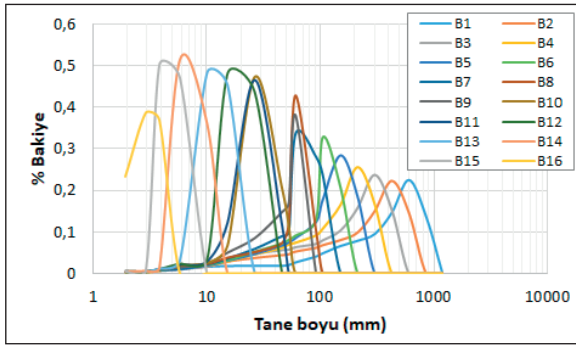
Tek tane testi sonuçlarının değerlendirilmesine benzer olarak, elde edilen tane boyu dağılımları, enerji ve kırılan tane boyu aralığı bilgilerinin kırılma modeline (Eşitlik 3) uyumluluğu incelenmiştir. Bu ilişki Şekil 9'da gösterilmektedir.

Hesaplanan model parametreleri ile modele uyumu Çizelge 6'da verilmektedir. Sonuçlara göre verilerin uygun olduğu anlaşılmış ve kırılma dağılım fonksiyonu her bir tane boyu fraksiyonu için hesaplanmıştır. Hardgrove test sonuçlarına göre hesaplanmış tane boyuna bağımlı kırılma dağılım fonksiyonu Şekil 10'da gösterilmiştir.

Şekil 9. Hardgrove kırma testi $E_{CS}-t_n$ ilişkisi

Çizelge 6. Hardgrove kırma testi-Hesaplanan model parametreleri

	t_2	t_4	t_{10}	t_{25}
A	55,224	37,270	22,892	17,402
b	0,006	0,004	0,002	0,001
R^2	0,913	0,972	0,990	0,994



Şekil 10. Hardgrove testi sonucu hesaplanan tane boyuna bağımlı kırılma dağılım fonksiyonu

2. MODELLEME VE SİMÜLASYON ÇALIŞMALAR

Bilyalı değirmenin her iki kamarasının da modellenmesinde Whiten (1974) tarafından önerilen mükemmel karışım modeli kullanılmıştır. Değirmenin mükemmel karışmış tek bir birimden meydana geldiği varsayımında bulunan bu modelin matematiksel ifadesi Eşitlik 4'te verilmektedir.

$$f_i - r_i \frac{r_i}{a_i} + \sum_{j=1}^i a_{ij} r_j \frac{r_j}{a_i} - p_i = 0 \quad (4)$$

Burada;

f_i : Değirmen içerisindeki i fraksiyonunun kütle akış hızı (t/s)

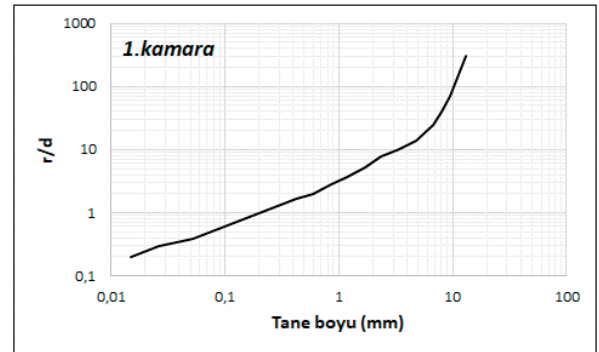
p_i : Değirmen çıkışındaki i fraksiyonunun kütle akış hızı (t/s)

r_i : i fraksiyonunun özgül kırılma hızı

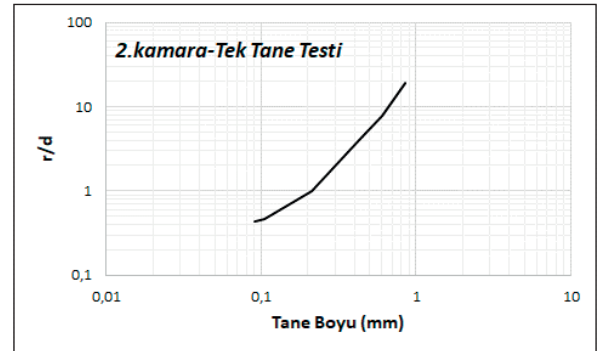
a_{ij} : Kırılmadan sonra i boyunda oluşan j boyunun kütle fraksiyonu (kırılma dağılım fonk.)

d_i : i fraksiyonunun özgül çıkış hızı

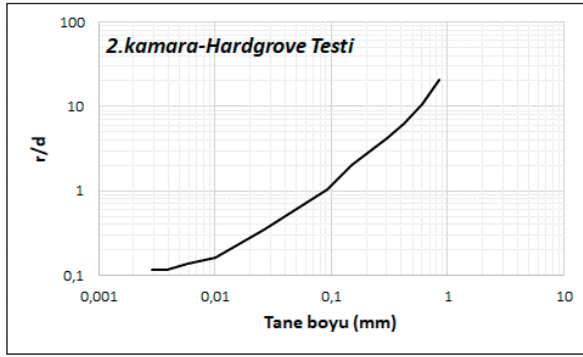
Değirmen 1. kamara modelinde değirmen girişi tane boyu dağılımı besleme (f) olarak, 1.kamara son nokta tane boyu dağılımı ise ürün (p) olarak kullanılmıştır. Tek tane kırma testleri sonucunda hesaplanan kırılma dağılım fonksiyonu (a_{ij}) kullanılmış ve r/d model parametresi her bir tane boyu fraksiyonu için geri hesaplanmıştır. Değirmen 2. kamarasının modellenmesi aşamasında besleme ve ürün boyut dağılımları, sırasıyla 2. kamara son nokta ve değirmen çıkışı olarak alınmıştır. Önceki bölümlerde bahsedildiği üzere, değirmen 2. kamarasındaki tahmin farklılığının ortaya konulması amacıyla tek tane testi ve Hardgrove testi sonucu elde edilen kırılma dağılım fonksiyonları kullanılmıştır. Her iki kamara için hesaplanan r/d değerleri Şekil 11, Şekil 12 ve Şekil 13'te gösterilmiştir.



Şekil 11. 1. kamara için hesaplanan r/d parametreleri



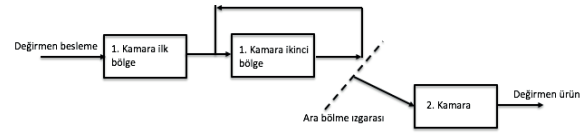
Şekil 12. 2. kamara için hesaplanan r/d parametreleri (Tek tane testi)



Şekil 13. 2. kamara için hesaplanan r/d parametreleri (Hardgrove testi)

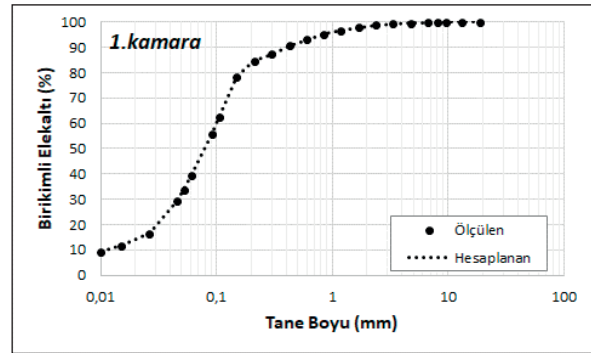
Değirmen ilk kamara için r/d değerleri alt tane boylarına kadar hesaplanabilmiştir. Şekil 12 ve Şekil 13'te değirmen 2. kamarasına ait tek tane ve Hardgrove testlerinden gelen kırılma dağılımlarının kullanılması sonucu hesaplanan r/d grafikleri gösterilmektedir. İki grafik arasındaki temel fark Hardgrove testinden hesaplanan r/d değerlerinin alt boylara inmesi öte yandan tek tane testi ile r/d değerlerinin belirli bir boyuttan altında hesaplanamamasıdır. Çalışmalar sırasında tek tane testlerinde 90 µm boyundan alt boylarda r/d değerlerinin negatif olarak hesaplandığı bulunmuş ve bu nedenle de grafiksel olarak gösterilememiştir. Bu durum, tane boyunun kırılma davranımı üzerine etkisinin tanımlanmamasından kaynaklanmaktadır (Ekşi vd., 2011). Bu çalışmada, 2. kamarada Hardgrove testi ile elde edilen kırılma dağılım fonksiyonunun 2. kamara içindeki kırılmayı temsil ettiği ve tüm boylar için r/d parametresinin hesaplanabildiği kanıtlanmıştır.

Hesaplanan r/d model parametreleri, değirmen simülasyonunda kullanılmıştır. Bu çalışmadaki amaç, hesaplanan kırılma dağılımı fonksiyonlarının model ile olan uyumunu test etmek ve ürün boyut dağılımlarını kıyaslamaktır. Simülasyon çalışmalarında kullanılmış olan yaklaşım Şekil 14'te özetlenmektedir (Benzer vd., 2001). Bu model yapısında ilk kamara ara bölme ızgarası öncesi iki farklı bölgeye ayrılmış, ikinci kamara ise tek bir değirmen olarak ifade edilmiştir. Çalışmanın çıktısı olarak, kamara ürünleri boyut dağılımları tahmin edilmiş ve deneysel verilerle kıyaslanmıştır.

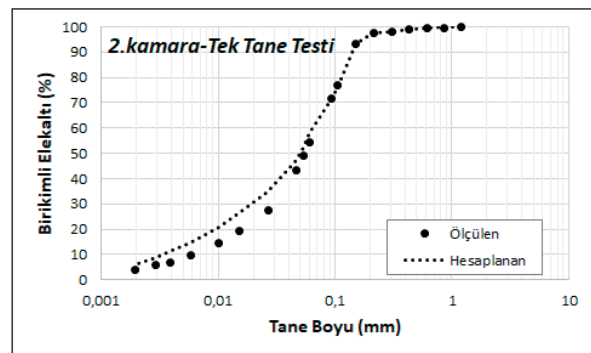


Şekil 14. Kamaralı Bilyalı değirmen model yapısı

Kamaralara ait, simülasyon çalışması neticesinde hesaplanan ürün boyut dağılımları ve ölçülen değerler ile olan karşılaştırmaları Şekil 15, Şekil 16 ve Şekil 17'de gösterilmektedir. Önemle belirtmek gerekir ki, toplamda iki simülasyon çalışması yürütülmüştür. İlk olarak, bütün değirmen modelinde sadece tek tane kırma yöntemi ile elde edilen kırılma dağılım fonksiyonu kullanılmıştır (Şekil 15, Şekil 16). Bir diğer simülasyon çalışmasında ise, ilk kamarada tek tane ikinci kamarada ise Hardgrove değirmeninden hesaplanan kırılma dağılım fonksiyonu test edilmiştir (Şekil 15, Şekil 17).



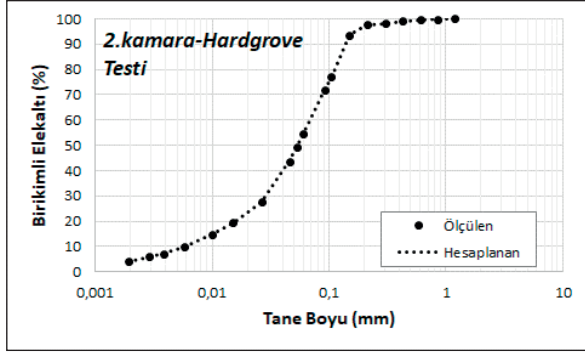
Şekil 15. 1. kamara ürün boyut dağılımı tahmini



Şekil 16. 2. kamara ürün boyut dağılımı tahmini (Tek tane testi)

Şekil 15 ve Şekil 16'da gösterilen boyut dağılımlarından, ilk kamara ürünü tahmininin en

az hata ile gerçekleştiği, 2. kamarada ise ince boyların tahmininde sapmalar olduğu anlaşılmıştır (Şekil 16). Özellikle, 50 µm altı tane boyu dağılımındaki etki incelendiğinde, hesaplanan ürün boyut dağılımının ölçülen değere kıyasla daha ince olduğu tespit edilmiştir. Özetle, tek tane testine tabi tutulan tane boyu fraksiyonlarının iri olması nedeniyle ince tanelerin kırılmasını temsil etmemektedir.



Şekil 17. 2. kamarada ürün boyut dağılımı tahmini (Hardgrove testi)

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, kamaralı bilyalı değirmen modellemesinde farklı kamaralar için farklı karakterizasyon tekniklerinin kullanılmadığı anlaşılmaktadır. Bu çalışma kapsamında, 2 kamaralı bilyalı değirmen için her bir kamaraya ait model yapısı geliştirilirken farklı kırılma dağılımı fonksiyonu belirleme tekniklerinden faydalanılmış ve değirmen model yapısı iyileştirilmiştir. Ayrıca Hardgrove değirmeninden elde edilen kırılma dağılımı fonksiyonu, kamaralı bilyalı değirmen modellemesinde ilk olarak kullanılmaktadır.

Çalışmada değirmenin ilk kamarası için yaygın olarak uygulanan tek tane kırma testi uygulanmıştır. Değirmenin 2. kamarasında ise, tek tane yönteminin yanı sıra, bu kamaraya gelen tanelerin daha ince olması sebebiyle, ince tanelerin kırılma davranımlarının ölçülebileceği bir test olan Hardgrove testi kullanılmış ve her tane boyu fraksiyonu için kırılma dağılımı fonksiyonu hesaplanmıştır. Toplamda iki simülasyon çalışması yürütülmüş olup, ilk çalışma tek tane yöntemi ile tüm değirmen modellemesi üzerine odaklanılırken,

ikinci çalışmada tek tane ilk kamarada, Hardgrove testi ikinci kamarada kullanılmıştır. Elde edilen bulgular, tek tane yöntemi kullanılarak hesaplanan kırılma dağılımı fonksiyonunun ilk kamarada az hata ile ürün boyunu tahmin ettiğini ancak ikinci kamarada ise sapmaların 50 µm boyundan alt boylarda yüksek olduğunu göstermiştir. Diğer bir simülasyon çalışmasının sonuçları incelendiğinde, Hardgrove testinden elde edilen kırılma dağılımı fonksiyonunun minimum hata ile ikinci kamarada ürün dağılımını tahmin ettiği anlaşılmıştır. Sonuç olarak, Hardgrove değirmeninden elde edilen kırılma dağılımı fonksiyonunun bilyalı değirmen model yapısında kullanılabileceği, her iki kamarada için ayrı kırılma dağılımı fonksiyonu hesaplanmasının model tutarlılığı açısından da daha doğru olumlu sonuçlar vereceği anlaşılmıştır.

Elde edilen bulgular doğrultusunda, çalışmanın farklı öğütme koşullarında tekrarlanması ve bu anlamda geliştirilen karakterizasyon metoduna olan güvenilirliğin artırılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Altun, O., 2016. Simulation Aided Flow Sheet Optimization of a Cement Grinding Circuit by Considering the Quality Measurements. Powder Technology, 301, 1242-1251.
- Austin, L. G., Luckie, P. T., Wightman, D., 1975. Steady-state Simulation of a Cement-milling Circuit. Int. J. Miner. Process., 2, 127-150.
- Austin, L. G., Weller K. R., 1982. Simulation and Scale-up of Wet Ball Mills. XIV International Mineral Processing Congress, October 17-23, Toronto, Canada, 8.1-8.24.
- Austin, L. G., Luckie, P. T., Shoji, K., Rogers, R. S. C., Brame, K., 1984. A Simulation Model for an Air-Swept Ball Mill Grinding Coal. Powder Technol., 38, 255-266.
- Banini, G. A., 2000. An Integrated Description of Rock Breakage in Comminution Machines. PhD Thesis, University of Queensland (JKMRC), Australia.
- Barrios, G. K. P., Carvalho, R. M., Tavares, L. M., 2011. Extending Breakage Characterization to Fine Sizes by Impact on Particle Beds. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 120, 37-44.
- Benzer, A. H., Ergun, S. L., Oner, M., Lynch, A. J., 2001. Simulation of Open Circuit Clinker Grinding. Miner. Eng., 14 (7), 701-710.

- Bond, F. C., 1961. *Crushing and Grinding Calculations*. Allis-Chalmers Industrial Press Department.
- Broadbent, S. R., Callcott, T. G., 1956. A Matrix of Processes Involving Particle Assemblies. *Phil. Trans. R. Soc. Lond., Ser., A*, 249, 99-123.
- Dundar, H., Benzer, H., Aydoğan, N. A., Altun, O., Toprak, N. A., Özcan, O., Eksi, D., Sargin, A., 2011. Simulation Assisted Capacity Improvement of Cement Grinding Circuit: Case Study Cement Plant. *Miner. Eng.*, 24, 205–210.
- Eksi, D., Benzer, H., Sargin, A., Genc, O., 2011. A New Method for Determination of Fine Particle Breakage. *Minerals Engineering*, 24, 216-220.
- Epstein, B., 1948. Logarithmico-Normal Distribution in Breakage of Solids. *Industrial and Engineering Chemistry*, 40 (12), 2289-2291.
- Fandrich, R. G., Clout, J. M. F., Bourgeois, F. S., 1998. The CSIRO Hopkinson Bar Facility for Large Diameter Particle Breakage. *Minerals Engineering*, 11 (39), 803-890.
- Gao, M. E., Forssberg, K. S. E., 1990. Simulation of Batch Grinding of Iron Ore. *Trans. Inst. Min. Metall.*, 199, 142-C146.
- Gardner, R. P., Austin L. G., 1962. A Chemical Engineering Treatment of Batch Grinding. In: H. Rumpf and D. Behrens (Editors), *Proceedings, 1st European Symp. Zerkeimern*. Verlag Chemie, Weinheim, 217-247.
- Genç, Ö., 2002. Klinker ve Çimento Katkılarının Kırılma Dağılım Fonksiyonlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği, Türkiye.
- Genc, O., 2015. Optimization of a fully air-swept dry grinding cement raw meal ball mill closed circuit capacity with the aid of simulation. *Miner. Eng.*, 74, 1075-1081.
- Herbst, J.A., Fuerstenau D.W., 1968. The Zero Order Production of Fines in Comminution and its Implications in Simulation. *Trans. AIME.*, 241, 538-549.
- Huang, Y. H., Chang, Y. L., Fleiter, T., 2016. A Critical Analysis of Energy Efficiency Improvement Potentials in Taiwan's Cement Industry. *Energy Policy*, 96, 14-26.
- Jankovic, A., Valery, W., Davis, E., 2004. Cement Grinding Optimisation. *Miner. Eng.*, 17,41–50.
- Kelsall, D. F., Reid K. J., 1965. The Derivation of a Mathematical Model for Breakage in a Small Continuous Wet Ball Mill. *Proc. A.I. Ch. E./I.Chem. E. Joint Meeting*, London, June, Section 4, 14-20.
- Krajcinovic, D., 1996. *Damage Mechanics*. Elsevier, Oxford, UK, 159-166.
- Krogh, S. R., 1978. Determination of Crushing and Grinding Characteristics Based on Testing of Single Particles. *Transactions AIME/SME*, 266: 1957-1962.
- Lynch, A. J., 1977. *Mineral Crushing and Grinding Circuits, Their Simulation, Optimization, Design and Control*. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1-65.
- Madlool, N. A., Saidur, R., Hossain, M. S., Rahim, N. A., 2011. A Critical Review on Energy Use Savings in the Cement Industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 2042-2060.
- Pauw, O. G., Maré M. S., 1988. The Determination of Optimum Impact-Breakage Routes for an Ore. *Powder Technology*, 54, 3-13.
- Shi, F., Kojovic, T., 2007. Validation of A Model for Impact Breakage Incorporating Particle Size Effect. *International Journal of Mineral Processing*, 82, 156-163.
- Schöenert, K., 1972. Role of Fracture Physics in Understanding Comminution Phenomena. *Transactions of Society of Mining Engineers AIME*, 252, March, 21-26.
- Stewart, P. S. B., Restarick, C. J., 1971. A Comparison of Mechanism of Breakage in Full Scale and Laboratory Scale Grinding Mills. *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.*, 239, 81-92.
- Tavares, L. M., King R. P., 1998. Single-particle Fracture Under Impact Loading. *International Journal of Mineral Processing*, 54, 1-28.
- Vogel, L., Peukert, W., 2003. Breakage Behaviour of Different Materials – Construction of a Mastercurve for the Breakage Probability. *Powder Technology*. 129, 101-110.
- Vogel, L., Peukert, W., 2004. Determination of Material Properties Relevant to Grinding by Practicable Lab-scale Milling Tests. *International Journal of Mineral Processing*, 74, 329-338.
- Whiten, W. J., 1974. A Matrix Theory of Comminution Machines. *Chemical Engineering Science*, 29, 588-599.
- Whiten, W. J., 1976. Ball Mill Simulation Using Small Calculators. *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.*, 258, 47-53.
- Xie, W., He, Y., Luo, C., Zhang, X., Li, H., Wang, H., Shi, F., 2015. Energy-Size Reduction of Coals in the Hardgrove Machine. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 35, 51-62.
- Yashima, S., Kanda Y., Sano S., 1987. Relationships Between Particle Size and Fracture Energy or Impact Velocity Required to Fracture as Estimated from Single Particle Crushing. *Powder Technology*, 51, 277-282.



Orijinal Araştırma / Original Research

EFFECT OF MILL FEED SIZE DISTRIBUTION AND GRINDING MEDIA SIZE ON SIZE REDUCTION PERFORMANCE OF AN INDUSTRIAL SCALE VIBRATING BALL MILL (VBM) IN CEMENT CLINKER GRINDING

ÇİMENTO KLİNKERİNİN ÖĞÜTÜLMESİNDE DEĞİRMEN BESLEMESİ BOYUT DAĞILIMININ VE ÖĞÜTÜCÜ ORTAM BOYUTUNUN ENDÜSTRİYEL ÖLÇEKLİ TİTREŞİMLİ BİLYALI DEĞİRMENİN (VBM) BOYUT KÜÇÜLTME PERFORMANSINA ETKİSİ

Ömürden Genç^{a,*}, Ahmet Hakan Benzer^{b,**}

^a Muğla Sıtkı Koçman University, Mining Engineering, Muğla, TURKEY

^b Hacettepe University, Mining Engineering, Ankara, TURKEY

Geliş Tarihi / Received : 10 Mayıs/ May 2019

Kabul Tarihi / Accepted : 31 Temmuz / July 2019

ABSTRACT

Keywords:

Grinding,
Vibrating ball mill,
Mathematical modelling,
Cement clinker.

In this study, open circuit single and two stage industrial scale vibrating ball mill (VBM) grinding performance of raw (uncrushed) cement clinker was investigated using different mill feed size distributions and grinding ball size configurations. The mill was modelled for the test cases using perfect mixing mathematical modelling approach. Different ball size configurations were applied in the grinding tests to estimate the effect of ball size configuration on grinding performance. Proposed coarse ball size configuration (30-20-15mm) was determined to increase the size reduction performance of single stage VBM grinding when coarse mill feed material was fed to the VBM (F50=185µm) as compared to the finer mill feed case (F50=24µm). VBM grinding performance was determined to increase with finer mill feed material (F50=24µm) and application of finer ball size configuration (10-8-6mm) in single stage grinding case as compared to the two stage grinding case.

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Öğütme,
Titreşimli bilyalı değirmen,
Matematiksel modelleme,
Çimento klinkeri.

Bu çalışmada, -fırın çıkışı (kırılmamış) çimento klinkerinin açık devre tek aşamalı ve iki aşamalı endüstriyel ölçekli titreşimli bilyalı değirmen (VBM) öğütme performansı farklı besleme dağılımları ve öğütücü bilya boyu konfigürasyonları kullanılarak incelenmiştir. Değirmen, test koşulları için mükemmel karışım matematiksel modelleme yaklaşımı kullanılarak modellenmiştir. Öğütme testlerinde, bilya boyu konfigürasyonunun öğütme performansı üzerine etkisini tahmin edebilmek için farklı bilya boyu konfigürasyonları uygulanmıştır. Önerilen iri bilya boyu konfigürasyonunun (30-20-15mm) tek aşamalı VBM boyut küçültme performansını, birikimli %50 geçen boyu 185µm olan değirmen beslemesinin beslenmesi koşulunda birikimli %50 geçen boyu 24µm olan değirmen beslemesi koşuluna göre artırdığı belirlenmiştir. VBM öğütme performansının, daha ince değirmen beslemesi (F50=24µm) ve daha ince bilya boyu konfigürasyonu (10-8-6mm) uygulamasıyla iki aşamalı öğütme koşuluna göre tek aşamalı öğütme koşulunda arttığı belirlenmiştir.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: ogenc@mu.edu.tr * <https://orcid.org/0000-0003-3177-1425>

** benzer@hacettepe.edu.tr *<https://orcid.org/0000-0002-5614-5175>

INTRODUCTION

Since the beginning of 20th century the tube mills played critical role in fine cement production. The capability of achieving mass production provided wide application area to the tube mills despite of the fact that, their energy utilisation is very inefficient. Therefore, any better energy performance systems have started to find application opportunities within the industry. Definitely, the compressed bed breakage systems such as roller presses, VRM's or Horomills took their positions in the market. Energy efficiencies of these grinding technologies are proven and well known by the industry as well. But on the other hand, the steep size distribution obtained from high compression systems created a gap in quality assurance. So to overcome these problems fine grinding compared to conventional systems have to be implemented. Otherwise, final grind necessitates fine tuning. Intense energy utilised systems such as VBM's can easily be utilised for this stage. Fine grinding media provides higher media surface area which results with improved quality. Therefore, both energy saving and quality improvement can be achieved in one system to a certain extent.

Vibrating ball mills are known to be applicable in grinding of metals such as aluminum alloys, nickel/ferrochrome alloys, abrasives, coal and coke, aggregates, paint pigments such as barite and ores (copper, iron, gold, chromite ore etc.). They can be operated both in wet and dry grinding mode of open and closed circuit configurations. Fundamental grinding mechanisms in a VBM are attrition with high impact, shear and attrition with short retention time and less overgrinding. Typically, maximum feed size is 5mm in dry grinding. Recorded dimensions of the mills manufactured are; 1120x1780x1350mm and 1680x2790x2130mm. They are low cost, low capacity and easy to install mills (Metso, 2010). A schematical view of an industrial scale vibrating ball mill manufactured by Metso Minerals Company is given in Figure 1.

Cement production capacity of Turkey was recorded as 84,000ton/year in 2018 and ranked in the fourth row in the World. On the other hand,

annual clinker production capacity of Turkey was recorded as 82,000ton/year and ranked in the fifth row in the world (US Geological Survey, 2019). These figures show the importance of this industry in Turkey. Thus, production of cement with lower energy consumption has vital importance in this sector. As grinding is the most energy consuming stage among the cement production stages, any improvement in grinding performance will lower the energy consumption of this stage. In this context, investigation of new ways of grinding systems are being studied in this industry which is crucial in terms of energy savings. VBM grinding could be another way for producing cement.

Clinker is the main raw material in the production of cement and thus, grinding behaviour of clinker was analyzed in different VBM grinding conditions in this study. In this context, it was aimed to demonstrate the effect of mill feed fineness and grinding media size configuration on grinding performance of an industrial scale vibrating ball mill (VBM) operating in open circuit. For this purpose, industrial scale open circuit grinding tests were performed using different mill feed fineness and grinding ball size configurations. Industrial VBM used in the experimental program had a similar design with the Metso VBM and was manufactured in Turkey. Results indicated that, VBM grinding performance could be improved with finer feed material ($F_{50}=24\mu\text{m}$) and application of finer ball size configuration (10-8-6mm) in single stage grinding as compared to the two stage grinding case.

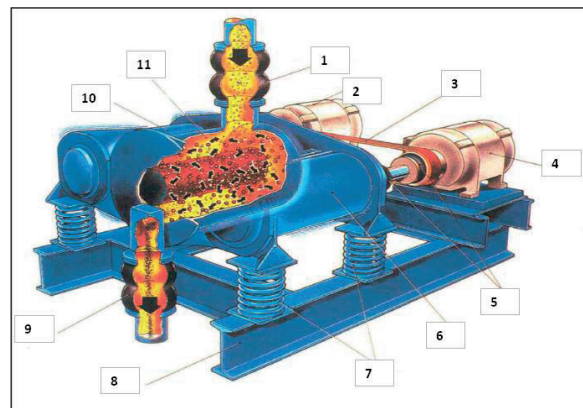


Figure 1. Vibrating ball mill (Metso catalogue, 2010)

VBM parts given in Figure 1 are:

- [1] Flexible feed connector
- [2] Drive motor
- [3] Synchronizing belt
- [4] Drive motor
- [5] Flexible couplings
- [6] Eccentric drive mechanism
- [7] Spring mountains
- [8] Steel mounting frame
- [9] Flexible discharge connector
- [10] Eccentric drive mechanism
- [11] Grinding chamber

1. MATERIALS AND METHODS

1.1. VBM Grinding Tests

Design specifications of the industrial VBM used are tabulated in Table 1. Industrial scale VBM was operated in single and two stage open circuit grinding conditions. Single and two stage industrial scale open circuit grinding tests were conducted on raw clinker samples to test the size reduction performance using different ball size configurations. Applied ball size configurations are given in Table 2. Ball charge weight % compositions were not allowed to be published by the company.

Simplified flowsheets of the processes are given in Figures 2 and 3. Raw clinker was ground by using coarse and fine ball size configurations in both grinding test applications.

Table 1. Design specifications of industrial scale test VBM

Vibration frequency (Hz)	1160
Capacity (t/h)	7
Motor (kW)	75
Internal Diameter (m)	0.78
Internal Length (m)	1.20
Critical speed %	77
Operational ball load %	90

Table 2. Applied ball size configurations in the grinding tests

Grinding test	Ball size configuration	Ball size (mm)
Single stage open circuit	Coarse	30-20-15
	Fine	10-8-6
Two stage open circuit	Coarse (stage-1)	30-20-15
	Fine (stage-2)	15-12.70-9.52



Figure 2. Single stage open circuit grinding

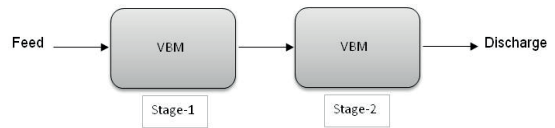


Figure 3. Two stage open circuit grinding

1.2. Determination of Particle Size Distributions

Particle size distributions of the VBM feed and products were determined by dry sieving of +150µm material. Sub-sieve range (-150µm) down to 1.8µm was analyzed using a SYMPATHEC® laser diffractometer in dry mode. Dry sieving and dry laser sizing results were combined to represent the full size distribution from the top size down to 1.8µm.

1.3. Evaluation of Grinding Performance

Size reduction in VBM was modelled by using perfect mixing mathematical model (Whiten, 1972) for the grinding cases to estimate grinding performance.

In the context of the modelling study, specific breakage rate parameters of particles were determined and the resulting functions were presented as a function of particle size. Specific breakage rate parameters which were defined as a ratio of specific breakage rate to normalized discharge rate functions were estimated for each grinding case by implementing perfect mixing mathematical model (Whiten, 1972) using the model fit module of the JKSimMet Mineral Processing Software

V4.32. A number of researchers have used perfect mixing mill approach to model multi-compartment ball mills used in the cement industry (Zhang, 1992; Benzer, 2000; Hashim, 2003; Genç, 2008). Perfect mixing mathematical model is given in Equation 1. (Napier Munn et.al., 2005).

$$f_i + \sum_{j=1}^i a_{ij} p_j \left(\frac{R_j}{D_j}\right) - p_i \left(\frac{R_i}{D_i}\right) - p_i = 0 \quad (1)$$

f_i and p_i are the mass flowrates (t/h) of size fraction i in the mill feed and discharge respectively, a_{ij} is the breakage distribution function (in the form of single column step triangular matrix), R_i is the specific breakage rate of size fraction i (tonnes broken per hour per tonne in the mill, h^{-1}), D_i is the specific discharge rate of size fraction (i) (tonnes discharged per hour per tonne in the mill, h^{-1}). f_i and p_i can be directly measured in industrial scale or experimental grinding cases whereas a_{ij} can be determined experimentally or theoretically to reflect material breakage characteristic on breakage rate parameter (R_i/D_i). It is usually difficult to measure mill load sensitively which is required in determining the discharge rate through the mill. Thus, the breakage rate is assumed to be characterized by a ratio of breakage rate to discharge rate (R_i/D_i) where the discharge rate effect is reflected on the combined parameter value. Discharge rate effect is usually normalized according to the mill volume and volumetric feed rate (Q) to the term D_i^* as given in Equation 2 in the estimation of (R_i/D_i) combined breakage rate parameter (Napier Munn et.al., 2005).

$$D_i^* = \frac{D_i}{4Q/D^2L} \quad (2)$$

Where, D and L are the diameter and the length of the mill respectively. In this study, VBM was considered as a perfectly mixed single tank and grinding performance was evaluated through particle size versus R/D^* breakage rate parameter variation where the discharge rate effect was normalized. The R/D^* breakage rate parameters were estimated from perfect mixing model for each size in the mill product in the model fit module

of JKSimMet Simulator. Standard breakage distribution function (a_{ij}) proposed by Broadbent and Callcott (1956) was used in the estimation of breakage rate parameter. Broadbent-Callcott function assumes that, the distribution obtained after the breakage of a particle relative to the initial particle size is independent of the initial size of the particle. The breakage distribution function was calculated from Equation 3.

$$A_{x,y} = \frac{(1 - e^{-x/y})}{(1 - e^{-1})} \quad (3)$$

$A(x,y)$ represents the proportion of particles after breakage in Equation 1.3. The function $A(x,y)$ represents the proportion of particles initially of size y which appear in size fractions smaller than x after breakage. Broadbent-Callcott breakage function defined in the simulator which is used in the breakage rate parameter estimation is given in Figure 4.

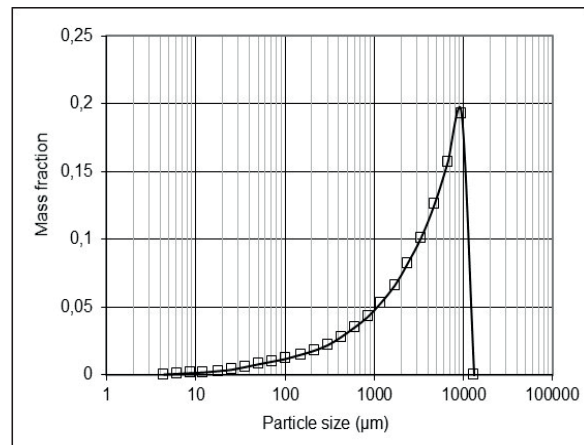


Figure 4. Broadbent-Callcott breakage function

2. RESULTS AND DISCUSSIONS

Particle size distributions in single and two stage grinding processes are given in Figures 5 and 6 respectively. Grinding time was kept constant in each grinding test. Coarser clinker feed was fed to the two stage grinding as compared to the single stage grinding application in order to determine the grinding performance of the coarse ball size configuration. Size reduction performance was determined on the basis of the 50% cumulative

passing particle size. In this context, 50% cumulative passing particle sizes of VBM feed denoted by F_{50} and VBM discharge denoted by P_{50} were determined from the particle size distributions. Size reduction ratio for the grinding cases were determined. Determined values with the size reduction ratios are tabulated in Table 3. Size reduction ratio was determined to be higher in two stage grinding case as compared to single stage grinding case which indicated that, mill feed size distribution used in two stage grinding case was more convenient to 30-20-15mm ball size configuration in VBM grinding.

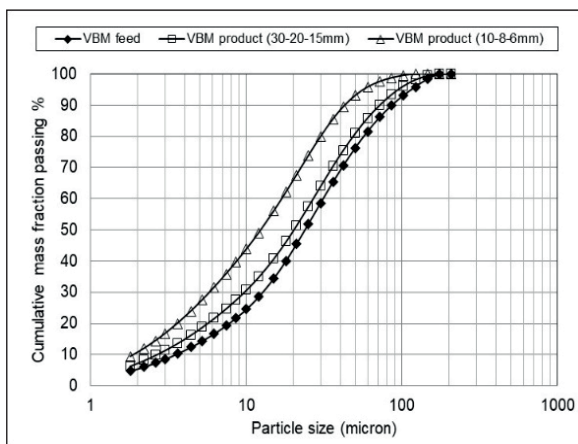


Figure 5. VBM particle size distributions in single stage open circuit grinding case

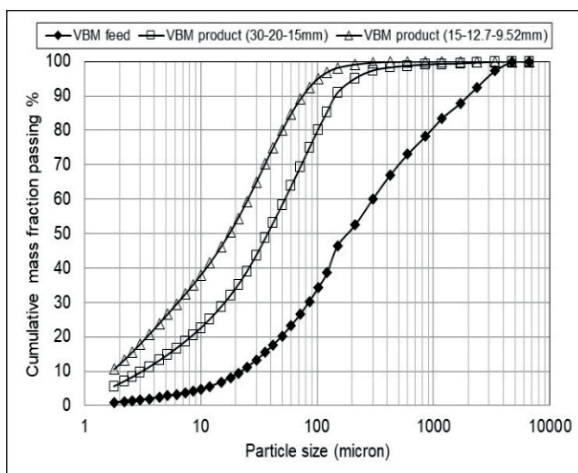


Figure 6. VBM particle size distributions in two stage open circuit grinding case

Table 3. Size reduction performance when 30-20-15mm ball size configuration was applied under different mill feed particle size distributions

Application	F_{50} (μm)	P_{50} (μm)	Size reduction ratio= F_{50}/P_{50}
Single stage grinding case-1	24	20	1.2
Single stage grinding case-2	185	38	4.9

Size reduction performance of VBM was determined to increase with coarser mill feed ($F_{50}=185 \mu\text{m}$) material and application of coarser ball size configuration of 30-20-15 mm in single stage open circuit. Size reduction ratio was found to decrease as the VBM feed got finer thus grinding performance was decreased. Size reduction performance was increased in single stage grinding case-2 which indicated that coarser mill feed particle size distribution was more suitable for the applied ball size distribution.

VBM product obtained from the grinding of mill feed of 50% passing size of $185 \mu\text{m}$ was ground with 15-12.7-9.52 mm ball configuration. 50% passing size of VBM product was determined as $17 \mu\text{m}$. On the otherhand, VBM product obtained from the grinding of mill feed of 50% passing size of $24 \mu\text{m}$ was ground with 10-8-6 mm ball configuration. VBM feed and obtained VBM product fineness values on the basis of 50% passing size are given in Table 4. Higher size reduction performance was obtained in coarser grinding case.

Table 4. Size reduction performance under different mill feed particle size distributions

Application	F_{50} (μm)	P_{50} (μm)	* F_{50}/P_{50}
15-12.7-9.52mm	38	17	2.2
10-8-6mm	20	12	1.7

*Size reduction ratio= F_{50}/P_{50}

Specific breakage rate to normalised discharge rate functions for the grinding cases were determined using the model fit module of the JKSimmet simulation software. Estimated perfect mixing model breakage rate parameters are

tabulated in Tables 5 and 6 for the test conditions. Model fitted breakage rate parameters (R/D^*) as a function of mill internal particle size in single and two stage grinding of raw clinker are given in Figures 7, 8 and 9. Variations of specific breakage rate parameters were used to estimate the grinding performance of the mill at different operational conditions.

Table 5. Perfect mixing model breakage rate parameters for single stage open circuit grinding

Particle size (mm)	30-20-15mm ball configuration	10-8-6mm ball configuration
	$\ln(R/D^*)$	$\ln(R/D^*)$
0.0026	-2.98	-3.77
0.018	3.31	4.06
0.050	3.08	5.22
0.102	4.34	7.19

Table 6. Perfect mixing model breakage rate parameters for two stage open circuit grinding

30-20-15mm ball configuration		15-12.7-9.52mm ball configuration	
Particle size (mm)	$\ln(R/D^*)$	Particle size (mm)	$\ln(R/D^*)$
0.0086	1.59	0.0026	0.38
0.03	3.33	0.018	3.66
0.15	5.64	0.05	4.48
0.85	10.73	0.102	5.83

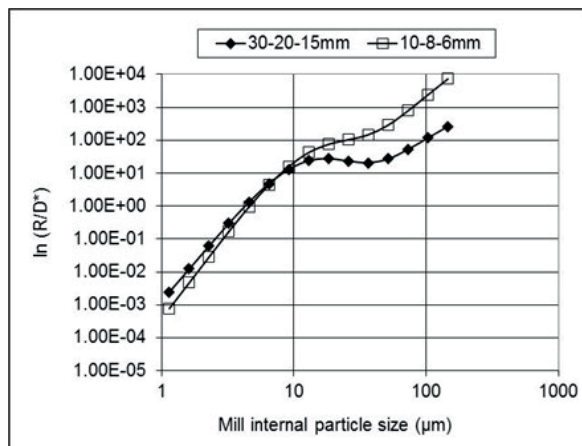


Figure 7. Specific breakage rate parameter in industrial scale single stage open circuit grinding case at different grinding media applications

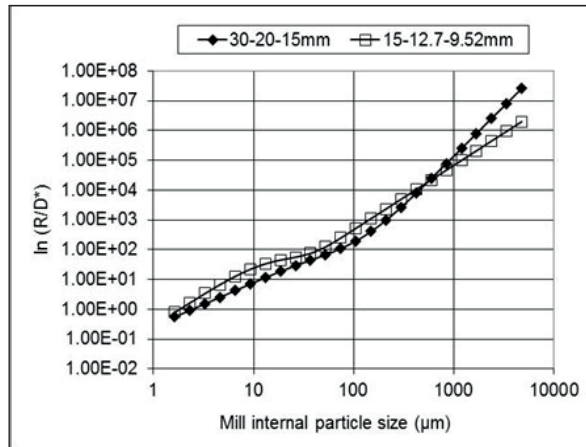


Figure 8. Specific breakage rate parameter in industrial scale two stage open circuit grinding case at different grinding media applications

Application of fine ball size configuration of 10-8-6mm resulted in an increase in the breakage rate parameter of particles coarser than $9\mu\text{m}$ whereas the parameter value did not change significantly below this size which is the ultrafine particle size range (Figure 7). Due to the fineness of the VBM feed ($F_{50}=24\mu\text{m}$), particles were possibly agglomerated and thus, grinding performance was decreased slightly in the ultrafine size range when finer ball size configuration was applied. Applied coarse ball size configuration (30-20-15 mm) was found to be not suitable for the test VBM feed size distribution ($F_{50}=24\mu\text{m}$) for single stage open circuit grinding case. Grinding performance was decreased in the application of coarse ball size configuration. However, proposed finer ball size configuration of 10-8-6 mm was determined to be more convenient configuration for grinding of raw clinker for the defined feed size distribution ($F_{50}=24\mu\text{m}$) if the slight decrease in the ultrafine particle size range due to the possible particle agglomeration was neglected.

Two VBMs were operated in series in open circuit. Coarser feed was fed to the VBM with the coarse ball size configuration of 30-20-15 mm in the first stage of two stage grinding case. First stage represented the coarse grinding stage. Second stage was the fine grinding stage and VBM discharge from the first stage was the feed of the second stage. Due to the finer VBM feed size distribution, finer ball size configuration

(15-12.7-9.52 mm) was applied in the second stage. Grinding test was conducted for the same grinding time with that of the first stage. It was found that, applied coarse ball size configuration (30-20-15 mm) increased the breakage rate parameters of particles coarser than 593µm and thus grinding performance. Applied moderate ball size configuration of 15-12.7-9.52 mm was found to be not effective on grinding performance of particles coarser than 593 µm but effective on the grinding performance of particles finer than 593 µm (Figure 9) in two stage open circuit grinding of raw clinker under fine feed condition ($F_{50}=37 \mu\text{m}$).

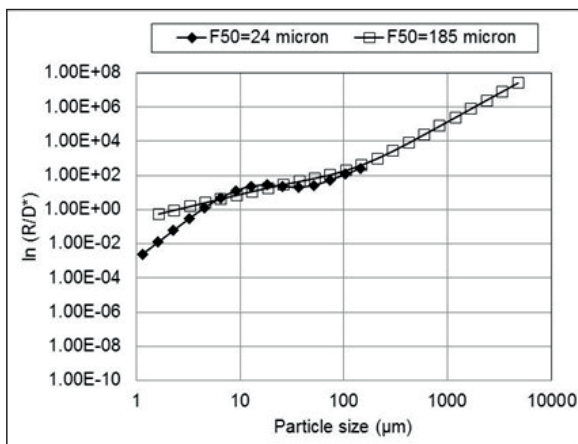


Figure 9. Effect of mill feed particle size distribution on breakage rate parameter when 30-20-15 mm ball size configuration was applied in single stage grinding

Mill product particle size distributions for the single and two stage grinding cases are compared in Figure 10. Particle size distribution was determined to be finer below 25 µm in two stage grinding as compared to single stage product obtained with ball size configuration of 30-20-15mm. Increase in mill product fineness indicated a higher grinding performance in two stage grinding as the two stage grinding feed size distribution is much coarser ($F_{50}=185 \mu\text{m}$) as compared to that of single stage ($F_{50}=24 \mu\text{m}$). Application of two stage open circuit grinding with coarser feed material and different ball size configuration application could not achieve the mill product fineness obtained with finer feed and finer ball size configuration (10-8-6 mm) in single stage grinding. VBM grinding performance was determined to increase with finer feed

material ($F_{50}=24 \mu\text{m}$) and application of finer ball size configuration (10-8-6 mm) in single stage grinding.

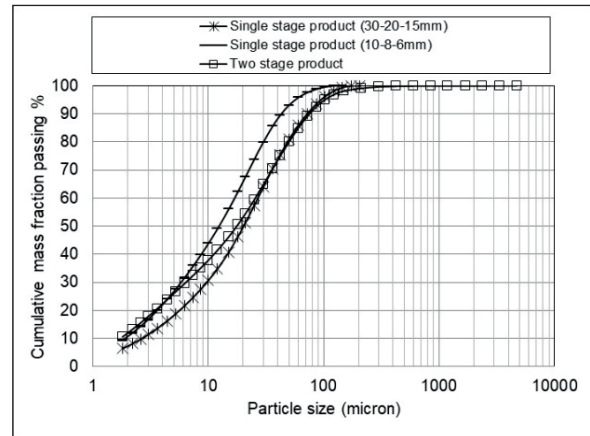


Figure 10. VBM product particle size distributions for single and two stage grinding cases

CONCLUSIONS

Raw cement clinker grinding performance of an industrial scale VBM was investigated using different feed size distributions and grinding ball size configurations when the mill was operated in single and two stage open circuit grinding cases.

Ball size configuration of 10-8-6 mm was determined to increase the breakage rate parameter under the fine mill feed condition ($F_{50}=24 \mu\text{m}$). Applied coarser ball size configuration 30-20-15 mm was found to be effective on the grinding performance of particles coarser than 593µm when coarser material was fed to the VBM ($F_{50}=185 \mu\text{m}$). Ball size configuration of 10-8-6mm was found to be more suitable for fine feeds ($F_{50}=24 \mu\text{m}$) whereas ball size configuration of 30-20-15mm was found to increase the grinding performance of coarser mill feeds ($F_{50}=185 \mu\text{m}$). Test results demonstrated that, VBM grinding performance increases with finer feed material ($F_{50}=24 \mu\text{m}$) and application of finer ball size configuration (10-8-6 mm) in single stage grinding as compared to the two stage grinding case in cement raw clinker grinding.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors would like to gratefully acknowledge the Cement Grinding Plant staff for providing access

to the plant and their valuable support during the grinding tests.

REFERENCES

Benzer, A. H., 2000. Mathematical Modelling of Clinker Grinding Process. PhD Thesis. Hacettepe University, Mining Engineering Department, Turkey (In Turkish).

Broadbent, S. R., Callcott, T. G., 1956. A Matrix of Processes Involving Particle Assemblies, Phil. Trans. Roy. Soc. London Ser. A, 249, 99–123.

Genç, Ö., 2008. An Investigation on the Effect of Design and Operational Parameters on Grinding Performance of Multi-Compartment Ball Mills Used in the Cement Industry. PhD Thesis. Hacettepe University, Mining Engineering Department, Turkey (In English).

Hashim, S., 2003. Mathematical Modelling the Two-Compartment Mill and Classification. PhD

Thesis. Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre, The University of Queensland, Australia.

Napier Munn, T. J., Morrell, S., Morrison, R. D., Kojovic, T., 2005. Mineral Comminution Circuits Their Operation and Optimization. JKMRRC Monograph Series in Mining and Mineral Processing, No.2, The University of Queensland, Brisbane, Australia.

U.S. Geological Survey, 2019. Mineral Commodity Summaries February, 2019.

Vibrating Ball Mills, Metso Minerals Catalogue, <http://www.metso.com>, (accessed 10 May 2010).

Whiten, W. J., 1972. Simulation and Model Building For Mineral Processing. PhD Thesis. The University of Queensland, Australia.

Zhang, Y. M., 1992. Simulation of Comminution and Classification in Cement Manufacture. PhD Thesis. South University B.E. (Central-South University of Technology), China.



Orijinal Araştırma / Original Research

İKİ KADEMELİ LIÇ İŞLEMİ İLE ATIK ALKALİ PİL TOZUNDAN ÇİNKO VE MANGAN KAZANILMASI

RECOVERY OF ZINC AND MANGANESE FROM WASTE ALKALINE BATTERY POWDER BY TWO-STAGE LEACHING PROCESS

Gülstan Deniz Turhan Özdemir^{a,*}, Nizamettin Demirkıran^{a,**}

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

Geliş Tarihi / Received : 04 Nisan / April 2019
Kabul Tarihi / Accepted : 10 Temmuz / July 2019

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Atık pil,
 Çinko,
 Mangan,
 İki kademeli liç.

Bu çalışmada, atık alkali pil tozlarındaki çinko ve manganın seçimli çözünürlüğü iki kademeli liç yönteminin uygulanmasıyla incelenmiştir. Birinci liç kademesinde, pil tozundaki çinko sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak çözündürülmüştür. Mangan içeren katı kalıntı filtrasyonla çözeltilen ayrıldıktan sonra ikinci liç kademesinde kullanılmıştır. İkinci liç işleminde melas içeren sülfürik asit çözeltileri liç ajanı olarak kullanılmıştır. Her bir liç basamağında çözelti derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranının çinko ve mangan çözünmesine olan etkileri araştırılmıştır. Elde edilen bulgular deney parametrelerinin çinko ve mangan çözünmesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Her iki metal için de çözünme veriminin çözücü derişimi, sıcaklık ve karıştırma hızının artmasıyla, katı/sıvı oranının ise azalmasıyla arttığı gözlenmiştir. Sodyum hidroksit derişiminin 1.5 mol/L, reaksiyon sıcaklığının 40 °C, katı/sıvı oranının 2/500 g/mL, karıştırma hızının 500 dev/dk ve reaksiyon süresinin 120 dk olduğu deney şartlarında atık pil tozundaki çinkonun %77'sinin çözündüğü belirlenmiştir. Sülfürik asit derişimi, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon süresi sırasıyla 1 mol/L, 50 °C, 2/500 g/mL, 500 dev/dk ve 120 dk iken liç kalıntısındaki manganın %85'inin çözündüğü bulunmuştur.

ABSTRACT

Keywords:

Waste battery,
 Zinc,
 Manganese,
 Two-stage leaching.

In this work, the selective dissolution of zinc and manganese in the waste alkaline battery powders was investigated by applying two-stage leaching method. In the first-stage of leaching, zinc in the battery powder was dissolved using NaOH solutions. The solid residue containing manganese was separated from the solution by filtration and used in the second leaching step. Sulfuric acid solutions containing molasses was used as leaching agent in the second-stage leaching treatment. In each leaching step, the effects of solution concentration, temperature, stirring speed and solid to liquid ratio on the dissolution of zinc and manganese were examined. The findings obtained showed that the experimental parameters had a significant effect on the dissolution of zinc and manganese. It was observed that the dissolution efficiency for both metal increased with an increase in the solution concentration, temperature and stirring speed, and with a decrease in the solid to liquid ratio. At the experimental conditions of a sodium hydroxide concentration of 1.5 mol/L, a reaction temperature of 40 °C, a solid to liquid ratio of 2/500 g/mL, a stirring speed of 500 rpm, and a reaction time of 120 min., it was determined that 77% of zinc in waste battery powder was dissolved. While concentration of sulfuric acid, temperature, solid to liquid ratio, stirring speed, and reaction time were 1.5 mol/L, 50 °C, 2/500 g/mL, 500 rpm, and 120 min. respectively, it was found that 85% of manganese in the leach residue was dissolved.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: gulstan.turhan@inonu.edu.tr * <https://orcid.org/0000-0003-4749-1989>

**nizamettin.demirkiran@inonu.edu.tr * <https://orcid.org/0000-0001-9021-2477>

GİRİŞ

Metal içeren cevher, konsantre veya ikincil bir kaynağın hidrometalurjik yöntemle işlenerek metal ve bileşiklerinin üretiminde, çoğu zaman sülfürik asit gibi kuvvetli asidik bir çözücü kullanılarak liç işlemi gerçekleştirilir. Bununla birlikte amonyum klorür, amonyum sülfat ve amonyum karbonat gibi hafif asidik karaktere sahip çeşitli tuzlar ile amonyak ve sodyum hidroksit gibi bazik özelliğe sahip farklı maddeler de liç işleminde çözücü olarak kullanılmaktadır. Liç işlemi sonucunda kullanılan çözücüye bağlı olarak istenen metalin yanı sıra kaynağın bünyesinde bulunan diğer metaller de az veya çok çözünerek çözelti ortamına geçebilmektedir. Dolayısıyla liç işlemi sonunda genellikle hedef metalle birlikte, safsızlık oluşturan diğer metal türleri de içeren bir çözelti elde edilir. Böyle bir çözüldüden istenen metal değeri kazanmak veya istenmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla iyon değişimi, adsorpsiyon, sıvı sıvı ekstraksiyonu, sementasyon ve çöktürme gibi ayırma işlemlerinin uygulanması gerekir (Gupta ve Murkherjee, 1990; Venkatachalam, 1998; Rosenqvist, 2004). Ancak bu işlemler her zaman etkili bir biçimde uygulanamayabilir veya birkaç işlemi art arda uygulamak gerekebilir. Bu işlemlerin her biri bir maliyete sahip olduğundan toplam prosesin ekonomisi bundan olumsuz yönde etkilenebilir. Bu durumda değerlendirmeye alınan metal kaynağındaki istenen metali kazanmak maliyetli olabilir. Liç işlemi sonunda istenen metal bakımından zengin bir çözelti elde etmek üzere çeşitli ayırma işlemlerine başvurmak yerine veya bu işlemlerin sayısını azaltmak amacıyla seçimli bir liç işleminin uygulanması ile söz konusu metal değeri yüksek oranda içeren bir çözelti elde etmek mümkün olabilir (Gupta ve Murkherjee, 1990). Bununla birlikte metal kaynağındaki birden fazla metal tür kazanılmak istendiğinde seçimli çözülmeye ilave olarak birden fazla liç işlemi gerçekleştirmek suretiyle hedeflenen metaller bakımından zengin çözüldüler elde etmek de söz konusu olabilir.

Çinko ve mangan; endüstrinin en çok faydalandığı demir dışı metaller arasında yer almaktadır. Çinko başlıca boya, kozmetik, gıda, otomobil, deterjan, kuru pil üretimi, tekstil ve deri sektörleri ile metal kaplama gibi alanlarda kullanılmaktadır. Mangan ise demir çelik sektöründe, ferro manganez üretiminde,

alüminyum alaşımlarında, gübre, cam, boya, kuru pil ve seramik üretimi ile petrokimya ve elektronik sektöründe kullanım alanı bulmaktadır. Çinko üretiminde temel hammadde kaynağı sfalerit gibi sülfürlü çinko cevherleri olmakla birlikte, smitsonit gibi oksitli cevherlerden de çinko ve bileşiklerinin üretiminde hammadde olarak yararlanılmaktadır. Mangan için temel hammadde kaynağı ise piroluzittir. Bunların yanı sıra hammadde kaynaklarının azalması ve çevre korumaya yönelik duyarlılığın artması gibi başlıca ekonomik ve çevresel sebeplerden ötürü günümüzde çinko ve mangan içeren çeşitli atıklar da sözü edilen metaller için ikincil hammadde kaynakları olarak değerlendirilmektedir (Rabah ve El-Sayed, 1995; Jha vd., 2001; Seyed Ghasemi ve Azizi, 2017; Xionga vd., 2018; Yamaguchi vd., 2018).

Alkali çinko mangan dioksit ve çinko karbon pillerin üretiminde metalik çinko ve mangan dioksit sırasıyla anot ve katot olarak kullanıldıkları için bitmiş bir pil tozu önemli miktarda çinko ve mangan bileşiklerini içerir. Bu sebeple atık piller çinko ve mangan için önemli bir ikincil hammadde kaynağı olarak düşünülebilirler. Atık pillerin hidrometalurjik yöntemle işlenerek sözü edilen metallerin ekonomik değere sahip bileşikleri halinde geri kazanılması ile gerek atık pillerin çevresel etkilerini azaltma bakımından gerekse metallerin doğal kaynaklarını koruma bakımından, son yılların önemli bir araştırma konusunu oluşturmaktadır (Bernardes vd., 2004; Veloso vd., 2005; El Nadi vd., 2007). Literatürde, bitmiş alkali çinko mangan dioksit ve çinko karbon pillerin hidrometalurjik yöntem uygulanarak değerlendirilmesine yönelik bazı çalışmalar mevcuttur. Bu atıkların hidrometalurjik metotla değerlendirilmesinde sülfürik asit, amonyak, sodyum hidroksit ve organik asitler çözücü olarak kullanılmıştır (De Souza vd., 2001; El Hazek vd., 2006; Shin vd., 2009; Sayılğan vd., 2009; Sayılğan vd., 2010; Senanayake vd., 2010; Gega ve Walkowiak, 2011; Buzatu vd., 2014; Shalchian vd., 2015; Demirkıran ve Özdemir, 2019).

Hidrometalurjik yöntem vasıtasıyla atık pil tozlarından çinko ve mangan kazanmak için kuvvetli asitler çözücü olarak kullanıldığı zaman bu metaller birlikte çözünür ve sonuçta çinko ile mangan iyonlarını bir arada içeren bir çözelti elde edilir. Bu iyonları bileşikleri halinde kazanmak için öncelikle bunları birbirinden ayırmak gerekir. Bunun

için yukarıda da ifade edildiği gibi sıvı sıvı ekstraksiyonu, çöktürme, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi yöntemlerin uygulanması gerekir. Ancak elde edilecek çözeltiler ve uygulanacak yöntemle ilgili olarak etkili bir ayırma sağlanamaması durumunda kazanılacak ürünler de yeteri kadar saf olmayabilir. Bu durumda çinko ve mangan iyonlarını bir arada içermeyen çözeltiler elde etmek üzere seçimli liç işleminin uygulanması bir çözüm sunabilir. Atık çinko karbon ve alkali çinko mangan dioksit pil tozlarında esas bileşenler çinko ve mangandır. Bilindiği gibi çinko amfoter özelliğe sahiptir ve bazik bir madde karşısında asit olarak davranır. Çinkonun bu özelliği atık pil tozlarının hidrometalurjik yöntemle değerlendirilmesinde önemli bir avantaj sağlayabilir. Atık pil tozu ilk olarak bazik karaktere sahip bir çözücü ile muamele edilerek çinko seçimli olarak çözündürülür ve mangan liç kalıntısında kalır. Böylece mangan iyonlarının karışmadığı ve çinko iyonları bakımından zengin bir çözelti elde edilebilir. Daha sonra ortaya çıkan ve yüksek miktarda mangan içeren katı kalıntı asidik bir çözücüde ikinci bir liç işlemine tabi tutularak mangan iyonları bakımından zengin olan ikinci bir çözelti elde edilebilir. Sonuçta çinko ve mangan iyonlarını birlikte içermeyen iki farklı çözelti elde edilmiş olur. Bu çözeltilerden çinko ve mangan iyonlarını yüksek saflıkta bileşikler halinde kazanmak mümkün olabilir.

Bu çalışmada atık alkali pillerdeki çinko ve mangan oksitlerin iki kademeli liç işleminin uygulanmasıyla çözünürlükleri incelenmiştir. Birinci liç işleminde pil tozundaki çinko oksit, sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak çözündürülmüştür. Bu işlemde elde edilen katı kalıntı ikinci liç işleminde kullanılmıştır. İkinci liç işleminde kalıntıdaki mangan oksitler melas içeren sülfürik asit çözeltilerinde çözündürülmüştür. Hem çinko oksidin hem de mangan oksitlerin çözünürlüğü üzerine çözücü değişimi, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır.

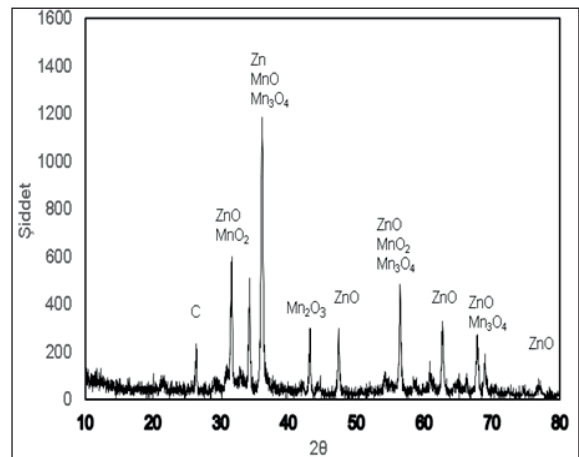
1. MALZEME VE YÖNTEM

Toplanan bitmiş alkali piller manuel olarak parçalanarak pilin yapısında bulunan metal, kâğıt ve plastik gibi kısımlar ayrıldıktan sonra, mangan ve çinko içeren kısımlar birleştirilmek suretiyle deneylerde kullanılacak olan atık pil tozu hazır-

lanmıştır. Pil tozu oda sıcaklığında kurutulduktan sonra öğütülmüş ve farklı tane boyutlarına sahip pil tozu örnekleri elde etmek için elenmiştir. Çalışmada kullanılan pil tozunun yapısal analizi Rigaku RadB-DMAX II model X-ray difraktometresi ile yapılmış ve Şekil 1'de gösterilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi atık pil tozu başlıca ZnO, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ ile karbon içermektedir. Pil tozunun kimyasal analizi Spectro Xcpus XRF spektrometre ile yapılmış ve %44,9 MnO, %31,8 ZnO, %7,34 K₂O, %0,46 Fe₂O₃ ve %14 C içerdiği tespit edilmiştir. Pil tozunun nem içeriği 105 °C'de etüvde kurutma sonucunda %1,5 olarak belirlenmiştir.

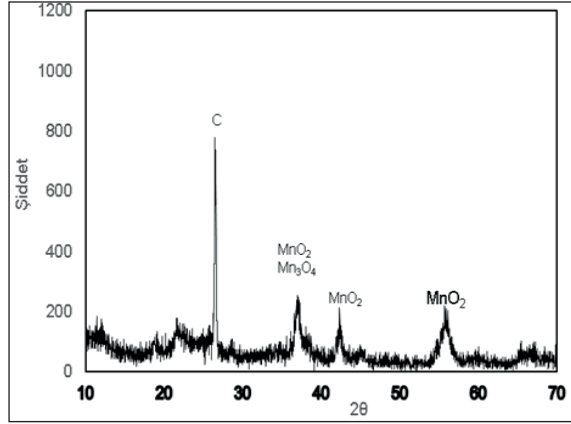
Pil tozundaki mangan ve çinkonun katı fazdan çözelti ortamına aktarılması amacıyla liç işlemleri 1 L hacme sahip ceketli bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın sabit tutulması için sirkülatörlü bir su banyosu kullanılmış, reaktör içeriğini karıştırmak için mekanik karıştırıcıdan yararlanılmış ve buharlaşma sebebiyle çözelti kaybını önlemek için bir geri soğutucudan faydalanılmıştır.

Liç işlemi sonunda çinko ve mangan iyonlarının aynı çözelti içinde bir arada bulunmamasını sağlamak amacıyla atık pil tozunun çözündürülmesi iki kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci kademede pil tozundaki çinko oksit, sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak çözündürülmüştür. Liç sonrası filtrasyon işlemi ile katı kalıntı çözeltilerden ayrılmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Liç kalıntısının yapısal analizi ve kimyasal analizi sırasıyla yukarıda sözü edilen X-ray difraktometresi ve XRF spektrometre ile yapılmıştır.



Şekil 1. Atık alkali pil tozunun XRD grafiği

Birinci liç işleminden sonra elde edilen kalıntıya ait XRD analiz sonucu Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Çinko oksidin çözünmesinden sonra elde edilen liç kalıntısının XRD grafiği

Şekil 2'de çinko oksit piki gözlenmemekte ve bazik ortamda çinko oksidin çözündüğü buna karşın mangan oksitlerin çözünmediği anlaşılmaktadır. Şekil 2'deki pikler liç kalıntısının mangan oksitlerden ve karbondan ibaret olduğunu göstermektedir. Pil tozunun bazik liç kalıntısının kimyasal analizi sonucunda kalıntının %78,2 MnO, %1,1 ZnO, %0,70 Fe₂O₃ ve %19 C içerdiği belirlenmiştir. Kalıntı tozun nem içeriği 105 °C'de etüvde kurutma sonucunda %1,0 olarak tespit edilmiştir. İkinci kademe liç işlemi mangan oksitleri içeren pil tozu indirgen madde olarak kullanılan melas varlığında sülfürik asit çözeltilerinde çözündürülmüştür. Her iki liç kademesinde de bilinen derişimde çözücünün 500 mL'si cam reaktöre konulduktan sonra sıcaklık değerinin çalışılacak değere ulaşması için beklenmiş ve yine çalışılacak olan katı/sıvı oranına uygun miktarda katı çözeltiliye ilave edilerek belirli bir karıştırma hızında liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deney süresi sonunda çözeltilerden örnekler alınarak katıdan çözeltiliye geçmiş olan çinko ve mangan miktarları kompleksometrik titrasyonla belirlenmiştir (Gülensoy, 1984). Çözünmüş olan çinko ve mangan miktarları yüzde çözünme değeri olarak Eşitlik 1 ve 2'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Çözünen Zn} = \frac{\text{Çözeltilideki çinko kütlesi}}{\text{Katıdaki çinko kütlesi}} \times 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ Çözünen Mn} = \frac{\text{Çözeltilideki mangan kütlesi}}{\text{Katıdaki mangan kütlesi}} \times 100 \quad (2)$$

Birbirinden bağımsız olarak gerçekleştirilen iki liç kademesinde de çözücü derişimi, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranının çinko ve manganın çözünmesine olan etkileri araştırılmıştır. Çinko ve mangan çözünürlüğünün incelendiği deneylerde kullanılan parametreler ve bu parametrelerin değerleri sırasıyla Çizelge 1 ve 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. Çinko çözünme deneylerindeki deney parametreleri ve değerleri

Parametre	Parametre değeri
Sodyum hidroksit derişimi, mol/L	0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5
Sıcaklık, °C	25, 30, 40, 50, 60
Katı/sıvı oranı, g/mL	0,5/500, 1/500, 2/500, 4/500, 6/500, 8/500, 10/500
Karıştırma hızı, dev/dk	200, 300, 400, 500, 600

Çizelge 2. Mangan çözünme deneylerindeki deney parametreleri ve değerleri

Parametre	Parametre değeri
Sülfürik asit derişimi, mol/L	0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5
Sıcaklık, °C	25, 30, 40, 50, 60, 70
Katı/sıvı oranı, g/mL	0,5/500, 1/500, 2/500, 4/500, 6/500, 8/500, 10/500
Karıştırma hızı, dev/dk	200, 300, 400, 500, 600

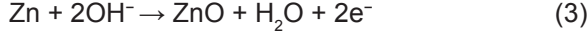
Hem çinko oksidin hem de mangan oksitlerin çözünürlüğünün incelendiği deneylerde -50+70 mesh tane boyutuna sahip örnekler kullanılmıştır. Mangan çözünürlüğünün incelendiği deneylerde indirgen madde olarak kullanılan melasın miktarı ön denemeler sonucunda belirlenmiş ve 2 g olarak alınmıştır.

2. BULGULAR VE TARTIŞMA

2.1. Çözünme Reaksiyonları

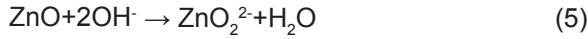
Alkali bir pilde metalik toz çinko elektrolit olarak kullanılan potasyum hidroksit ile birlikte pasta halinde bulunup anodu, mangan dioksit ise karbon ile birlikte katodu oluşturur. Pil kullanıldıkça Eşitlik 3'e göre Zn yükseltgenerek ZnO oluşurken,

Eşitlik 4'ye göre ise MnO_2 indirgenerek Mn_2O_3 oluşmaktadır (Gega ve Walkowiak, 2011).



Böylece bitmiş bir alkali pil tozunda başlıca ZnO , MnO_2 ve Mn_2O_3 gibi türler bulunabilir. Bu çalışmada kullanılan pil tozunda bulunan çeşitli kimyasal türler Şekil 1'de verilmiştir.

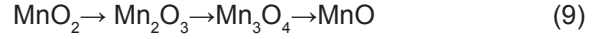
Çinkonun amfoter özelliğinden dolayı pil tozundaki ZnO hem asidik çözeltilerde hem de bazik çözeltilerde çözünebilirken mangan oksitler bazik ortamda çözünmez ve asidik ortamda ise sınırlı miktarda çözünebilir. Böylece birinci liç kademesinde pil tozundaki ZnO sodyum hidroksit çözeltisinde Eşitlik 5'teki reaksiyona göre (Demirkıran ve Özdemir, 2019) çinkat iyonu halinde çözünerek çözeltiye geçerken mangan oksitler çözünmeden liç kalıntısında kalır.



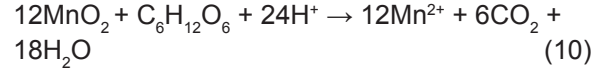
Liç kalıntısı çözeltiden ayrıldıktan sonra elde edilen katı yüksek miktarda mangan oksitler içerir. Bu katı kalıntı sülfürik asit çözeltisinde ikinci bir liç işlemine tabi tutularak mangan oksitler Eşitlik 6-8'de verilmiş olan reaksiyonlara göre (Sadeghi vd., 2017) çözünür ve mangan iyonları içeren bir çözelti elde edilir.



Ancak Eşitlik 6-8'de görülen MnO_2 , Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 gibi mangan oksitlerin asidik ortamdaki çözünürlükleri sınırlıdır. Buna karşılık mangan (II) oksidin (MnO) çözünürlüğü ise sözü edilen mangan oksitlere göre daha yüksektir. Bu sebeple manganın yüksek çözünme değerlerine ulaşmak için ikinci liç işlemi indirgen bir madde olan melas varlığında gerçekleştirilmiştir. Şeker üretimi sonucunda ortaya çıkan ve yaklaşık %50 civarında kristallenemeyen şeker içeren melas, başlıca glikoz, früktoz ve sükröz içerir. Melasın bünyesinde bulunan ve kimyasal formülleri $C_6H_{12}O_6$ olan glikoz ve früktoz indirgen şeker olarak bilinir (Lashenn vd., 2009; Xu vd., 2015). Mangan oksitlerin indirgenme sırası Eşitlik 9'da verildiği gibi yazılabilir (Nayl vd., 2011).



Böylece melas içeren sülfürik asit çözeltilerinde esas olarak MnO_2 için çözünme reaksiyonunun Eşitlik 10'daki gibi olduğu söylenebilir.

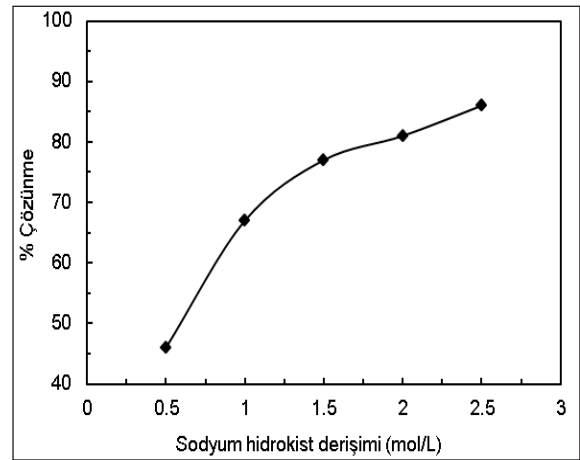


Bu reaksiyon sonucunda 2+ yükseltgenme basamağından daha yüksek yükseltgenme basamağına sahip olan mangan türleri sulu ortamda çözünürlüğü oldukça fazla olan $Mn(II)$ iyonuna kadar indirgenmiş olur. Böylece melas varlığında veya indirgen özelliğe sahip başka bir madde varlığında gerçekleştirilen liç işlemiyle katı fazdaki manganın daha fazla çözünmesi sağlanmış olur ve yüksek mangan çözünme verimine ulaşılabilir.

2.2. Çinko Çözünürlüğüne Parametrelerin Etkisi

2.2.1. Sodyum Hidroksit Derişiminin Etkisi

Pil tozundaki çinko oksidin çözünmesi üzerine sodyum hidroksit derişiminin etkisi 0,5-2,5 mol/L aralığında farklı derişimlere sahip çözeltiler kullanılarak incelenmiştir. Deneyler sırasında sıcaklık, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı değerleri sırasıyla 40°C, 500 dev/dk ve 2/500 g/mL değerlerinde sabit tutulmuştur. 120 dakika deney süresi sonunda elde edilen liç verimleri Şekil 3'de gösterilmiştir.



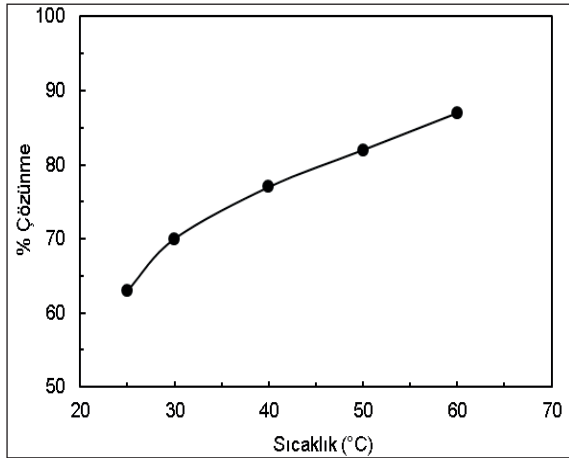
Şekil 3 Çinko çözünmesi üzerine sodyum hidroksit derişiminin etkisi.

Bu şekilden görüleceği gibi sodyum hidroksit derişiminin artmasıyla çinko oksidin çözünürlüğünde de bir artış olmaktadır. Çözünme değerindeki artış 1.5 mol/L derişime kadar daha fazla iken bu

derişim değerinden sonraki değerlerde yapılan deneylerde çözümlerinde önemli bir artış olmamıştır. Sodyum hidroksit derişiminin 0,5 mol/L olduğu durumda yapılan deneyde 120 dakika deney süresi sonunda çinko oksidin %46'sı çözülmüşken, derişim değeri 2,5 mol/L olduğu durumda %86'lık bir çözümlerinde elde edilmiştir.

2.2.2. Sıcaklığın Etkisi

Çinko oksidin çözümleri üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi 25-60°C aralığındaki farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerle incelenmiştir. Bu deneylerde karıştırma hızı 500 dev/dk, katı/sıvı oranı 2/500 g/mL ve çözelti derişimi 1,5 mol/L değerlerinde sabit tutulmuştur. Şekil 4'de verilmiş olan deney sonuçlarından reaksiyon sıcaklığında bir artış olmasıyla çinko oksidin çözümlerinin de arttığı gözlenmektedir. 25°C'de 120 dakika liç süresinde yaklaşık %63'lük bir çözümlerinde elde edilirken, 60°C'de gerçekleştirilen deneyde aynı süre için yaklaşık %87'lik bir çözümlerinde değerine ulaşılmıştır.

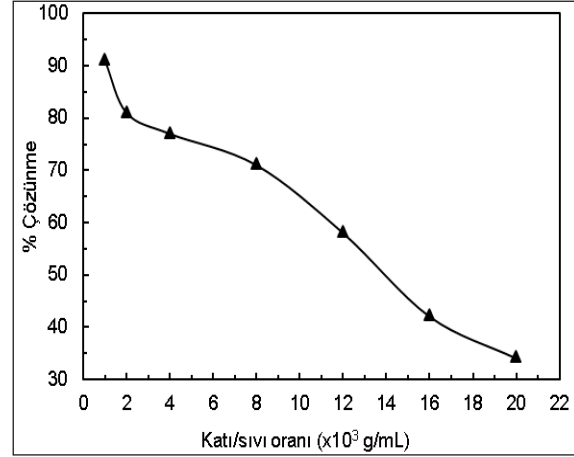


Şekil 4. Çinko çözümleri üzerine sıcaklığın etkisi

2.2.3. Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Katı/sıvı oranının çinko oksidin çözümleri üzerine olan etkisi 0,5/500-10/500 g/mL aralığında farklı katı/sıvı oranlarında deneyler yapılarak incelenmiştir. Bu deneyler karıştırma hızının 500 dev/dk, sıcaklığın 40°C ve çözelti derişiminin 1,5 mol/L olduğu koşullarda yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 5'te gösterilmiştir. Şekil 5'ten katı/sıvı oranının çözümlerinde önemli

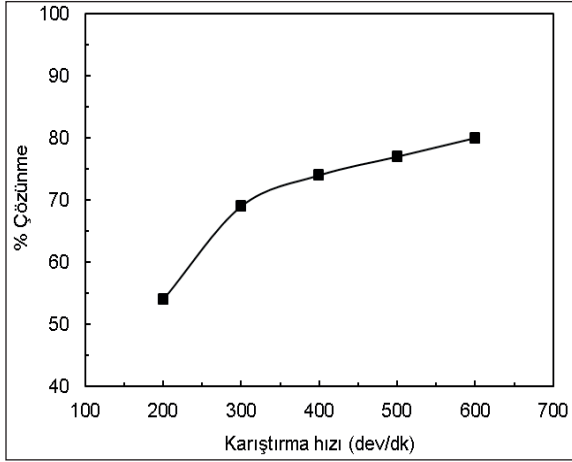
bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Katı/sıvı oranı arttıkça birim çözelti hacmi başına düşen katı miktarı arttığı için çinko oksidin çözümlerinde bir azalma meydana gelmektedir. Katı/sıvı oranının 0,5/500 g/mL olduğu deneyde 120 dakika işlem süresi sonunda çinko oksidin yaklaşık %91'i çözülmüşken, katı/sıvı oranı 10/500 g/mL olduğunda aynı reaksiyon süresi için ancak %34'lük bir çözümlerinde değeri elde edilmiştir.



Şekil 5. Çinko çözümleri üzerine katı/sıvı oranının etkisi.

2.2.4. Karıştırma Hızının Etkisi

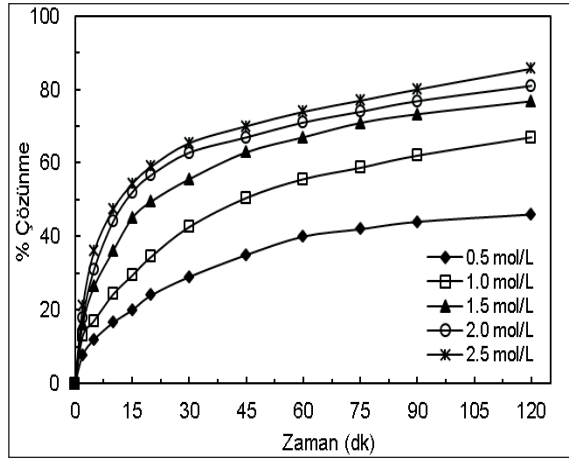
Bitmiş alkali pil tozundaki çinko oksidin çözümleri üzerine karıştırma hızının etkisi 200-600 dev/dk aralığında farklı karıştırma hızları uygulanarak incelenmiştir. Bu deneyler sırasında çözelti derişimi, sıcaklık ve katı/sıvı oranı sırasıyla 1,5 mol/L, 40°C ve 2/500 g/mL değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneylere ilişkin bulgular Şekil 6'da gösterilmiştir. Şekil 6'dan görüleceği gibi karıştırma hızında bir artış olduğu zaman çinko oksidin çözümlerinde de bir artış meydana gelmektedir. Ancak bu artış karıştırma hızı 200 dev/dk değerinden 300 dev/dk değerine arttırıldığında daha belirgin olmaktadır. Karıştırma hızının 300 dev/dk'dan daha yüksek değerlere arttırılmasıyla çözümlerinde de bir artış olmakla birlikte, bu artışın daha az olduğu gözlenmektedir. 120 dakika deney süresi sonunda 200 dev/dk karıştırma hızında %54'lük bir çözümlerinde verimine ulaşılmışken, karıştırma hızı 600 dev/dk olduğunda aynı deney süresi sonunda çinko oksidin yaklaşık %80'i çözümlerinde katı fazdan çözelti ortamına geçmiştir.



Şekil 6. Çinko çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi.

2.2.5. Liç Süresinin Etkisi

Çinko oksidin çözünmesine liç süresinin etkisini görmek için 0,5-2,5 mol/L aralığında farklı derişimlerdeki sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak bazı deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde sıcaklık, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı değerleri sırasıyla 40°C, 500 dev/dk ve 2/500 g/mL değerlerinde sabit alınmıştır. Söz konusu deneylerden elde edilen bulgular Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7'den görüleceği gibi her bir derişimde reaksiyon süresinin artmasıyla çinko için çözünme verimi de artmaktadır.



Şekil 7. Farklı sodyum hidroksit derişimlerinde çinko çözünürlüğünün zamanla değişimi

Atık alkali pil tozundaki çinko oksidin sodyum hidroksit çözeltilerinde 120 dakika süre sonunda

elde edilen çözünme değerleri Çizelge 3'te topluca verilmiştir. Şekil 3-6 ve Çizelge 3'ten görüleceği gibi deneylerde kullanılan parametre değerlerine göre, çinko oksidin çözünmesi üzerinde sodyum hidroksit derişimi ile katı/sıvı oranının daha etkili parametreler olduğu söylenebilir.

Çizelge 3. Çinko oksit çözünmesi üzerine parametrelerin etkisi

Parametre	% Çözünme
Derişim, mol/L	0,5 46
	1,0 67
	1,5 77
	2,0 81
	2,5 86
Sıcaklık, °C	25 63
	30 70
	40 77
	50 82
	60 87
Katı/sıvı oranı, g/mL	0,5/500 (0,001) 91
	1/500 (0,002) 81
	2/500 (0,004) 77
	4/500 (0,008) 71
	6/500 (0,012) 58
	8/500 (0,016) 42
	10/500 (0,020) 34
Karıştırma hızı, dev/dk	200 54
	300 69
	400 74
	500 77
	600 80

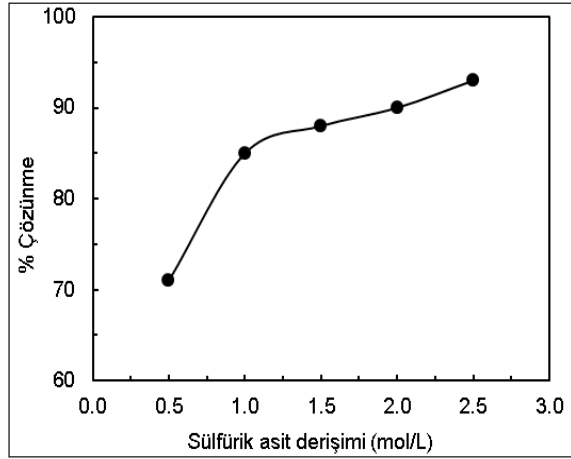
2.3 Mangan Çözünürlüğüne Parametrelerin Etkisi

Atık pil tozundaki çinko oksidin sodyum hidroksit çözeltilerinde çözüldürülmesinden sonra elde edilen ve yüksek miktarda mangan içeren liç kalıntısının melas içeren sülfürik asit çözeltilerindeki liç işlemine ait deney sonuçları aşağıda verilmiştir.

2.3.1. Sülfürik Asit Derişiminin Etkisi

Mangan çözünürlüğüne sülfürik asit derişiminin etkisi 0,5-2,5 mol/L aralığında sülfürik asidin farklı derişimleri kullanılarak incelenmiştir. Bu deneyler esnasında sıcaklık, katı/sıvı oranı ve karıştırma

hızı değerleri sırasıyla 50°C, 2/500 g/mL ve 500 dev/dk değerlerinde sabit tutulmuştur. 120 dakika reaksiyon süresi sonunda deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 8'de verilmiştir. Söz konusu şekilden görüleceği gibi sülfürik asit derişiminin artmasıyla mangan çözünürlüğünde de bir artış olmaktadır. Ancak çözünürlükteki bu artış derişimin 0,5 mol/L değerinden 1 mol/L değerine artmasıyla daha fazladır. Derişim 0,5 mol/L iken manganın %71'inin çözündüğü tespit edilmişken, derişim 2,5 mol/L olduğunda ise bu değer %93 olarak gerçekleşmiştir. Yukarıda verilmiş olan deney koşullarında melas içermeyen sülfürik asit çözeltisinde gerçekleştirilen deneyde ise 90 dakika reaksiyon süresi sonunda manganın ancak %30 kadarının çözünebildiği belirlenmiştir (Şekil 8'de gösterilmemiştir).

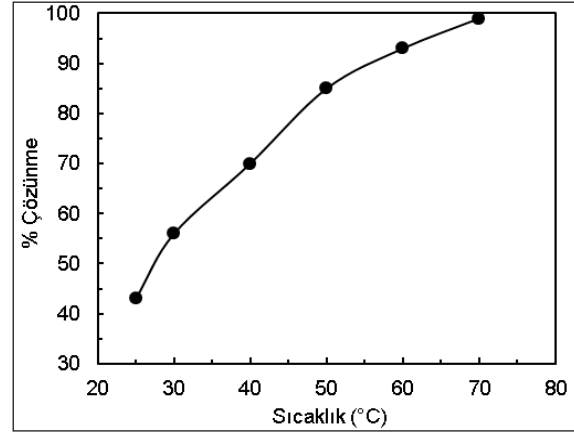


Şekil 8. Mangan çözünmesi üzerine sülfürik asit derişiminin etkisi

2.3.2. Sıcaklığın Etkisi

Manganın çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi 25-70°C aralığındaki farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerle belirlenmiştir. Bu deneylerde asit derişimi 1 mol/L, katı/sıvı oranı 2/500 g/mL ve karıştırma hızı 500 dev/dk olarak alınmıştır. Şekil 9'da verilmiş olan deney sonuçları reaksiyon sıcaklığının mangan çözünmesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. 25-50°C aralığındaki sıcaklıklarda yapılan deneylerde sıcaklığın artmasının mangan çözünmesi üzerinde daha etkili olduğu gözlenmektedir. 50°C'den daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde de çözünürlük artmış olmakla birlikte bu artış

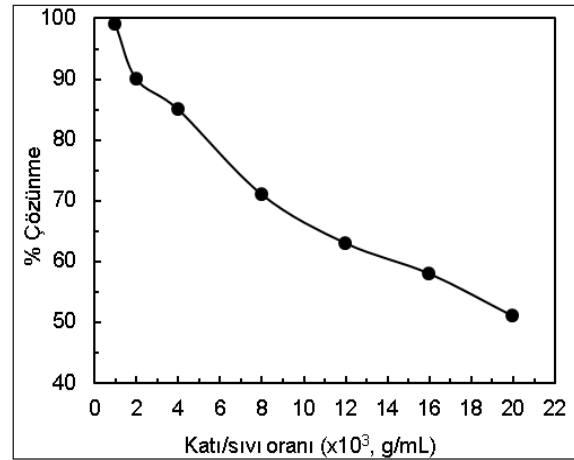
fazla değildir. 25°C'de gerçekleştirilen deneyde 120 dakika çözünme süresi sonunda pil tozu liç kalıntısındaki manganın %43'ü çözülmüşken, 70°C sıcaklıkta yapılan deney sonunda aynı reaksiyon süresi için %99'luk bir çözünme değerine ulaşılmıştır.



Şekil 9. Mangan çözünmesi üzerine sıcaklığın etkisi

2.3.3. Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Katı/sıvı oranının mangan liç verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla 0,5/500-10/500 g/mL aralığında farklı katı/sıvı oranlarında deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sırasında asit derişimi 1 mol/L, sıcaklık 50°C ve karıştırma hızı 500 dev/dk değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneylerden elde edilen ve Şekil 10'da gösterilen sonuçlar katı/sıvı oranının artmasıyla liç veriminde önemli bir azalmanın olduğunu göstermektedir.



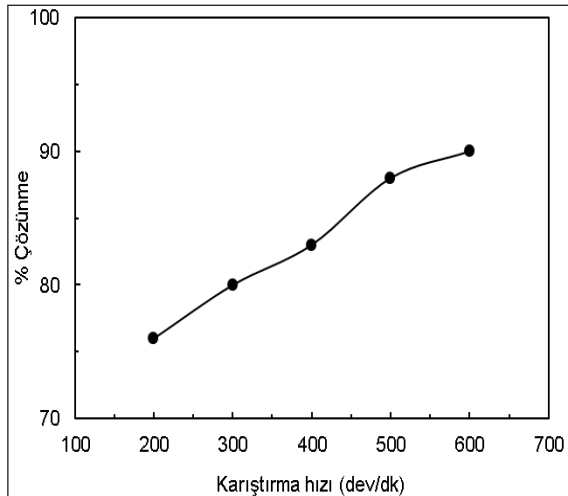
Şekil 10. Mangan çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi

Katı/sıvı oranı 0,5/500 g/mL iken yapılan deneyde 120 dakika reaksiyon süresi sonunda manganın %99'u çözünmüştür. Aynı süre için katı/sıvı oranının 10/500 g/mL olduğu deneyde ise manganın ancak %51 kadarı çözünebilmiştir.

2.3.4. Karıştırma Hızının Etkisi

Atık pil tozu liç kalıntısındaki manganın liç verimine karıştırma hızının etkisini incelemek için 200-600 dev/dk aralığında farklı karıştırma hızı değerleri kullanılarak deneyler yapılmıştır. Karıştırma hızı etkisinin incelendiği deneylerde sülfürik asit derişimi, sıcaklık ve katı/sıvı oranı sırasıyla 1 mol/L, 50°C ve 2/500 g/mL değerlerinde sabit tutulmuştur. Şekil 11'de verilmiş olan deney sonuçlarından karıştırma hızının 200 dev/dk'dan 500 dev/dk değerine kadar artırılması durumunda mangan çözünme veriminde bir artış olduğu gözlenmektedir.

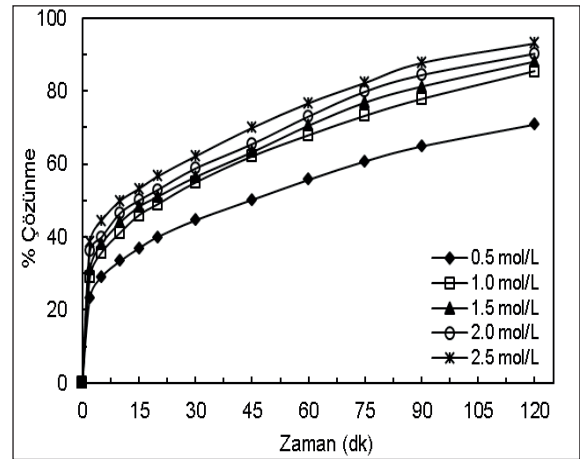
500 dev/dk karıştırma hızından sonraki karıştırma hızlarında ise liç veriminde önemli bir artışın olmadığı da yine bu şekilden anlaşılmaktadır. 200 dev/dk karıştırma hızında yapılan deneyde 120 dakika liç süresi sonunda pil tozu kalıntısındaki manganın %76'sının çözüldüğü, buna karşılık 600 dev/dk karıştırma hızında gerçekleştirilen deneyde ise aynı süre sonunda %90 mangan liç verimine ulaşıldığı belirlenmiştir.



Şekil 11. Mangan çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi

2.3.5. Liç Süresinin Etkisi

Birinci liç işleminden sonra elde edilen liç kalıntısındaki mangan oksitlerin sülfürik asit çözeltilerinde çözünmesi üzerine reaksiyon süresinin etkisini belirlemek amacıyla 0,5-2,5 mol/L aralığında farklı derişimlere sahip sülfürik asit çözeltileri kullanılmak suretiyle bazı deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde sıcaklık, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı sırasıyla 50°C, 500 dev/dk ve 2/500 g/mL değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneyler sonucunda elde edilen çözünme değerleri yüzde olarak Şekil 12'de gösterilmiştir. Şekil 12 her bir sülfürik asit derişiminde reaksiyon süresinin artmasıyla liç kalıntısındaki manganın çözünürlüğünün de arttığını göstermektedir.



Şekil 12. Farklı sülfürik asit derişimlerinde mangan çözünürlüğünün zamanla değişimi

Çinko oksidin bazik ortamda seçimli olarak çözüldürülmesinden sonra elde edilen ve mangan oksitleri içeren liç kalıntısının, melas varlığında sülfürik asit çözeltilerinde 120 dakika süreyle liç işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen deneysel veriler Çizelge 4'te topluca gösterilmiştir.

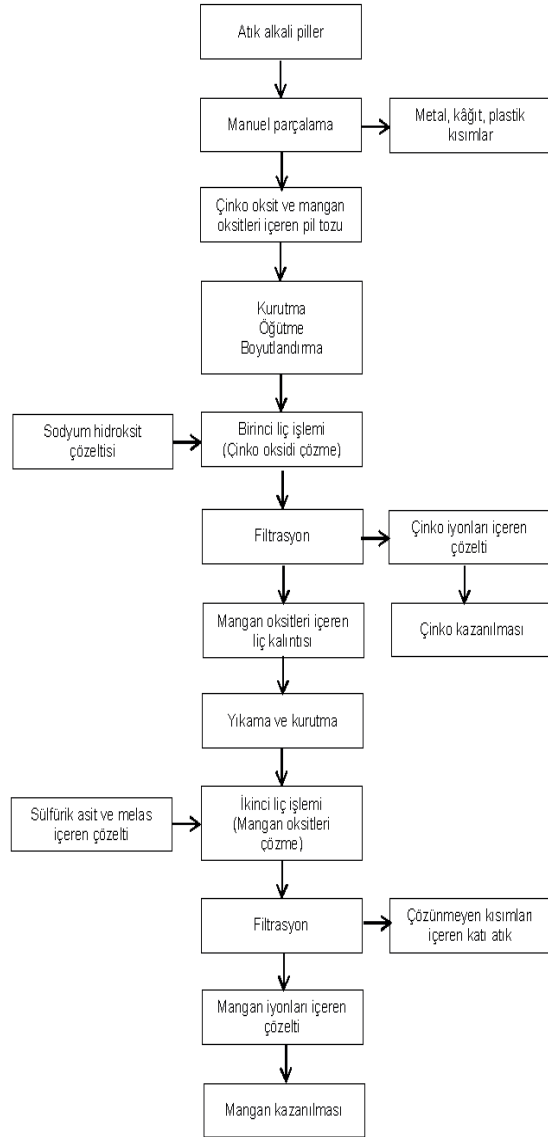
Gerek Şekil 8-11'de gerekse Çizelge 4'te verilmiş olan sonuçlardan görüleceği gibi mangan liç deneylerinde kullanılan parametre değerlerine göre, liç verimi üzerinde özellikle reaksiyon sıcaklığı ile katı/sıvı oranının daha etkili parametreler olduğu söylenebilir.

Şekil 13'te çalışmada uygulanan deneysel yöntem için temsili bir akış şeması verilmiştir. Bu akış

şemasının uygulanmasıyla çinko iyonları bakımından ve mangan iyonları bakımından zengin iki ayrı liç çözeltilisi elde edilebilir ve ilave saflaştırma işlemlerine gerek kalmadan yüksek saflıkta çinko ve mangan bileşikleri kazanılabilir.

Çizelge 4. Mangan oksitlerin çözünmesi üzerine parametrelerin etkisi

Parametre		% Çözünme
Derişim, mol/L	0,5	71
	1,0	85
	1,5	88
	2,0	90
	2,5	93
Sıcaklık, °C	25	43
	30	56
	40	70
	50	85
	60	93
	70	99
Kati/sıvı oranı, g/mL	0,5/500 (0,001)	99
	1/500 (0,002)	90
	2/500 (0,004)	85
	4/500 (0,008)	71
	6/500 (0,012)	63
	8/500 (0,016)	58
Karıştırma hızı, dev/dk	200	76
	300	80
	400	83
	500	85
	600	90



Şekil 13. Çalışmada izlenen deneysel yöntemi temsil eden akış şeması

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada atık alkali pil tozundaki çinko ve mangan oksitlerin iki kademeli liç işlemi ile çözünürlükleri araştırılmıştır. Birinci liç işleminde atık pil tozundaki çinko oksidin seçimli olarak çözüldürülmesi sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Liç işleminden sonra kalan ve mangan oksitleri içeren kati kalıntı, melas içeren sülfürik asit çözeltilerinde ikinci bir liç işlemine tabi tutulmuştur. Her iki liç basamağında da çözücü derişimi, sıcaklık, kati/sıvı oranı ve karıştırma hızının çinko ve manganın

çözünmesine olan etkileri belirlenmiştir. Gerek çinko oksidin sodyum hidroksit çözeltilerinde gerekse mangan oksitlerin sülfürik asit çözeltilerindeki çözünmesinde derişim, sıcaklık ve karıştırma hızının artması ve kati/sıvı oranının ise azalmasıyla belirtilen metal oksitlerin çözünürlüklerinde bir artış olduğu belirlenmiştir. Çinkonun çözünmesinde çözücü olarak kullanılan sodyum hidroksit derişiminin önemli bir etkisinin olduğu gözlenmişken, manganı çözmek amacıyla kullanılan sülfürik asit derişiminin çözünme üzerinde fazla bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Buna karşın işlem sıcaklığının mangan

çözünürlüğünde daha önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir. Katı/sıvı oranı her iki liç kademesi için benzer bir etki göstermiştir. Her ne kadar karıştırma hızının artması hem çinko oksidin hem de mangan oksitlerin çözünürlüğünü arttırmış olsa da, mangan çözünürlüğü üzerinde daha etkili bir parametre olduğu görülmüştür. Farklı sodyum hidroksit ve sülfürik asit derişimlerinde çinko ve mangan çözünürlüğüne liç süresinin etkisinin incelendiği deneylerde, bu parametrenin her iki türün çözünürlüğü üzerinde oldukça etkili bir parametre olduğu ve sürenin artmasıyla çözünme verimlerinde de önemli bir artışın meydana geldiği gözlenmiştir.

Deney parametrelerinin değerlerine bağlı olarak her iki metal türü için farklı çözünme verimleri tespit edilmiştir. Her bir parametrenin çözünme üzerine olan etkisi incelenirken sabit tutulmuş olan değerler dikkate alındığında, sodyum hidroksit derişiminin 1,5 mol/L, sıcaklığın 40°C, katı/sıvı oranının 2/500 g/mL, karıştırma hızının 500 dev/dk ve çözünme süresinin 120 dakika olduğu şartlarda çinko çözünürlüğü için %77'lik bir verim elde edilmiştir. Sülfürik asit derişimi, sıcaklık, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve çözünme süresinin sırasıyla 1 mol/L, 50°C, 2/500 g/mL, 500 dev/dk ve 120 dakika olduğu koşullarda ise mangan için %85'lik bir çözünme verimine ulaşılmıştır.

Bu çalışmada uygulanan iki kademeli liç işleminin en önemli avantajının sadece çinko iyonlarını ve sadece mangan iyonlarının içeren iki farklı çözelti elde edilmesine imkân tanması olduğu söylenebilir. Böylece asidik bir çözücü kullanılarak tek kademede gerçekleştirilecek bir liç işlemi sonunda aynı çözeltide bulunacak olan çinko ve mangan iyonlarını ayırmak için uygulanması gereken ayırma işlemlerine gerek kalmamış olacaktır. İki kademeli liç işlemi sonunda elde edilecek olan çözeltilerden çinko ve mangan iyonları kristalizasyon veya çöktürme yöntemlerinin uygulanmasıyla ekonomik değere sahip bileşikler halinde kazanılabilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje numarası: FDK-2018-970).

KAYNAKLAR

- Bernardes, A.M., Espinosa, D.C.R., Tenorio, J.A.S., 2004. Recycling of Batteries: A Review of Current Processes and Technologies. *Journal of Power Sources*, 130, 291-298.
- Buzatu M., Saceanu S., Petrescu M.I., Ghica G.V., Buzatu T., 2014. Recovery of Zinc and Manganese from Spent Batteries by Reductive Leaching in Acidic Media. *Journal of Power Sources*, 247, 612-617.
- Demirkıran, N., Turhan Özdemir, G.D., 2019. A Kinetic Model for Dissolution of Zinc Oxide Powder Obtained from Waste Alkaline Batteries in Sodium Hydroxide Solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 50B, 491-501.
- De Souza, C.C.B.M., De Oliveria, D.C., Tenorio, J.A.S., 2001. Characterization of Used Alkaline Batteries Powder and Analysis of Zinc Recovery by Acid Leaching. *Journal of Power Sources*, 103, 120-126.
- El Hazek, M.N., Lasheen T.A., Helal A.S., 2006. Reductive Leaching of Manganese from Low Grade Sinai Ore in HCl Using H₂O₂ as Reductant. *Hydrometallurgy*, 84, 187-191.
- El Nadi, Y.A., Daoud, J.A., Aly, H.F., 2007. Leaching and Separation of Zinc from the Black Paste of Spent MnO₂-Zn Dry Cell Batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 328-334.
- Gega, J., Walkowiak, W., 2011. Leaching of Zinc and Manganese from Used up Zinc-Carbon Batteries Using Aqueous Sulfuric Acid Solution. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 46, 155-162.
- Gupta, C.K., Murkherjee, T.K., 1990. *Hydrometallurgy in Extraction Processes*, CRC Press, USA.
- Gülensoy, H., 1984. *Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar*. Fatih Yayınevi, İstanbul.
- Jha, M.K., Kumar, V., Singh, R.J., 2001. Review of Hydrometallurgical Recovery of Zinc from Industrial Wastes, Resources. *Conservation and Recycling*, 33, 1-22.
- Lashenn, T.A., El-Hazek, M.N., Helal, A.S., El-Nagar, W., 2009. Recovery of Manganese Using

Molasses as Reductant in Nitric Acid Solution. *International Journal of Mineral Processing*, 92, 109-114.

Nayl, A.A., Ismail, I.M., Aly, H.F., 2011. Recovery of Pure $MnSO_4 \cdot H_2O$ by Reductive Leaching of Manganese from Pyrolusite Ore by Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide. *International Journal of Mineral Processing*, 100, 116-123.

Rabah, M.A, El-Sayed, A.S., 1995. Recovery of Zinc and Some of Its Valuable Salts from Secondary Resources and Wastes. *Hydrometallurgy*, 37, 23-32.

Rosenqvist, T., 2004. *Principles of Extractive Metallurgy*. Tapir Academic Press, USA.

Sadeghi, S.M., Vanpeteghem, G., Neto, I.F.F., Soares, H.M.V.M., 2017. Selective Leaching of Zn from Spent Alkaline Batteries Using Environmentally Friendly Approaches. *Waste Management*, 60, 696-705.

Sayılgan, E., Kükreker, T., Ferella, F., Akcıl, A., Veglio, F., Kitis, M., 2009. Reductive Leaching of Manganese and Zinc from Spent Alkaline and Zinc-Carbon Batteries in Acidic Media. *Hydrometallurgy*, 97, 73-79.

Sayılgan, E., Kükreker, T., Yiğit N.O., Civelekoğlu, G., Kitis, M., 2010. Acidic Leaching and Precipitation of Zinc and Manganese from Spent Battery Powders using Various Reductants. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 137-143.

Senanayake, G., Shin, S.M., Senaputra, A., Winn, A., Pugaev, D., Avraamides, J., Sohn J.S., Kim, D.J., 2010. Comparative Leaching of Spent Zinc-Manganese-Carbon Batteries Using Sulphur Dioxide in Ammoniacal and Sulfuric Acid Solution. *Hydrometallurgy*, 105, 36-41.

Seyed Ghasemi, S.M., Azizi, A., 2017. Investigation of Leaching Kinetics of Zinc from

a Low-Grade Ore in Organic and Inorganic Acids. *Journal of Mining and Environment*, 8, 579-591.

Shalchian, H., Rafsanjani-Abbasi, A., Vahdati-Khaki, J., Babakhani, A., 2015. Selective Acidic Leaching of Spent Zinc-Carbon Batteries Followed by Zinc Electrowinning. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 46B, 38-47.

Shin, S.M., Senanayake, G., Sohn, J., Kang, J., Yang D, Kim, T., 2009. Separation of Zinc from Spent Zinc-Carbon Batteries by Selective Leaching with Sodium Hydroxide. *Hydrometallurgy*, 96, 349-353.

Veloso, L.R.S., Rodrigues, L.E.O.C., Ferreira, D.A, Magalhaes F.S., Mansur, M.B., 2005. Development of a Hydrometallurgical Route for the Recovery of Zinc and Manganese from Spent Alkaline Batteries. *Journal of Power Sources*, 152, 295-302.

Venkatachalam, S., 1998. *Hydrometallurgy* Narosa Publishing House, India.

Xionga, S., Lia, X., Liua, P., Haoa, S., Haoa, F., *Hydrometallurgy*. Yinb, Z., Liua, J., 2018. Recovery of Manganese from Low Grade Pyrolusite Ore by Reductively Acid Leaching Process Using Lignin as a Low Cost Reductant. *Minerals Engineering*, 125, 126-132.

Xu, W., Liang, L., Zhu, M. 2015. Determination of Sugars in Molasses by HPLC Following Solid-Phase Extraction. *International Journal of Food Properties*, 18, 547-557.

Yamaguchi, T., Nagano, H., Murai, R., Sugimori, H., Sekiguchi, C., Sumi, I., 2018. Development of Mn Recovery Process from Waste Dry Cell Batteries. *Journal of Material Cycles Waste Management*, 20, 1909-1917.



Orijinal Araştırma / Original Research

KARAÇAM LATERİTİK NİKEL CEVHERİNİN MİNERALOJİK KARAKTERİZASYONU VE FİZİKSEL ZENGİNLEŞME DAVRANIMININ BELİRLENMESİ

MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF KARAÇAM LATERITIC NICKEL ORE AND DETERMINATION OF ITS PHYSICAL BENEFICIATION DEPARTMENT

Özgür Özcan^{a,*}, N. Metin Can^{a,**}, İlkyay B. Can^{a,***}, Sönmez Sayılı^b

^a Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 06800, Beytepe, ANKARA

^b Fe-Ni Madencilik Ltd. Şirketi, Çankaya, ANKARA

Geliş Tarihi / Received : 08 Mayıs / May 2019

Kabul Tarihi / Accepted : 09 Temmuz / July 2019

Anahtar Sözcükler:

Lateritik nikel,
 Kantitatif mineraloji,
 Zenginleştirme

Keywords:

Lateritic nickel,
 Quantitative mineralogy,
 Concentration

ÖZ

Bu çalışmada, Mihalicçık-Eskişehir bölgesine ait lateritik bir nikel cevherinin detaylı mineralojisi ve zenginleştirme olasılıkları araştırılmıştır. Cevherin kantitatif mineralojik analizi MLA (Mineral Liberation Analyzer) kullanılarak yapılmış; ernienikelit ve pimelit mineralleri nikel taşıyıcı mineraller olarak belirlenmiştir. Cevherin yerçekimi ile zenginleştirmeye uygunluğunu belirlemek için ağır sıvı testi yapılmıştır. Zenginleştirme çalışmaları kapsamında optik ayırma, kuru ve yaş manyetik ayırma ve mikrodalga ile ısıtma yöntemleri uygulanmıştır. Testler sonucunda nikel tenöründe kayda değer bir iyileşme gerçekleşmemiştir. Yalnızca mikrodalga ile ısıtılan cevherin arsenik tenöründe bir miktar düşüş gözlenmiştir. Ernienikelitlerin çok ince silikatlar (genellikle kil ve Si oksitler) ile bağlı formda bulunması, fiziksel zenginleştirme yöntemleri ile cevherin kolaylıkla zenginleştirilemeyeceğini desteklemektedir.

ABSTRACT

In this study, the detailed mineralogy and beneficiation possibilities of a lateritic nickel ore from Mihalicçık-Eskişehir region was investigated. Quantitative mineralogical analysis of the ore was performed using MLA (Mineral Liberation Analyzer); ernienickelite and pimellite minerals were determined as nickel bearing minerals. Heavy liquid test was performed to determine the amenability of the ore to gravity separation. In the scope of beneficiation studies, optical sorting, dry and wet magnetic separation and microwave heating were applied. As a result of the tests, there was no significant improvement in nickel grade. Only a slight decrease in the arsenic grade of the microwave-heated ore was observed. The presence of ernienickelite locked with very fine silicates (usually clays and Si oxides), supports the fact that the ore cannot be beneficiated easily by physical beneficiation methods.

* Sorumlu yazar / Corresponding author : ozgurozcan@hacettepe.edu.tr * <https://orcid.org/0000-0001-6177-4585>

**metin.can@hacettepe.edu.tr * <https://orcid.org/0000-0003-0214-0720>

***ilkay@hacettepe.edu.tr * <https://orcid.org/0000-0002-3335-9285>

GİRİŞ

Yerkabuğunun %0,008 kadarını oluşturan nikel, çekirdeğin derin kısımlarında demir, oksijen, silis ve magnezyumdan sonra en bol bulunan beşinci elementtir. Nikel doğada oksitler, sülfidler ve silikatlar halinde bulunur (Çiftçi ve Atik, 2014).

Dünya nikel rezervlerinin yaklaşık olarak %72'si lateritik nikel yataklarından oluşmaktadır. Ancak, dünya nikel üretiminin %58'i sülfürlü yataklardan gerçekleşmektedir (Oxley, 2013). Tüm dünyada üretilen nikelin %66,2'si paslanmaz çelik üretiminde kullanılmaktadır (Zainol, 2005). Lateritik nikel yatakları kalıntı yatakların ürünlerinin yağmurla birlikte ultramafik kayaların yüzeylerine taşınarak burada kimyasal ve mekanik olaylarla değişim geçirmesi ile oluşmuşlardır (Golightly, 1981). Ticari öneme sahip lateritik nikel yatakları karmaşık bir mineralojik yapıya sahiptir. Bu tip yataklarda nikel, oksit ve/veya silikat mineralleri ile birlikte, ya da bu minerallerin yapısına girmiş halde bulunmaktadır. Bu tip cevherlerin karmaşık mineralojisinden dolayı fiziksel zenginleştirme yöntemleri nihai konsantrasyon üretiminde yetersiz kalmaktadır (Zubryckyj vd., 1965; Queneau, 1970; Whittington ve Muir, 2000). Bu nedenle, lateritik nikel yatakların endüstriyel olarak değerlendirilmesinde metalurjik (pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik) yöntemler tercih edilmektedir (Ucyıldız ve Girgin, 2017; Girgin vd., 2011; Agacayak ve Zedef, 2011, 2012; Agacayak ve Köşeler, 2012; Agacayak vd., 2016; Kursunoglu ve Kaya, 2015; Agacayak, 2008; Nasuh, 2014).

Literatürde lateritik nikel cevherlerinin mineralojik yapısını inceleyen sınırlı sayıda çalışma mevcuttur (Landers ve Gilkes, 2007; Oliverira vd, 2001; Eliopoulos vd., 2000; Thorne vd., 2009; Elias vd, 1975; Zhu vd., 2012). Ülkemizde küçümsenmeyecek miktarda lateritik nikel yatakları olmasına rağmen henüz bu yatakların detaylı mineralojik yapısını ortaya koyan bir çalışma yapılmamıştır. Bu yataklardan bir tanesi de Karaçam (Mihalıççık-Eskişehir) lateritik nikel yatağıdır.

Lateritik nikel cevherlerinin mineralojik yapılarının, cevher içerisindeki minerallerin yapı doku ilişkilerinin, mineral serbestleşme durumlarının ve nikel içeren minerallerin özelliklerinin belirlenmesi uygun zenginleştirme veya ön zenginleştirme yönteminin belirlenmesi açısından önem arz etmektedir.

Mineralojik yapının belirlenmesinde ise son yıllarda madencilik endüstrisinde büyük bir doğruluk payıyla yer edinen Intellection Pty. Ltd. 'in geliştirdiği QEM*SCAN (Anon(a), 2008) ile JK Tech Pty. Ltd.'in geliştirdiği MLA (Anon(b), 2008) sistemlerinin kullanımı yaygınlaşmaktadır. MLA oldukça detaylı mineralojik analiz yapabilen, yazılımla donatılmış bir elektron mikroskobudur. MLA analizi ile cevherdeki tüm minerallerin türleri, miktarları, serbestleşme durumları, elementel dağılımları, minerallerin yapı-doku özellikleri ve birbirleriyle olan kenetlenme durumları tane boyu bazında detaylı olarak belirlenebilmektedir (Can ve Çelik, 2009).

Bu çalışmada, Karaçam (Mihalıççık-Eskişehir) lateritik nikel cevherinin detaylı mineralojik karakterizasyonu ve zenginleştirme çalışmaları yürütülmüştür. Çalışmanın temel amacı cevherin fiziksel yöntemler kullanılarak nihai ya da ön zenginleştirmeye uygunluğunun araştırılmasıdır.

1. MALZEME KARAKTERİZASYONU

Bu kapsamda, üretim yapılan ocaktan alınan numuneler kullanılarak yataktaki cevheri temsil edecek şekilde örnekler hazırlanmış ve detaylı karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında tüvenan cevherin fraksiyonel kimyasal analizleri yapılmış, MLA ile mineralojik bileşimi ve serbestleşme durumu kapsamlı şekilde ortaya konmuştur. Ayrıca tüvenan cevherden elde edilen tane boyu fraksiyonlarına ağır sıvı testi uygulanmıştır. Ağır sıvı testinden elde edilen batan ürünlere de ayrıca MLA analizleri yapılmıştır.

1.1. Tüvenan Cevher Tane Boyu Dağılımının Belirlenmesi

Tüvenan cevher numunesinin tane boyu dağılımı en iri boydan 38 µm'a kadar yaş elek analizi yöntemi ile belirlenmiştir. Buna göre; tüvenan cevherin %80'i 19 mm'den incedir. Elek analizinden elde edilen tüm fraksiyonlar XRF yöntemi ile kimyasal analize tabi tutulmuştur. Elek analizi fraksiyonlarına ait ağırlık değerleri, nikel, demir ve arsenik tenörleri Çizelge 1'de sunulmaktadır.

Elek analizi ve kimyasal analiz sonuçları kullanılarak tüvenan cevherin fraksiyonel bazda

daha az miktarda bulunmaktadır. Nikel, götit ve Fe-Mn oksit/hidroksit minerallerin bünyesinde de az miktarda mevcuttur. Fe-Mn oksit/hidroksit minerali bir karışım fazı olup mineral tanelerinde demir ve mangan miktarı oldukça değişkendir ve nikel bu karışımda oldukça az miktarda bulunmaktadır.

Kromun ana taşıyıcı minerali kromit minerali olup götit de az miktarda kromit içermektedir. Tüvenan cevherin karmaşık bir yapı-doku ilişkisi sergilediği MLA analizinde elde edilen geriye saçınımlı taramalı elektron mikroskop (Back Scattered Electron, BSE) görüntülerinde açıkça görülmektedir (Şekil 2).

Tüvenan cevher içerisinde yer alan ve nikel içeren mineral olan götitin, serbest, ikili ve çoklu bağlı yüzde miktarları hesaplanmıştır.

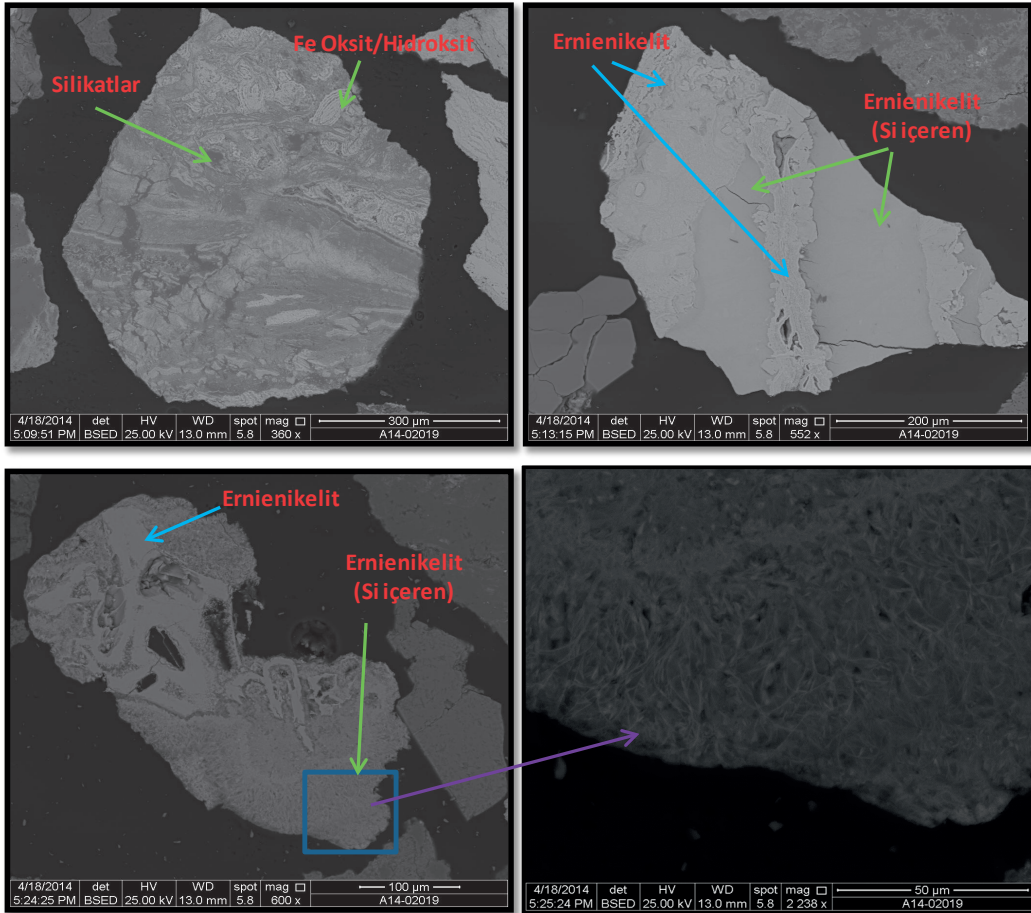
Bu hesaplamadaki serbest tane; tane yüzey alanının %90'undan fazlasının tek bir mineralden

oluştığı durumu ifade etmektedir. Tane boyu fraksiyonlarındaki götit mineralinin serbestleşme dereceleri Şekil 3'te verilmektedir. Buna göre, en iri fraksiyonda götitin %36'sı serbest haldedir. Tane boyu inceldikçe bir önceki iri fraksiyona göre serbestleşme derecesinin arttığı görülmektedir.

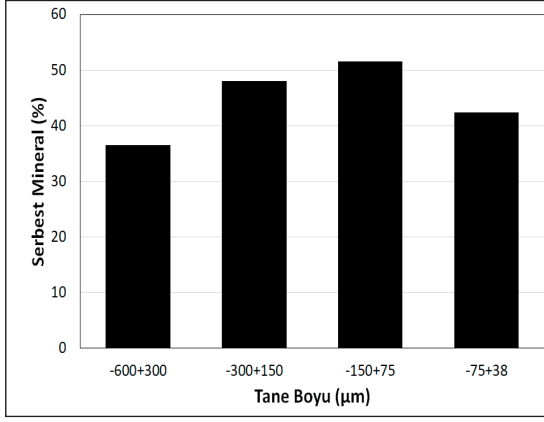
Tüvenan cevher içerisindeki götit mineralinin diğer ana mineraller olan kuvars ve dolomit ile ikili ve üçlü bağlılık oranları Şekil 4'te verilmektedir.

Şekil 4 incelendiğinde, götit genellikle %55'den fazla bir oranla çoklu bağlı tane formunda olup pek çok mineralle birlikte bulunmaktadır.

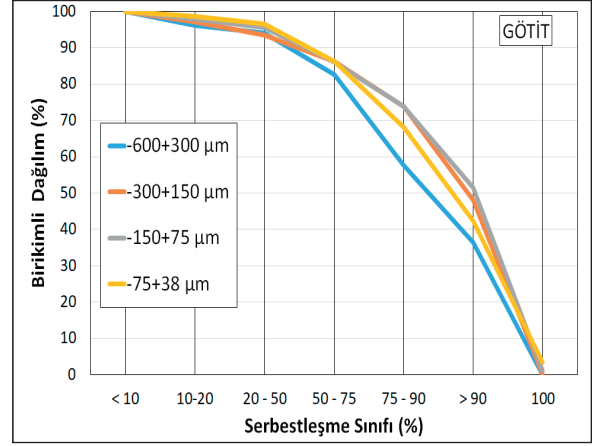
Tüvenan cevher içerisindeki ana minerallerin tane boyu inceldikçe ikili bağlı tane formundan üçlü/çoklu tane formuna geçmesi cevherin ne kadar karmaşık bir yapı-dokuda olduğunu da işaret etmektedir.



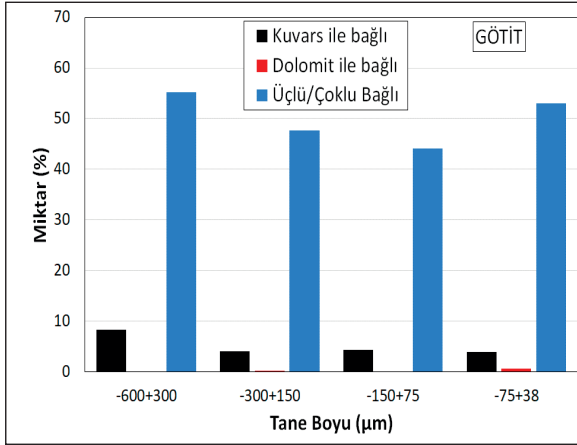
Şekil 2. Elektron mikroskop (BSE) görüntüleri



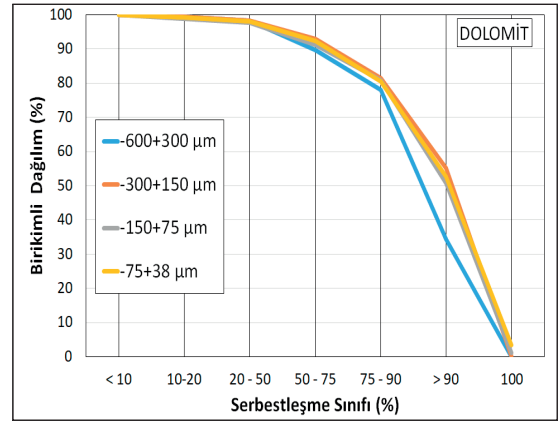
Şekil 3. Tüvenan cevher içerisindeki götit mineralinin serbestleşme dereceleri



Şekil 6. Götitin serbestleşme sınıflarındaki dağılımı

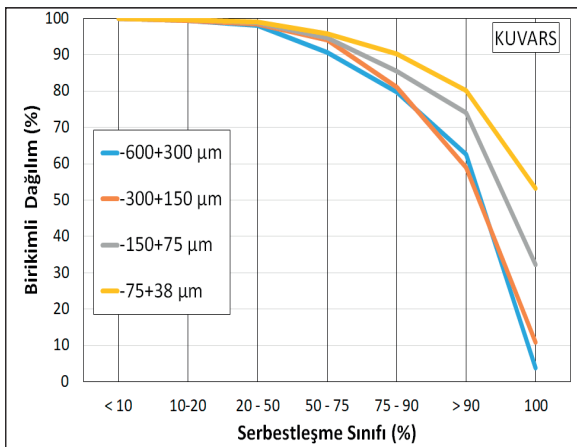


Şekil 4. Götit mineralinin ikili ve çoklu bağlılık oranları



Şekil 7. Dolomitin serbestleşme sınıflarındaki dağılımı

Tüvenan cevherdeki ana minerallerin serbestleşme sınıfları kuvars, götit ve dolomit için Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7'de verilmektedir.



Şekil 5. Kuvarsın serbestleşme sınıflarındaki dağılımı

Ana minerallerin serbestleşme sınıflarındaki dağılımları incelendiğinde tane boyu fraksiyonunun incelenmesi ile minerallerin tane yüzeyinde %75'den daha fazla miktarda bulunma oranı artmaktadır Ancak özellikle nikel içeren götit mineralinin serbestleşme sınıflarındaki dağılımına bakıldığında bir önceki iri fraksiyona göre önemli bir serbestleşme göstermediği de anlaşılmaktadır (Şekil 6).MLA analizleri sırasında cevher içerisindeki tüm minerallerin ortalama tane boyuları da hesaplanmıştır. Nikel taşıyıcı mineraller olan Erniekelit mineralinin ortalama tane boyu 14-30 µm, götit mineralinin ise 19-40 µm aralığında olduğu tespit edilmiştir.

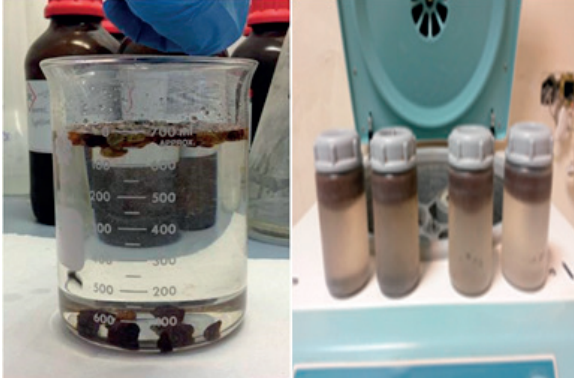
Çizelge 2. Besleme numunesinin tane boyu bazında mineralojik bileşimi

	-600+300	-300+150	-150+75	-75+38
	µm	µm	µm	µm
Mineral		Ağırlık, %		
Ernienikelit	0,39	0,80	0,68	0,59
Ernienikelit-Kil karışımı	0,48	0,67	0,40	0,49
Pimelit/Ni-Smektit ($Ni_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$)	0,28	0,41	0,72	0,52
Nepoyit Mn-Fe ile birlikte ($Ni_3Si_2O_5(OH)_4$)	0,00	0,00	0,01	0,00
Nimit ($(Ni,Mg,Fe^{++})_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$)	0,00	0,00	0,00	0,00
Götit (Ni ile birlikte)	0,17	0,20	0,19	0,15
Fe-Mn Oksit/Hidroksit (Ni ile birlikte)	0,08	0,16	0,08	0,07
Kromit	0,43	0,64	0,75	0,89
Kromit-Al	0,46	0,27	0,31	0,39
Spinel-Fe ve Cr	0,05	0,05	0,00	0,00
Götit (Cr ile birlikte)	0,09	0,76	0,19	0,33
Oksitler / Karbonatlar				
Götit	20,86	20,62	21,17	19,69
Götit (Si ile birlikte)	3,58	4,87	4,66	4,90
Hematit	1,94	1,01	1,14	2,21
Dolomit	14,89	13,24	9,12	8,91
Dolomit-QZ karışımı	1,17	0,93	0,72	0,73
Kalsit	5,89	4,37	4,37	4,42
Silikatlar ve Killer				
Kuars	38,15	38,29	40,81	44,25
Kuars-Götit Karışımı	4,48	5,21	4,22	3,32
Serpantin	3,16	3,76	3,79	3,00
Talk	1,25	1,42	3,13	2,73
Amfibol	0,47	0,32	0,93	0,66
Garnet	0,03	0,16	0,07	0,09
Killer	0,79	0,71	1,26	0,66
Fe-Kil	0,68	0,73	0,90	0,64
Diğer	0,25	0,39	0,40	0,37
Toplam	100	100	100	100

1.3. Ağır Sıvı Testleri

Tüvenan cevherden alınan temsili numune farklı boyut fraksiyonlarına (-9,5+4,75 mm, -4,75+1,18 mm, -1,18+0,212 mm, -0,212 mm) ayrılarak ağır sıvı testine tabi tutulmuştur. Ayrıca tüvenan cevherin tamamı 1mm'den ince olacak şekilde hazırlanan ayrı bir numuneye de ağır sıvı testi uygulanmıştır. Test sırasında 2,96 g/cm³ yoğunluğundaki tetrabromoetan ağır sıvısı kullanılmıştır.

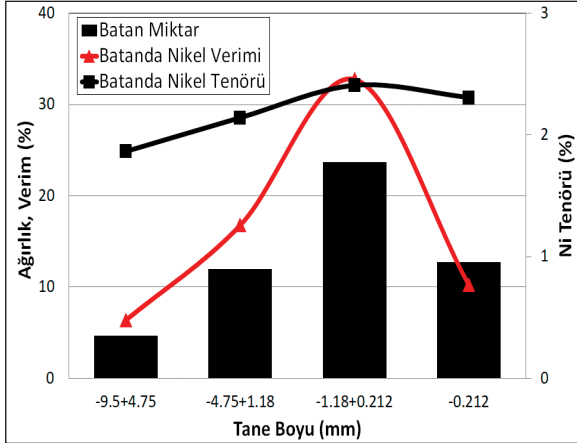
Test esnasında, her bir fraksiyon ayrı ayrı ortama beslenmiş, ardından yüzen ve batan ürünler toplanarak ağırlıkları belirlenmiştir. -1 mm ve -0,212 mm fraksiyonunda, normal koşullarda çökmenin çok yavaş olması nedeniyle bu boylardaki ağır sıvı testleri santrifüj yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen her bir fraksiyonun kimyasal analizi yapılmıştır. Ağır sıvı çalışmalarına ait fotoğraf görüntüleri Şekil 8'de gösterilmektedir.



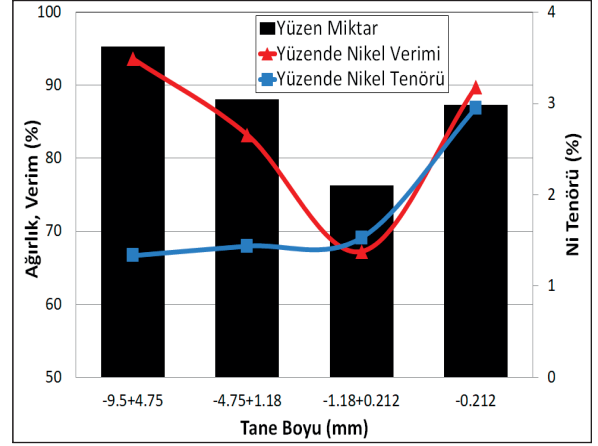
Şekil 8. Ağır sıvı testleri

Ağır sıvı testlerinde batan ürün miktarları ile nikel tenör ve verim değerlerinin karşılaştırılması Şekil 9'da, yüzen ürün miktarları ile nikel tenör ve verim değerlerinin karşılaştırılması ise Şekil 10'da verilmektedir.

Şekil 9 ve Şekil 10 birlikte incelendiğinde, dar tane boyu fraksiyonlarında yüzen ürünlerdeki nikel tenörünün neredeyse aynı kaldığı ancak batan ürünlerdeki nikel tenörünün önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Bu durum yalnızca -0,212 mm fraksiyonunda terslik göstermektedir. Bu durumun ise tane boyunun çok geniş bir aralıkta olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 9. Ağır sıvı test sonuçları (Batan Ürünler)



Şekil 10. Ağır sıvı test sonuçları (Yüzen Ürünler)

Özellikle -1,18+0,212 mm fraksiyonunda batan ürünlerdeki nikel tenörü % 2,41, arsenik tenörü ise % 0,29'a kadar çıkmaktadır. Ancak bu koşulda ana beslemeye göre yapılan hesap verimin % 2,63 gibi düşük bir değerde olduğunu göstermektedir.

Ağır sıvı testlerinden elde edilen sonuçlar batan ürünlerin nikel tenörlerinin yanı sıra demir ve arsenik tenörlerinin de aşırı derecede yükseldiğini göstermiştir. Demir ve nikel açısından olumlu olan bu artış arsenik açısından ise olumsuzdur. Bu durum arsenik değerlerinin demir mineralleri ile bağlantısını ortaya koymaktadır. Bir diğer olumsuzluk ise batan ürünlerin toplam cevher içindeki düşük-çok düşük yüzdeleridir. -0,212 mm numunesinin batan ve yüzen ürünlerindeki nikel tenörleri incelendiğinde, % 2,95 gibi çok yüksek bir nikel tenörü ile karşılaşılmaktadır. MLA sonuçları dikkate alındığında bu kısımda yoğunluğu 2,5 g/cm³ civarında olan nikel taşıyıcı pimelit mineralinin bulunduğu sonucuna varılabilmektedir. Yüzen kısımda yer alan bu nikel mineralinin kazanılması için ayrıca bir çalışma yürütülmesi gerekmektedir.

-1 mm'ye uygulanan ağır sıvı testi sonucunda da, nikel ve arsenik tenörü batan üründe artış göstermiştir. Nikel tenörü batan üründe %21,12 verimle %1,304'ten %2,082'ye, arsenik tenörü ise %0,045'ten %0,136'ya yükselmiştir. Bu durum nikel ile birlikte arseniğin de -1 mm fraksiyonu içerisinde yoğunluğu yüksek mineraller ile bağlı halde bulunduğunu ve serbest olmadığını göstermektedir.

1.3.1. Ağır Sıvı ürünlerine Uygulanan MLA Analizleri ve Sonuçları

Ağır sıvı testleri sonucunda elde edilen ve en yüksek nikel tenörüne sahip olan -1,18+0,212 mm fraksiyonu batan ürününden alınan temsili bir numuneye de MLA analizi yapılmıştır.

-1,18+0,212mm batan ürününe ait mineralojik analiz sonuçları Çizelge 3'te sunulmaktadır. Çizelge 2 ve Çizelge 3 karşılaştırıldığında, nikel taşıyıcı ana mineral olan ernienikelitin tüvenan cevherde ortalama %0,60'tan batan üründe %1,58'e çıktığı görülmektedir. Ayrıca götit minerali ortalama %20'den %59,35 değerine ulaşmaktadır. Batan ürün içerisindeki kuvars ve dolomit içerikleri incelendiğinde ise bu minerallerin tüvenan cevhere oranla oldukça düşük seviyelere düştüğü açıkça görülmektedir. Bu sonuçlara ek olarak, ağır sıvı testi batan üründe kromitin tenörünün %2,5-3 seviyesine yükseldiği belirlenmiştir.

Serbestleşme analizine göre, götit %76 oranında serbest olup bağlı tane formu yine ikili bağlıdan çok, üçlü/çoklu formdadır. Ernienikelitin ise %58'lik kısmı serbest olup %22'lik kısmı kuvarsla ve %6'sı da kromitle ikili bağlıdır. Kromit ve Al içeren kromit mineralleri de sırasıyla %61 ve %53 oranında serbestleşme göstermektedir.

Her iki mineral de daha çok götittle ikili bağlı, %4'lük kısmı da diğer bir nikel minerali olan ernienikelitle bağlıdır.

2. ZENGİNLEŞTİRME ÇALIŞMALARI VE SONUÇLARI

Zenginleştirme çalışmaları kapsamında optik ayırma, kuru ve yaş manyetik ayırma yöntemleri uygulanmıştır. Ayrıca As miktarının düşürülmesi için cevher mikrodalgaya maruz bırakılmıştır. Tüvenan cevhere ve tüvenan cevherden elde edilen farklı boyut fraksiyonlarına uygulanan zenginleştirme çalışmalarını gösteren basitleştirilmiş akım şeması Şekil 11'de verilmektedir.

İri boyda gerçekleştirilen optik ayırma çalışmaları kapsamında cevher açık renkli ve koyu renkli olarak ayrılmıştır. Elde edilen koyu renkli ürünün nikel tenörü %0,852, açık renkli ürünün nikel tenörü ise %0,524 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar her iki üründe de istenilen nikel tenörüne ulaşamadığı anlamına gelmektedir.

Kuru manyetik ayırma çalışmaları yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırıcıda gerçekleştirilmiştir. Çalışma için temsili bir numune tüvenan cevher numunesi ile tüvenan cevherden elenerek hazırlanan +9,5mm ve -9,5mm fraksiyonları kullanılmıştır. Deneyler esnasında farklı tambur hızlarında numuneler alınarak gerekli analizler yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, yüksek tambur hızında (75 rpm) gerçekleştirilen testlerde herhangi bir zenginleşme gerçekleşmemiştir. Düşük tambur hızında (30 rpm) gerçekleştirilen çalışma sonucunda ise iri boydan ince boya gidildikçe nikel tenörünün ve veriminin arttığı gözlenmiştir. En yüksek nikel tenörü -9,5mm fraksiyonunda elde edilmiştir. Bu koşulda beslemenin %65,25'i manyetik ürün olarak alınmıştır. Manyetik ürünün nikel tenörü %1,629 verimi ise %77,22 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen manyetik ürünün %0,060 arsenik tenörü de sınır değerlerin altında kalmaktadır.

Yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma çalışmaları kapsamında tüvenan cevherden yaş eleme yöntemi ile elde edilen -38 µm fraksiyonu ile yine tüvenan cevherin 1mm'nin altına kırılması ile elde edilen -1mm fraksiyonu kullanılmıştır. -38 µm fraksiyonu ile gerçekleştirilen iki kademeli manyetik ayırma çalışmaları sonucunda beslemenin ağırlıkça %20,78'i manyetik konsantr olarak elde edilmiştir (Şekil 12). Bu konsantrenin nikel tenörü %2,17, nikel verimi ise %23,88 olarak hesaplanmıştır. Manyetik olmayan ürünün nikel tenörü ise %1,80 gibi yüksek bir değerde kalmıştır. Nikelin manyetik olmayan ürün içerisindeki davranımını incelemek amacıyla atık numunesi -38+20 µm ve -20 µm fraksiyonlarına ayrılarak kimyasal analize tabi tutulmuştur (Çizelge 4).

Aynı bölgenin lateritik nikel cevheri ile yapılan yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma deneyleri sonucunda, cevherin karmaşık yapıda olduğu ve nikelin Fe (özellikle götit) ve diğer mineraller içerisinde kapanım halinde olduğu belirlenmiştir (Agacayak, 2008).

Çizelge 4 incelendiğinde manyetik olmayan ürünün nikelin neredeyse tamamının -20 µm fraksiyonundan kaybedildiği görülmektedir. Bu sonuç nikel içeren minerallerin hesaplanan ortalama tane boyu değerleri ile uyum göstermektedir.

Çizelge 3. -1,18+0,212 mm fraksiyonuna uygulanan ağır sıvı testi batan ürünü mineralojik bileşimi

	Mineral	Ağırlık, %
Cr/Ni Taşıyıcı Mineraller	Ernienikelit	1,58
	Ernienikelit-Kil karışımı	3,05
	Pimelit/Ni-Smektit (Ni ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ •4(H ₂ O))	0,95
	Nepoyit Mn-Fe ile birlikte (Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	0,00
	Nimit ((Ni,Mg,Fe ⁺⁺) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈)	0,00
	Götit (Ni ile birlikte)	0,27
	Fe-Mn Oksi/Hidro	0,72
	(Ni ile birlikte)	0,72
	Kromit	2,56
	Kromit-Al	3,42
	Spinel-Fe ve Cr	0,00
	Götit (Cr ile birlikte)	1,10
	Oksitler Karbonatlar	Götit
Götit (Si ile birlikte)		11,82
Hematit		4,73
Dolomit		0,39
Dolomit-QZ karışımı		0,00
Kalsit		1,10
Silikatlar ve Killer	Kuvars	2,84
	Kuvars-Götit Karışımı	1,33
	Serpantin	1,06
	Talk	0,01
	Amfibol	0,31
	Garnet	0,32
	Killer	0,97
	Fe-Kil	1,05
	Diğer	0,97
	Toplam	100

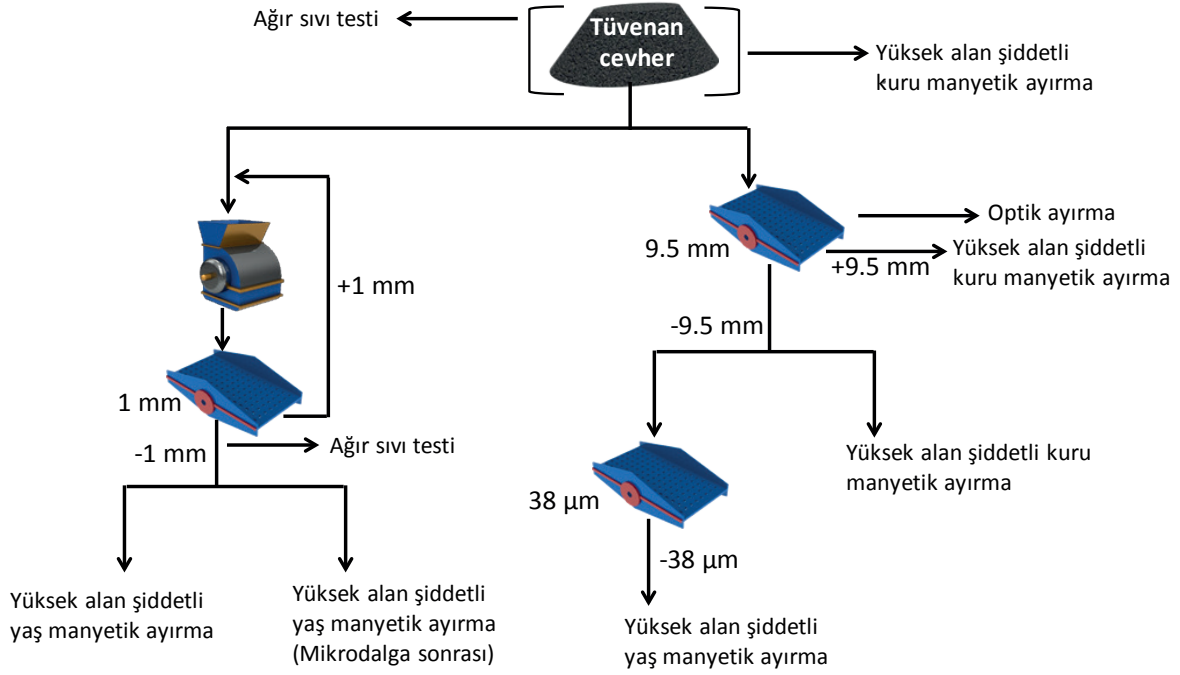
Çizelge 4. Yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma atığına ait fraksiyonel nikel analizi

Tane Boyu (µm)	Ağırlık (%)	Ni (%)	Ni verim (%)
-38+20	10,25	0,37	2,34
-20	89,75	1,78	97,66
Toplam	100,00	1,64	100,00

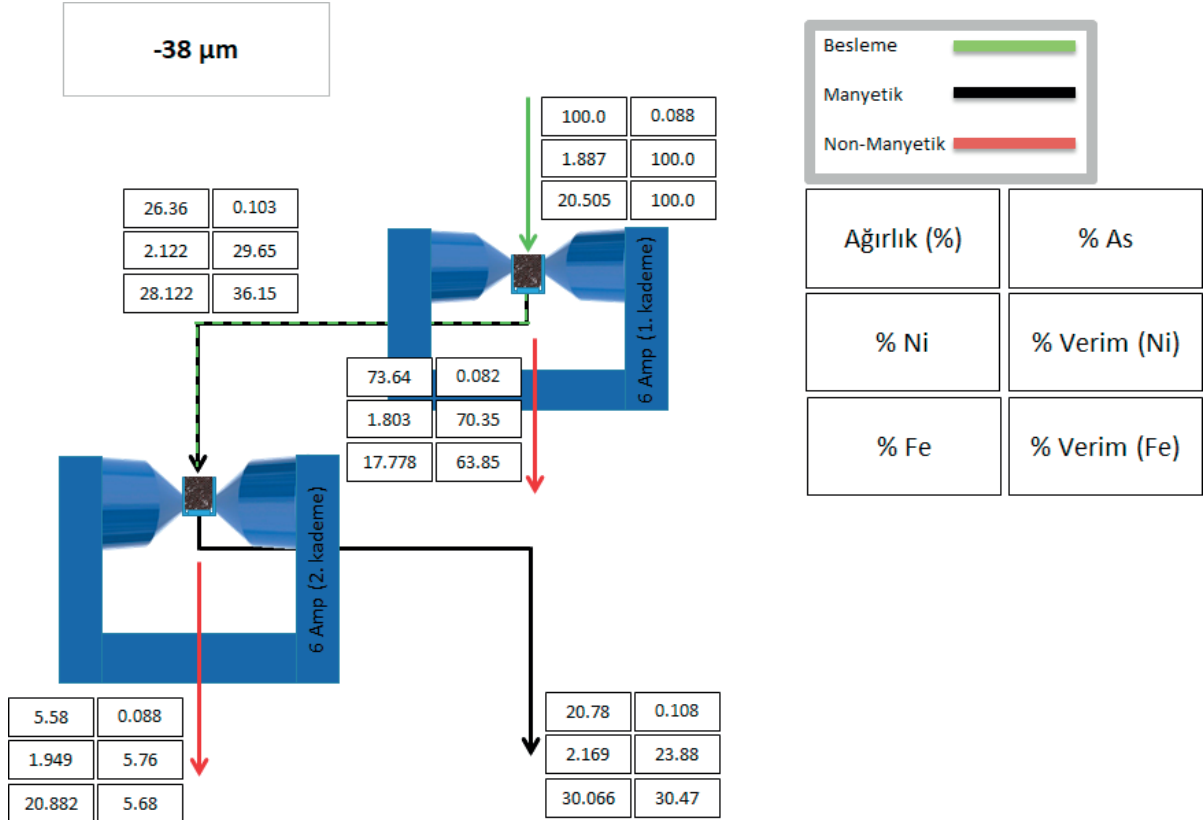
Cevherin endüstriyel ortamda çok ince öğütülmesi maliyetleri arttıracığından numunenin tamamı kırılarak 1 mm'den ince boya indirilmiş ve yeni bir deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. -1 mm frak-

siyonu ile gerçekleştirilen yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma testlerinden de kayda değer bir sonuç elde edilememiştir.

Zenginleştirme çalışmalarının son aşamasında, tüvenan cevherden temsili olarak alınan 1 mm'den ince cevher farklı sürelerde mikrodalga ile ısıtılmış ve ardından yüksek alan şiddetli yaş manyetik zenginleştirmeye tabi tutulmuştur. Zenginleştirme işlemi sonucunda nikel tenöründe önemli bir iyileşme görülmemiş, ancak mikrodalga ile ısıtma işleminin arsenik içeriğini değiştirdiği gözlemlenmiştir (Şekil 13).

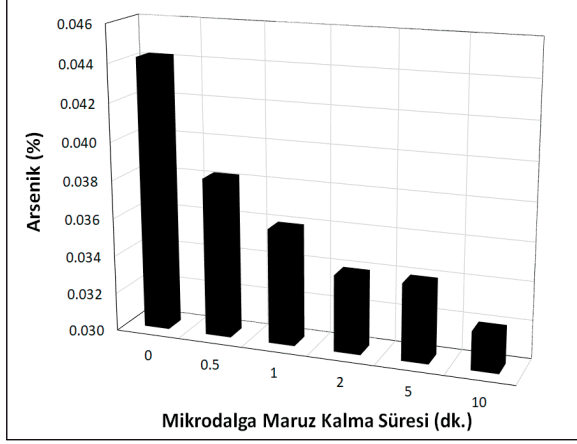


Şekil 11. Tüvenan cevher ve boyut fraksiyonlarına uygulanan zenginleştirme yöntemleri



Şekil 12. -38 µm fraksiyonu ile gerçekleştirilen yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma sonuçları

Şekil 13 incelendiğinde mikrodalga ile ısıtma süresinin artması ile arsenik miktarının önemli ölçüde düştüğü görülmektedir. Bu sonuç mikrodalgaya maruz bırakmanın cevherin zenginleştirme sürecine önemli bir etkisinin olmadığı, ancak arsenik değerlerinde bir miktar azalma sağladığı şeklinde yorumlanmaktadır.



Şekil 13. Mikrodalga ile ısıtılan cevherin arsenik tenöründeki değişim

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında Karaçam (Mihalıççık-Eskişehir) lateritik nikel cevherinin detaylı mineralojik karakterizasyon ve zenginleşme davranımının belirlenmesine yönelik MLA, ağır sıvı testleri, optik ayırma, manyetik ayırma ve mikrodalga ile ısıtma çalışmaları yürütülmüştür.

Yapılan kapsamlı karakterizasyon çalışmaları sonucunda nikelin tane boyu fraksiyonlarına neredeyse eşit olarak dağıldığı belirlenmiştir. Tüvenan cevher içerisinde iri fraksiyonlardan ince fraksiyonlara gidildikçe nikel tenöründe hafif bir artış gözlemlenmektedir. Nikelin tüm fraksiyonlara benzer oranlarda dağılması herhangi bir boydan daha iri bir malzemenin atılarak tenör artırma olasılığının çok düşük olduğu şeklinde yorumlanmaktadır. İri boyda gerçekleştirilen optik ayırma ve kuru manyetik ayırma testlerine ait sonuçlar da bu yorumu desteklemektedir. Bu yorum sonucunda boya bağlı fiziksel bir ayırım yapılması sonucunda özellikle iri boylarda yüksek nikel kayıplarının olacağı öngörülmektedir.

BSE görüntülerinden de görüleceği üzere ernienikelit ve pimelit özellikle silikat ve kil mineralleriyle

oldukça karmaşık bir yapı-doku sergilemektedir. Tane boyunun incelenmesi sadece cevher içerisindeki ana minerallerden olan kuvars mineralinin serbestleşmesine olumlu etki göstermekte olup aynı sonuç diğer ana mineraller için gözlenmemiştir. Detaylı serbestleşme analizleri tüvenan cevher içerisindeki ana minerallerin birbirleri ile ikili ve çoklu bağlılık durumlarını da ortaya koymaktadır.

Tüvenan cevher fraksiyonlarında özellikle nikel içeren götit mineralinin serbestleşme sınıflarındaki dağılımına bakıldığında bir önceki iri fraksiyona göre önemli bir serbestleşme göstermediği anlaşılmaktadır.

Ernienikelit ve götit minerallerinin tane boyutunun 14-40 µm aralığında olması özellikle iri boylarda nihai bir fiziksel zenginleştirmenin olası olmadığı şeklinde yorumlanmaktadır. Tüm zenginleştirme çalışmaları sonucunda alınan en optimum sonucun tüvenan cevherden elenerek elde edilen -38 µm fraksiyonunda elde edilmesi de bu durumun açık bir sonucudur. Ancak tesis şartlarında bu boylara yapılacak bir öğütmenin maliyeti mutlaka dikkate alınmalıdır. Ayrıca -38 µm fraksiyonu ile gerçekleştirilen yüksek alan şiddetli manyetik ayırma konsantresinin arsenik içeriğinin de nikel konsantresi için olumsuz bir etki yaratacağı düşünülmektedir.

Cevherin yoğunluk farkına dayalı bir nihai zenginleştirmeye vereceği tepkiyi belirlemek için yapılan ağır sıvı testleri sonucunda batan ürünlerin nikel tenörlerindeki kısmi artışın yanı sıra Fe ve As tenörlerinin de yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu sonuç, As içeren minerallerin Fe mineralleri ile bağlantılı olduğu şeklinde yorumlanmaktadır.

Ağır sıvı ürünleri MLA sonuçlarına göre nikel içeren ana mineral olan ernienikelit içeriği tüvenan cevherde ortalama %0,60'tan batan üründe %1,58'e çıkmaktadır. Ağır sıvı batan ürünlerinde kuvars ve dolomit miktarlarının tüvenan cevher fraksiyonlarına göre oldukça azalması uygun bir zenginleştirme yöntemi ile bu minerallerin atık olarak uzaklaştırılabileceği ve tüvenan cevher Ni tenörünün ince boylarda bir miktar artırılabilceği şeklinde yorumlanmaktadır. Tanelerin karmaşık yapı doku ilişkisi tüvenan cevherde olduğu gibi ağır sıvı batan ürünlerinde de benzerlik göstermektedir. Nikel taşıyıcı minerallerin serbestleşme problemleri ve karmaşık doku yapı ilişkileri ned-

eniyle cevherden fiziksel yöntemler ile nihai bir konsantride elde edilmesinin güç olacağı mineralojik analiz bulguları ve zenginleştirme test sonuçları ile desteklenmektedir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, katkılarından dolayı Fe-Ni Madencilik ailesine ve Fe-Ni Madencilik Genel Müdürü Sn. Birol Kaya'ya teşekkür eder.

KAYNAKLAR

Agacayak, T., Zedef, V., Aras, A., 2016. Kinetic Study on Leaching of Nickel from Turkish Lateritic Ore in Nitric Acid Solution. *Journal of Central South University*, 23 (1), 39-43.

Agacayak, T., Zedef, V., 2012. Dissolution Kinetics of a Lateritic Nickel Ore in Sulphuric Acid Medium. *Acta Montanistica Slovaca*, 17 (1), 33-41.

Agacayak, T., Zedef, V., 2011. Determination of Leach Conditions of Karacam Lateritic Nickel Ores with Sulfuric Acid Under Effect of Sodium Fluoride. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM: Surveying Geology & Mining Ecology Management*, 1, 1109-1116.

Agacayak, T., 2008. Beneficiation of Karacam (Eskisehir) Lateritic Nickel Ore by Physical and Chemical Methods. PhD Thesis, Selcuk University, Turkey.

Anon(a), 2008. <http://www.intellection.com.au>.

Anon(b), 2008. http://www.lktech.com.au/Products_Services/MLA/index.htm.

Can, N. M., Çelik, İ. B., 2009. Proses Mineralojisi: Cevher Hazırlamadaki Önemi, Ölçüm Yöntem ve Araçları-Bölüm I. *Madencilik*, 48 (1), 43-53.

Çiftçi, H., Atik, S., 2014. Lateritik Cevherlerden Nikel Kazanımında Biyoliç Yöntemi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 30 (4), 275-284.

Elias, M., Donaldson, M. J., Gliorgetta, N., 1975. *Geology, Mineralogy and Chemistry of Lateritic Nickel-Cobalt Deposits Near Kalgoorlie Western Australia*. *Economic Geology*, 76 (4), 1775-1783.

Eliopoulos, D. G., Economou, M., 2000. Geochemical and Mineralogical Characteristics of Fe-Ni and Bauxitic-Laterite Deposits of Greece. *Ore Geology Review*, 16 (1-2), 41-58.

Girgin, İ., Obut, A., Ucyildiz, A., 2011. Dissolution Behaviour of a Turkish Lateritic Nickel Ore. *Minerals Engineering*, 24 (7), 603-609.

Golightly, J. P., 1981. Nickeliferous Laterite Deposits. *Economic Geology*, 75, 710-735.

Kursunoglu, S., Kaya, M., 2015. Dissolution Behavior of Caldag Lateritic Nickel Ore Subjected to a Sequential Organic Acid Leaching Method. *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 22, 1131-1140.

Köseler, M. 2012. Mikrodalga Etkisinde Adatepe (Karaçam) Lateritik Cevherinin Liçing Şartlarının Belirlenmesi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Landers, M., Gilkes, R. J., 2007. Dehydroxylation and Dissolution of Nickeliferous Goethite in New Caledonian Lateritic Ni Ore. *Applied Clay Science*, 35 (3-4), 162-172.

Nasuh, A., 2014. Nickel Extraction from Eskisehir-Karacam Lateritic Ore by Pressure Leaching with Sulphuric Acid. PhD Thesis, Hacettepe University, Turkey (in Turkish).

Oliverira, S. M. B., Partiti, C. S. M., Enzweiler, J., 2001. Ochreous Laterite: A Nickel Ore from Punta Gorda. *Cuba Journal of South American Earth Sciences*, 14 (3), 307-317.

Oxley, A., Barcza, N., 2013. Hydro-pyro Integration in the Processing of Nickel Laterites. *Minerals Engineering*, 54, 2-13.

Queneau, P. E., 1970. The Recovery of Nickel From its Ores. *Journal of Metals*, 22, 44-48.

Thorne, R., Herrington, R., Roberts, S., 2009. Composition and Origin of The Çaldag Oxide Nickel Laterite. *W. Turkey. Mineralium Deposita*, 44 (3), 581-595.

Ucyildiz, A., Girgin, İ., 2017. High Pressure Sulphuric Acid Leaching of Lateritic Nickel Ore. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53 (1), 475-488.

Whittington, B. I., Muir, D., 2000. Pressure Acid Leaching of Nickel Laterites: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 21, 527-600.

Zainol, Z., 2005. The Development of a Resin-in-Pulp Process for the Recovery of Nickel and Cobalt from Laterite Leach Slurries. Perth Australia: Murdoch University, 2-3.

Zhu, De-qing, Cui, Y., Sarath H., Keith, V., PAN, J., 2012. Mineralogy and Crystal Chemistry of a Low Grade Nickel Laterite Ore. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 22, 907-916.

Zubryckij, N., Evans, D. J. I., Mackiw, V. N., 1965. Preferential Sulfation of Nickel and Cobalt in Lateritic Ores. *Journal of Metals*, 17, 478-486.



Orijinal Araştırma / Original Research

AN ANALYSIS AND COUNTERMEASURES OF FATAL ACCIDENTS CAUSED BY FIREDAMP EXPLOSIONS IN UNDERGROUND COAL MINES IN TURKEY

TÜRKİYE'DE YERALTI KÖMÜR MADENLERİNDE GRİZU PATLAMALARININ NEDEN OLDUĞU ÖLÜMLÜ İŞ KAZALARININ ANALİZİ VE KARŞI ÖNLEMLER

Arif Emre Dursun^{a,*}

^a Konya Teknik Üniversitesi, İş Sağlığı ve Güvenliği Programı, Konya, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 21 Kasım / November 2019

Kabul Tarihi / Accepted : 27 Haziran / June 2019

ABSTRACT

Keywords:
Underground coal mining,
Fatal accident analysis,
Firedamp explosions,
Occupational health and safety,
Statistical analysis

Fatal accidents in underground coal mines in Turkey are common and experienced frequently. The major accident categories for underground coal mining in Turkey are gas related accidents (firedamp and outbursts), roof falls, flooding, fire and transport. In recent years, coal mine gas related accidents in Turkey, which are usually caused by firedamp and outbursts, are still threatening miners' lives. Firedamp explosions are majorly serious mine accidents that can occur quickly and cause great deal damage. In this study, work-related accidents caused by firedamp and another gas accidents in Turkey between the years 2010-2016 were analyzed. As a result of these analyses, the number of deaths in underground coal mines in the past 7 years is 550 and the fatality rate is found to be 96.86%. The percentage of gases as the cause of the deaths is 70.18%. In this study, countermeasures are proposed that can prevent and control firedamp explosions and other gas related accidents.

ÖZ

Anahtar Sözcükler:
Yeraltı kömür madenciliği,
Ölümlü iş kazaları analizi,
Grizu patlamaları,
İş sağlığı ve güvenliği,
İstatistiksel analiz

Türkiye'de yeraltı kömür madenlerinde ölümlü iş kazaları yaygındır ve çok sıklıkla yaşanmaktadır. Türkiye'de yeraltı kömür madenciliğinde yaşanan başlıca kaza kategorileri grizu patlamaları ve püskürmeler, göçükler, sel baskını, nakliye ve yangınlardır. Son yıllarda, Türkiye'de genellikle grizu patlamaları ve püskürmeler nedeniyle oluşan gaz patlamalarının neden olduğu yeraltı kömür madeni kazaları, madencilerin hayatlarını tehdit etmektedir. Grizu patlamaları, ani ortaya çıkan ve büyük zarar verebilen büyük çaptaki ciddi maden kazalarıdır. Bu çalışmada Türkiye'de 2010-2016 yılları arasında yeraltı kömür madenlerinde grizu ve diğer gazların neden olduğu iş kazaları analiz edilmiştir. Analizler sonucunda bu 7 yıl içerisinde yeraltı kömür madenlerinde meydana gelen ölüm sayısı 550 ve ölüm oranı %96,86 olarak bulunmuştur. Bu ölümlerin nedenleri arasında gazların oranı %70,18'dir. Bu çalışmada grizu ve diğer gaz kazalarını önleyebilecek ve kontrol altına alabilecek önlemler önerilmektedir.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: aedursun@ktun.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-2001-7814>

INTRODUCTION

Mining, especially underground coal mining is a complex organization of many work disciplines. Needs and facilities such as underground excavation for production, support to roof in order to provide a safe environment, ventilation, drainage of the mines, transportation etc. are important in terms of occupational safety. The occupational safety problem emerges mainly during the production process. The production process consists of main activities such as excavation, support, transportation, installation and operation of the necessary equipment and systems and related activities such as provision of material support. Accidents can occur at any moment during this process as a result of the environmental conditions, the machines used and the negativities that occur in the harmony of the workers. For this reason, underground coal mining is accepted as the riskiest field of work in the world (Sarı et al., 2004; Sarı et al., 2009; Maiti and Khanzode, 2009; İphar, 2010; Khanzode et al., 2011; Durşen and Yasun, 2012; Mahdevvari et al., 2014; Dursun et al., 2017a; b). Accidents in underground coal mines are caused by collapses, pillar outbursts, gas and dust explosions, coal dust explosions, blasting accidents, roof falls, transport and hoisting accident, flooding, use of machinery and equipment, electricity usage, mine fires, blasting accident and shock waves, materials dropping or slipping, lack of air, poisonous and choking gases etc. (Güyağüler and Bozkurt, 1993; Chen et al., 2013; Küçük and Ilgaz, 2015).

Looking at the history of world mining, it is seen that many accidents occur in underground coal mines resulting in death and major financial losses. It is known that a significant majority of the causes are due to the sudden increase in the concentrations of explosive and poisonous gases such as methane (CH_4), carbon monoxide (CO) and carbon dioxide (CO_2) and that the oxygen (O_2) required for the workers falls into inadequate concentrations (Aydin and Barış, 2015).

When investigated the major problems in the underground mining industry occurring in Turkey and globally, risks factors such as firedamp explosions and coal dust explosions that cause mass fatalities, are frequently encountered and are pointing to these two risk factors as the main

problems of underground mining (Güyağüler, 2002; Xian-gong et al., 2009; İphar, 2010; Chen et al., 2013; Chunli et al., 2014; Wang et al., 2014; Fu et al., 2017; Yin et al., 2017).

Since the objective in occupational health and safety is prevention and protection, the prevention of risks that cause mass fatalities is very important in terms of occupational health and safety (Ergun, 2007).

As known, Turkey is in the top rankings in the world when it comes to occupational related accidents, and mining accidents have increased significantly in recent years. According to The Social Security Institution (SGK) data; a total of 911 mine workers lost their lives during mining activities (Coal (lignite and hard coal) mining + metal ore mining + other mining and quarrying) within the last 7 years (2010-2016). When these fatal accidents are examined, it is seen that most accidents occur in underground coal mines, and the most frequent cause of these accidents are firedamp explosions, collapses and mine fires. In order to eliminate threats of firedamp explosions and other gas related accidents, it is necessary to establish control and an early warning system where hazardous gases can be continuously monitored in underground coal mines of Turkey. Since the use of remote monitoring and control systems in underground mining has become quite widespread, along with the advancement in electronics, usage of these systems has become a legal requirement in most of the developed countries. This study aims to highlight basic health and safety problems in underground mining enterprises as well as preventative countermeasures against firedamp explosions which are one of the leading problems of the mining industry.

1. COAL RESERVES AND PRODUCTION IN TURKEY

In terms of Turkey national reserves and production quantities, lignite can be evaluated as being at medium level and hard coal at low level on the world scale. Turkey has 2.1% of total world coal reserves including anthracite and which those of 8.7% of total world lignite reserves and 3.6% of total world lower bituminous coal and lignite. Since most of Turkey's lignite has low calorific value, its

use in thermic power plants is at the forefront. Approximately 46% of Turkey's lignite reserves are located in the Afşin-Elbistan coalfield. The most important hardcoal reserves of Turkey are in and around Zonguldak coalfield. The lignite/lower bituminous coalfields are spread over all regions in Turkey, and the calorific values of the lignite/lower bituminous coal in these areas range between 1000-5000 kcal/kg. Approximately 68% of the total lignite/lower bituminous coal reserves Turkey are low in calories, with 23.5% between 2000-3000 kcal/kg, 5.1% between 3000-4000 kcal/kg, 3.4% are over 4000 kcal/kg. The most important coal reserves in Turkey are located in the Zonguldak coalfield. As of 2017, the total reserve amount of Turkey together with lignite, asphaltite and hard coal is around 18.77 billion tons. Lignite and lower bituminous coal reserve quantities are 17.27 billion tonnes whereas hard coal reserve is 1.5 billion tonnes (Figure 1) (TKİ, 2018). In Turkey where the type of production is underground and open pit mining, the underground coal mines are mostly located in the Trakya coalfield (Edirne, Tekirdağ), the Aegean coalfield (Soma, Gediz, Muğla, Eynez), the Karaman coalfield (Karaman, Ermenek), the Bursa-Balıkesir coalfield, Kütahya/Tavşanlı coalfield, Ankara/Beypaşarı coalfield and the Zonguldak coalfield (Zonguldak, Bartın). There are also underground coal mines in Çayırhan, Merzifon and Suluova which are smaller in scale. During the period of 2010-2016, when the total amount of coal produced by underground mining was evaluated, it was found

that within these seven years 76 million tonnes of lignite and 15.1 million tonnes of hard coals were extracted in total (Figure 2).

2. GASES THAT CONSTITUTE OF MINE AIR

Mine air that fills the underground mine area is a type of air that is almost always dusty and consists of water vapour and a mixture of gases. Negative changes in the underground air are generally seen as a decrease in the amount of

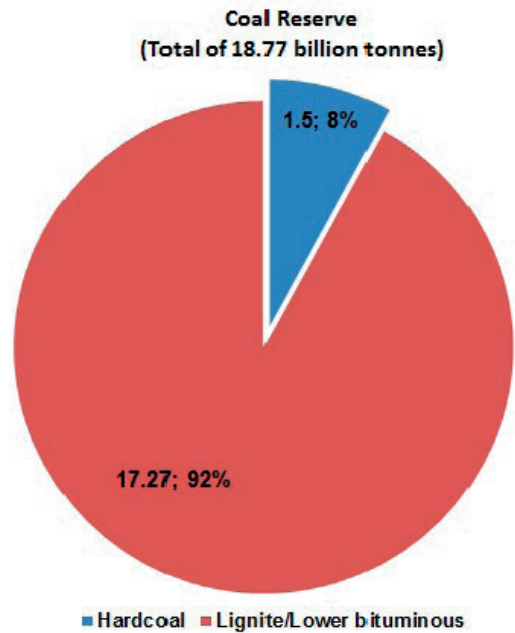


Figure 1. Lignite and hardcoal reserves in Turkey since 2017 (TKİ, 2018)

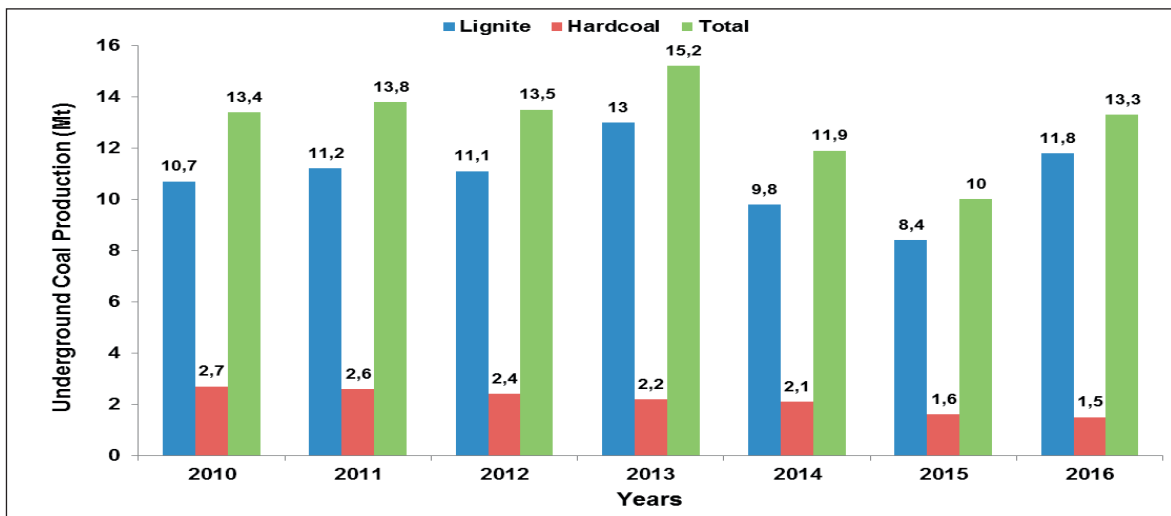


Figure 2. Coal production from underground coal mines in Turkey during 2010-2016 (TKİ, 2016; TTK, 2016)

O₂ and an increase in CO₂ and other gases. This change pollutes the air of the mine, causing the accumulation of flammable, suffocating and poisonous gases in the environment. Examples of flammable gases include CH₄, CO and hydrogen (H₂); suffocating gases include CO₂, nitrogen (N₂) and CH₄. Whereas poisonous gases include CO, all oxides of nitrogen (N), hydrogen sulfur (H₂S), sulfur dioxide (SO₂) and etc. (Durşen and Yasun, 2012).

The air that comes out of the mine is called exhaust or return air. Any poisonous or explosive gas present in the mine air is called “active gas”. The mixing of air with dangerous gases (CH₄, CO, H₂S etc.) causes the formation of gases such as firedamp and blackdamp. These are extremely dangerous gases for the workers’ health and mines.

CH₄+ Air: Also known as CH₄ marsh gas is highly flammable. The combination of air, and CH₄, an explosive and suffocating gas that is extremely dangerous, is called firedamp.

CO + Air: Carbon monoxide which is a light gas, with a specific weight similar to the air, is a highly toxic gas and also has an explosive nature. It is mostly found in coal mines.

H₂S + Air: Sulphurous hydrogen or hydrogen sulphide is a highly toxic gas. It has a harsh smell similar to rotten eggs. Hydrogen sulphide, which is rarely seen in dangerous quantities, is also explosive at high concentrations.

CO + CH₄+ CO₂ + H₂ + N₂: Creates a toxic, suffocating and explosive atmosphere. These are known as the poisonous gases that emerge after firedamp explosions.

CO₂ + N₂ is known as blackdamp or choke damp. It is a suffocating gas (Durşen and Yasun, 2012).

In this context, the primary requirement for keeping the atmosphere in underground coal mines safe is to consistently and regularly monitor the concentrations of gases such as O₂, CO, CO₂, H₂S and CH₄ in the mine air (Dursun et al., 2017a, b; Mallı et al., 2014; Liu et al. 2013). By doing so, short and long term changes in the mine air can be observed from the obtained data, which provides early warning against the explosive and poisonous atmosphere that may occur in all sections of the mines where the miners are located. The gases in the underground mines and the hazards they create are given in Table 1.

3. MAJOR GLOBAL MINING ACCIDENTS CAUSED BY GASES

In many countries around the world, especially China, France and Japan, thousands of people have lost their lives due to mining disasters. A total of 6811 miners lost their lives in 12 of the largest mining disasters with the highest death tolls in history. The mining disaster which occurred in China, in 1942, has had the most fatalities so far. 1549 people lost their lives in the accident in China. Mine accidents have usually occurred as a result of trapped gas, CH₄ explosions, CO poisoning and coal dust explosions. In Table 2 lists global mining disasters caused by major, deadly firedamp explosions and other gas accidents.

Table 1. The main toxic gases found in underground coal mines

Gases	Hazards
Methane (CH ₄)	Explosion, burning and asphyxiation (Suffocation)
Carbon Monoxide (CO)	Asphyxia (Suffocation), Explosion
Carbon dioxide (CO ₂)	Suffocating
Hydrogen Sulfide (H ₂ S)	Eye and respiratory irritation
Oxygen shortage	Anoxia (lack of oxygen in the body tissues)
Diesel engine smoke, nitrogen oxides (NO, N ₂ O, NO ₂)	Respiratory irritation, lung cancer

Table 2. Major global mining disasters caused by firedamp and other gas accidents (Yasar et al. 2015)

Place	Year	Cause	Death Toll
Benzihu / China	1942	Explosion of Gas and Coal Dust Mixture	1549
Courrieres / France	1906	Fire/Explosion	1099
Mitsubishi Hojyo / Japan	1914	Firedamp Explosion	687
Laobaidong / China	1960	Firedamp Explosion	684
Mitsui Miike/Japan	1963	Coal Dust Explosion/CO Poisoning	458
Senghenydd / Wales	1913	Coal dust explosion	439
Wankie / Zimbabwe	1972	Gas explosion	426
Dhori / India	1965	Firedamp Explosion	375
Chasnala/India	1975	Firedamp Explosion	372
Oaks / England	1866	Firedamp/coal dust explosion	361
Monongah / USA	1907	Firedamp/coal dust explosion	361

4. ANALYSIS OF FATAL MINE ACCIDENTS IN TURKEY CAUSED BY FIREDAMP EXPLOSIONS

When analyzed the major mine accidents that have occurred in Turkey, firedamp explosions comes as one of the top causes of many accidents with a large number of deaths. Firedamp explosions, which are caused by methane gas, are the first causes of fatal mine accidents. The major mining accidents that have occurred in underground coal mines in the last 30 years in Turkey are given in Table 3 (TMMOB, 2010; Atalay, 2015). As can be understood from this, firedamp explosions, mine fires and gas poisonings are the major causes of fatal mine accidents.

In this study, firedamp and other gas accidents are investigated in underground coal mines at

Turkey between 2010-2016. Firedamp and other gas accidents data obtained from The Social Security Institution (SGK) and Chamber of Mining Engineers and also two websites named devmadensen.org.tr and madenciyim.com which are recording mine accidents on a daily basis have been examined.

During the years of 2010 to 2016, the percentage of accidents in the mining sector (Hardcoal and lignite mining + metal mining + other mining and quarrying) was 6.72% compared to occupational accidents in all sectors. In the mining sector, the percentage of mine accidents in coal mining is 82.96% (Table 4). When analyzed the rate of fatal mine accidents, the percentage in all of the coal mining is 46.90% whereas underground coal mining is 82.74% (Figure 3) (SGK, 2016, Dev Maden Sen, 2017).

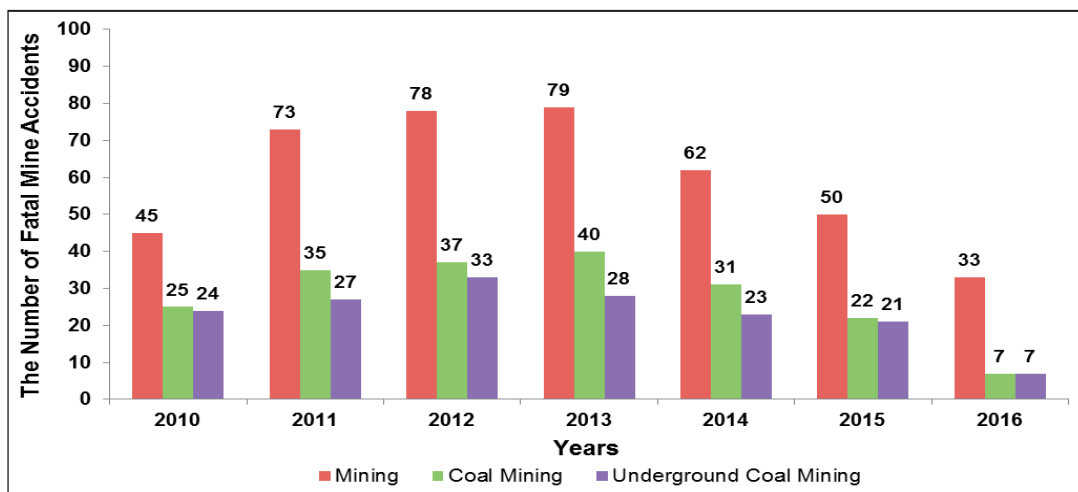


Figure 3. The number of fatal mine accidents in Turkey's mining sector between 2010 to 2016 (SGK, 2016; Dev Maden Sen, 2017);

Table 3. Major firedamp explosion and other gas accidents in Turkey (TMMOB, 2010; Atalay, 2015)

Place	Year	Cause	Fatalities
Armutçuk	March 7, 1983	Firedamp Explosion	103
Kozlu/	April 10, 1983	Firedamp Explosion	10
Yeni Çeltek	July 14, 1983	Firedamp Explosion	5
Amasra	January 31, 1990	Firedamp Explosion	5
Yeni Çeltek	7 February, 1990	Firedamp Explosion	68
Kozlu	March 3, 1992	Firedamp Explosion	263
Sorgun	March 26, 1995	Firedamp Explosion	37
Aşkale	August 8, 2003	Firedamp Explosion	8
Ermenek	November 22, 2003	Firedamp Explosion	10
Bayat	August 9, 2004	Firedamp Explosion	3
Gediz	April 21, 2005	Firedamp Explosion	18
Dursunbey	June 2, 2006	Firedamp Explosion	17
Mustafakemalpaşa	December 10, 2009	Firedamp Explosion	19
Dursunbey	February 23, 2010	Firedamp Explosion	13
Karadon	May 17, 2010	Firedamp Explosion	30
Kozlu	January 8, 2013	Firedamp Explosion	8
Soma	May 5, 2014	Fire because of gas explosion/CO poisoning	301
Total			918

Table 4. Occupational accident statistics in Turkey's mining sector between 2010 to 2016 (SGK, 2016; Dev Maden Sen, 2017)

Years	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Number of General Occupational Accidents	62,903	69,227	74,871	191,389	221,366	241,547	286,068
Occupational Accidents in Mining	9,007	10,368	9,818	13,901	12,613	10,062	11,356
Occupational Accidents in Coal Mining	8,150	9,217	8,828	11,285	10,026	7,426	8,274
Number of Fatal Occupational Accidents in Mining	45	73	78	79	62	50	33
Number of Fatal Accidents in Coal Mining	25	35	37	40	31	22	7
Number of Fatal Accidents in Underground Coal Mining	24	27	33	28	23	21	7
Number of General Fatalities	1,444	1,700	744	1,360	1,626	1,252	1,405
Number of Fatalities in Mining	124	114	44	80	387	79	83
Number of Fatalities in Coal Mining	86	55	20	36	352	26	11
Number of Fatalities in Underground Coal Mining	73	28	38	37	343	23	8

When analyzed deaths of all mine accidents, the fatality rate in all coal mining is 64.32%, while fatality rate in underground coal mining has increased considerably at a rate of 93.86% with almost every case of mine accidents resulting in death. In Turkey during the years 2010-2016, coal production by using underground coal mining methods, the death rate per 1 million tonnes reached its highest in 2014, and was found to be

28.824 (Figure 4). Figure 5 shows the fatal mine accident rates versus the production rate of 1 million tonnes of coal. And figure 6 shows the death from firedamp and other gas related accidents versus the production rate of 1 million tonnes of coal. According to Fig 5, the fatal mine accident rate per 1 million tonnes was the highest in 2012 at 2.44, while in Fig 6 the death rate from gas per 1 million tonnes was the highest in 2014 at 25.294.

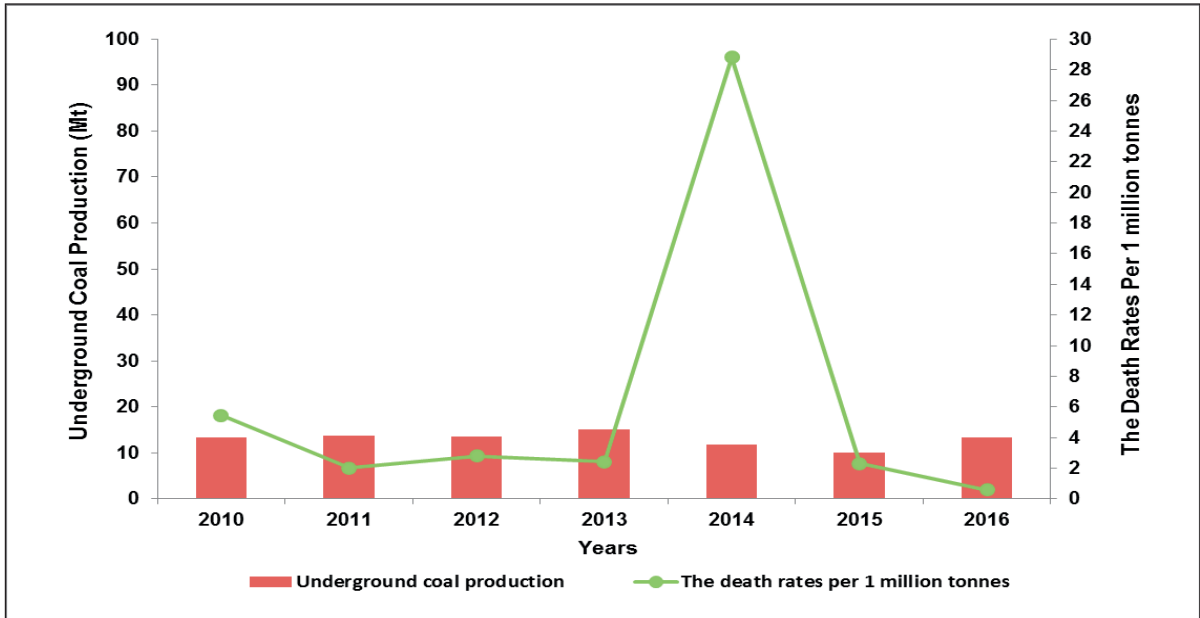


Figure 4. Coal production in Turkey’s underground coal mines (lignite, hard coal) between 2010 to 2016, and the death rates per 1 million tonnes (SGK, 2016; Dev Maden Sen, 2017; TKI, 2016; TTK, 2016)

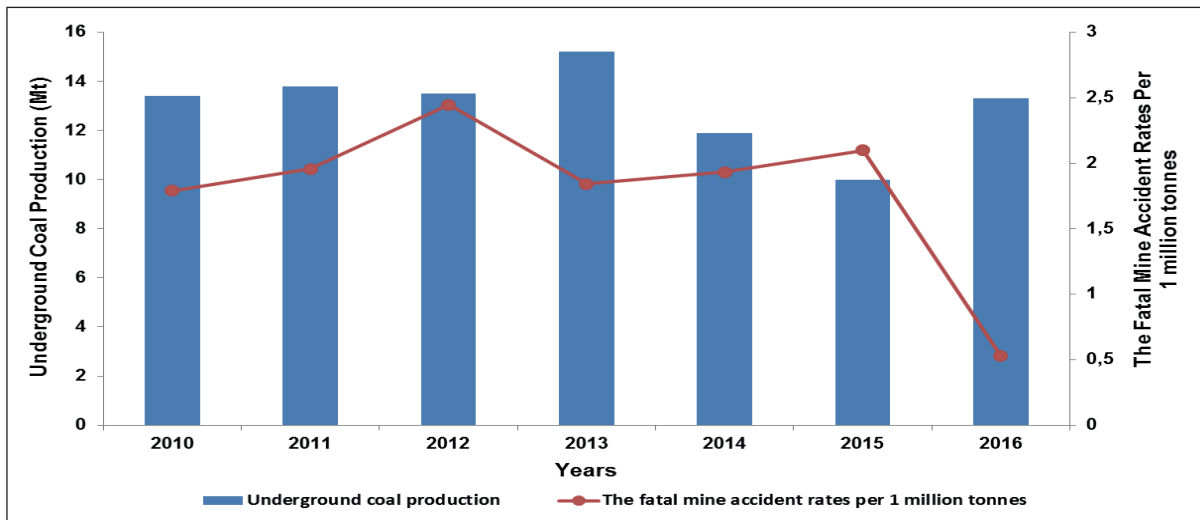


Figure 5. Coal production in Turkey’s underground coal mines (lignite, hard coal) between 2010 to 2016, and the fatal mine accident death rates per 1 million tonnes (SGK, 2016; Dev Maden Sen, 2017; TKI, 2016; TTK, 2016)

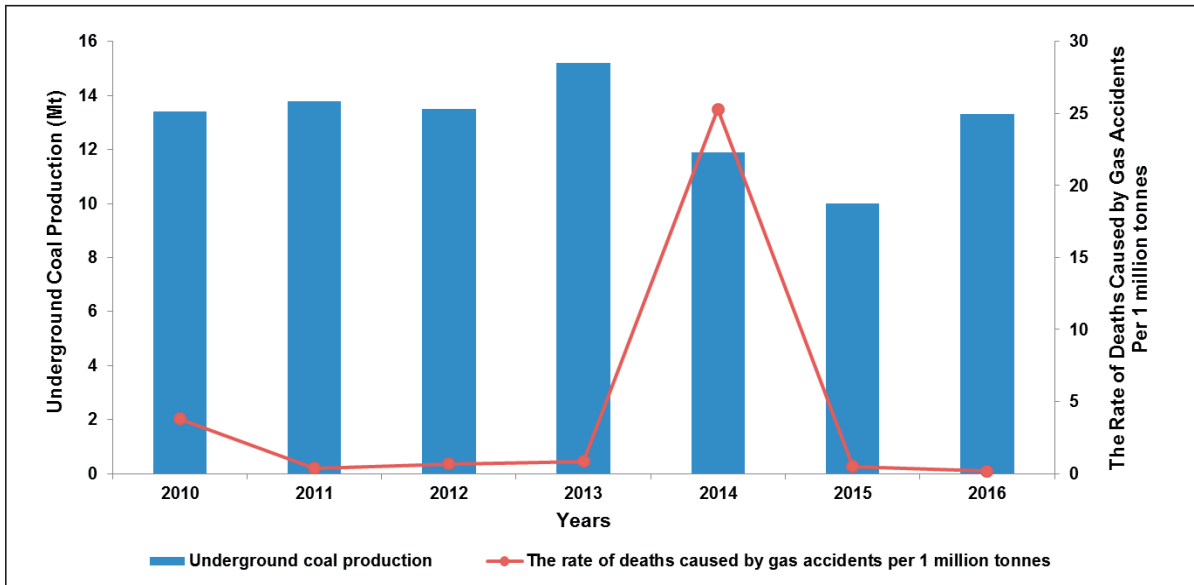


Figure 6. Coal production in Turkey’s underground coal mines (lignite, hard coal) between 2010 to 2016, and the rate of deaths caused by gas accidents per 1 million tonnes (SGK, 2016; Dev Maden Sen, 2017; TKI, 2016; TTK, 2016)

Underground coal mine accidents are caused by firedamp explosions, coal or gas outburst, coal dust explosions, collapses, mine fires, transport and hoisting accidents, accidents involving energy and mechanics, poisoning and suffocation caused by various gases, water floods, electricity, use of explosives and other risks. In Turkey, the number of fatal mine accidents in underground coal mining between 2010-2016 was 163 and the total number of deaths was 550. Of these deaths, 386 were caused by deaths from firedamp and other gas accidents. When we investigated the causes

of fatal mine accidents in underground coal mining in Turkey, between 2010 and 2016, it is seen that the causes of mine accidents are gathered six main categories. These categories are gas related accidents (firedamp explosion, poisoning-suffocation, and other gas accidents), collapses, transportation-support-falls, mine water floods, electrical currents and other accidents. The most frequent cause of death is firedamp explosions or other gas related accidents and the fatality rate is the highest at 70.18% (Figure 7). When analyzed the distribution of deaths caused by firedamp and

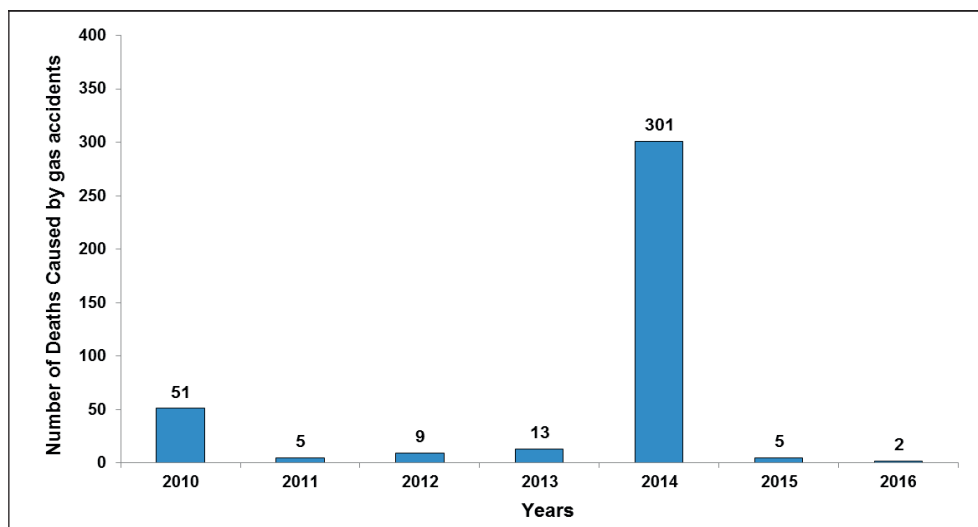


Figure 7. Percentage of different type of accident in underground coal mines in Turkey between 2010 to 2016 (SGK, 2016; Dev Maden Sen, 2017.)

other gas related accidents in years the highest rate was in 2014 due to an accident that occurred in Soma that year. In addition, the second highest rate in 2010 was due to the deaths that occurred in a firedamp explosion at Dursunbey and Karadon (Figure 8).

5. MEASURES REQUIRED TO BE TAKEN AGAINST FIREDAMP EXPLOSIONS

Since the purpose in occupational health and safety is prevention and protection, the prevention of firedamp explosions that cause mass fatalities is the most important in terms of occupational health and safety. The presence of CH₄ gas in underground is an unchangeable fact in most underground coal mines. Therefore, learning to work with CH₄ that is present in the mine, and taking precautions while being aware of the risks of CH₄ hazards, provides an accident-free working environment. It is essential that the necessary data is collected and the work is carried out in advance and done in a timely manner in order to prevent firedamp explosions and to minimize the negative consequences. It has been emphasized in this study that in order to minimize and prevent

accidents caused by firedamp explosions and other gas related accidents, it is necessary to take precautions in advance. Some recommendations that need to be taken in order to avoid firedamp explosions and other gas related accidents in Turkey underground coal mines are given below;

The majority of Turkey's coal mines are small coal mine, generally coal production technology is poor, equipment is inadequate, mining methods is underdeveloped, and the adequate safety guarantee is lack.

Firstly, safety technology especially gas monitoring system should be obligated by Turkish State. Gas monitoring systems should be established in underground coal mines and abnormal gas accumulation, that is to say, the concentration of gas in the environment, should be detected immediately in case it exceeds the determined limit value and it should be dealt with in a timely manner. Continuous monitoring of the hazardous gases in mine environment is essential for ensuring safe coal production. Nowadays, in many countries, wireless sensor network technique is widely used for monitoring of hazardous gases concentration in underground coal mines. So, in Turkey, wireless sensor network technique should be used

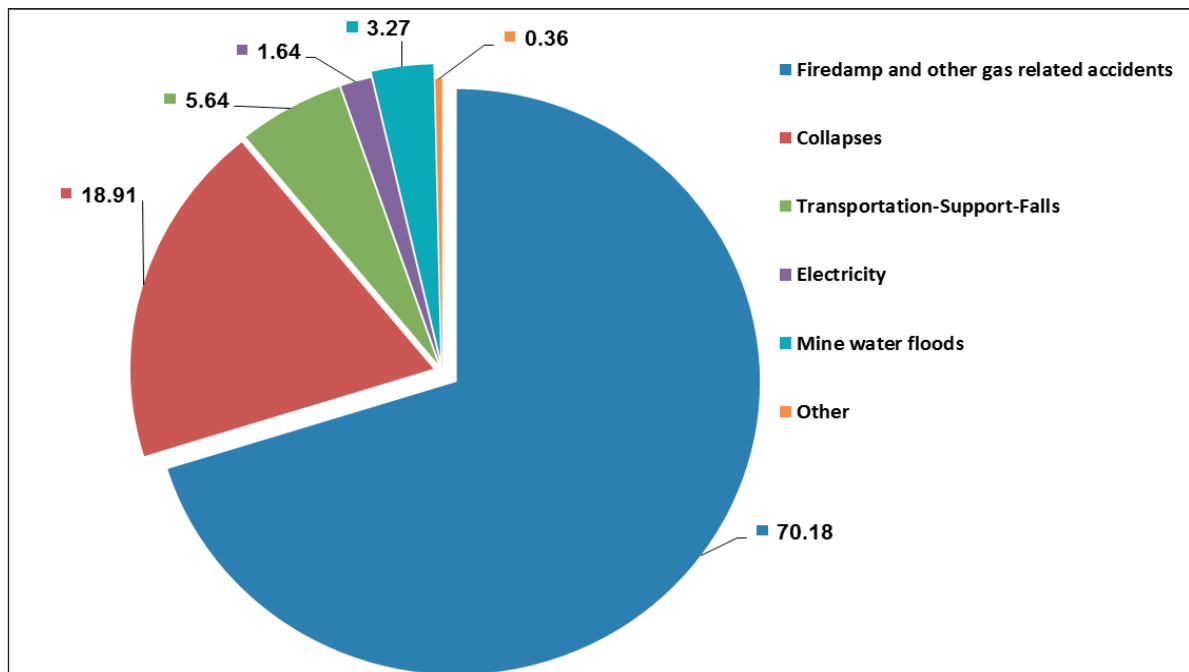


Figure 8. Fatalities caused by firedamp explosions and other gas related accidents between 2010 to 2016 (SGK, 2016; Dev Maden Sen, 2017.)

for monitoring of hazardous gases in the underground coal mine environment.

- Secondly, the No 6331 Occupational Health and Safety Law and Regulation of Occupational Health and Safety in Mine workplaces are poor for gas explosion protection control equipment and safety inspections. Explosion protection control equipment and safety inspections, firedamp explosion preventive equipment and safety measures should be increased by Law.

- Coal mine safety and gas control management is poor in Turkey. CH₄ and CO₂ are the main cause of gas outburst and explosion incidents and its great threat for the underground coal mining. These two gases should be controlled by using safety gas management technology. For this reason, continuous gas monitoring and rapid data retrieval systems should be strengthened by investigating firedamp explosion prevention and control technology in underground coal mines. In the event of the limit values of the gases being exceeded, the emergency signal should be sent automatically to the relevant units and the danger should be determined before an explosion takes place. The control and management of the ignition sources that could cause the explosion should be strengthened, ignition equipment that could trigger an explosion should be removed, and ex-proof materials should be used to prevent electric arc and sparks in electrical equipment.

- The majority of Turkey's coal mine employees don't have high level of educational, and the mobility of worker is relatively large, the training of employee's firedamp explosion knowledge needs to be strengthened. Employees should be educated about the danger of gases. The knowledge of dangers and safety conditions of underground coal mine environment should be given the employees.

- One of the most important precautions to prevent the gas concentration from rising suddenly in the mine is to have control boreholes. The application mechanism of these boreholes can be elaborated. The location of the gas meters in the central monitoring station must be adjusted according to the gas concentration, fire dams (water and dust) that prevent explosions must enter the legislation, ventilation systems must be built with

computer-aided designs and scientifically proven to be realistic, the limit values of the gases referred to in the regulations must be rearranged to comply with international standards for safety and the limit values of gases not being in the regulation must be added to the legislation.

- The No 6331 Occupational Health and Safety Law and Regulation of Occupational Health and Safety in Mine workplaces should be rearranged for prevention of firedamp explosions and other gas accidents and some international standards for safety management technology should be entered the regulations.

CONCLUSIONS

This study investigated and analyzed the fatal mine accidents caused by firedamp explosions and other gas related accidents in underground coal mines in Turkey during 2010-2016, and some recommendations were made. In the last 7 years, the primary cause of fatal mine accidents in Turkey has been firedamp explosions and other gas related accidents. A serious number of deaths have occurred due to firedamp explosions. In 2014, the mine accident in Soma (fire because of gas explosion/CO poisoning) was recorded as the biggest fatal mining disaster in Turkey. In the past 7 years, 386 mine employees lost their lives in accidents resulting from firedamp explosions, poisoning, fires and other gas related accidents. These accidents also resulted in serious economic losses. When we examine the major mine accidents that have been experienced in Turkey in the last 25 years, accidents caused by firedamp explosions in underground coal mining are at the top of the list and are accidents in which many deaths occurred. As a result of the studies and researches carried out, it is clear that firedamp explosions are the greatest risk factor in underground mining. This fact is supported by Turkey and world statistics. Mass fatalities in the mining sector have often been the result of the risk of this firedamp explosion resulting in undesirable consequences. For this reason, in this study, the mine accidents caused by firedamp explosions and other gas related accidents in Turkey were analyzed and some measures and recommendations were put forward. As a result,

the main cause of firedamp explosions in the world and in Turkey is that it is not determined in time that the gas concentrations in the environment are above the determined limit values. For this reason, in underground coal mines where more or less gas is generated, gas monitoring and early warning systems must be installed and the air of the mines must be monitored and recorded throughout the existence of the mine. It is necessary to ensure both the safety of the mine and to establish a system in accordance with the relevant laws and regulations by implementing an early warning system for fire and dangerous gases. The most rational measure and solution that can be taken underground, especially in coal mining, is to monitor the levels of the gases and ensure that they are constantly kept under control.

REFERENCES

- Atalay, F., 2015. The History of the Coal Mining Industry and Mining Accidents in the World and Turkey. *Turkish Thoracic Journal*, 16(1), 5-8.
- Aydın, S., Barış, K., 2015. Analysis of Accuracy of Sensor Readings and Locations in Gas Monitoring Networks in Underground Coal Mines: TTK Kozlu Colliery, *Scientific Mining Journal*, 54(2), pp.19-32.
- Chen, H., Qi, H., Feng, Q., 2013. Characteristics of Direct Causes and Human Factors in Major Gas Explosion Accidents in Chinese Coal Mines: Case Study Spanning The Years 1980-2010, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 26, pp. 38-44.
- Chunlia, Y., Xiangchunb, L., Yanbinc, R., Yiliangb, Z., Feifeib, Z., 2014. Statistical Analysis and Countermeasures of Gas Explosion Accident In Coal Mines. *Procedia Engineering*, 84, pp.166-171.
- Dev Maden Sen, 2017. Türkiye Devrimci Maden Arama ve İşletme İşçileri Sendikası-Dev Maden Sen, <http://www.devmadensen.org.tr/k/aciklamalar/kaza-raporlari/> (Aralık, 2017).
- Dursun, A.E., Terzioğlu, H., Yalçın, G., Ağaçayak, A.C. 2017a. Importance of Developing A New Early Warning System to Detect the Harmful Gases in Underground Coal Mines, 6 th International Vocational Schools Symposium, UMYOS 2017, Bosnia & Her, s. 615-622.
- Dursun, A.E., Terzioğlu, H., Yalçın, G., Selek, M., Çalkaya, M. 2017b. Developing A New Early Warning System To Detect The Methane (CH₄) Gas in Underground Coal Mines, International Symposium on Occupational Health and Safety in Mining'2017, Adana, Turkey s. 534-522.
- Durşen, M., Yasun, B., 2012. Yeraltı Madenlerinde Bulunan Zararlı Gazlar ve Metan Drenajı, http://www.isgum.gov.tr/rsm/file/isgdoc/IG15yeraltinda_bulunan_zararli_gazlar_ve_metan_drenaji.pdf (Aralık 2017).
- Ergun, A.R., 2007. Gas and Dust Explosions in Underground Mines and Precautions, Thesis for Occupational Health and Safety Expertise, Ministry of the Labor and Social Security, Directorate General of Occupational Health and Safety, Ankara, p.79.
- Fu, G., Cao, J., Wang, X., 2017. Relationship Analysis of Causal Factors in Coal and Gas Outburst Accidents Based on the 24Model, *Energy Procedia*, 107, pp.314-320.
- Güyağüler, T., Bozkurt R., Önder, Ü.Y., 1993. Statistical and Economical Analysis of Accidents in Coal Mines, 13th Turkish Mining Congress, İstanbul, p.102-113.
- Güyağüler, T., 2002. Analyses of the Firedamp Explosions in Turkey and Suggested Preventive Measures, Proceedings of the 13th Turkish Coal Congress, Zonguldak, Türkiye, p. 45-51.
- İphar, M., 2010. İhmale Gelmeyen Gerçek: Grizu, *Madencilik Türkiye Dergisi*, 6, s:26-32.
- Khanzode, V.V., Maiti J, Ray P.K., 2011. A Methodology For Evaluation and Monitoring of Recurring Hazards in Underground Coal Mining. *Safety Science*, 49, pp.1172–1179.
- Küçük, F.Ç., Ilgaz, A., 2015. Causes of Coal Mine Accidents in the World and Turkey, *Turk Thorac J*, 16(Suppl 1), pp. 9-14.
- Liu X., Zhao X., Zhang Q., 2013. Study on Early Warning System of Coal and Gas Outburst, The Open Electrical and Electronic Engineering Journal, 7, pp.116-122.
- Mahdevari, S., Shahriar, K., Esfahanipour, A., 2014. Human Health and Safety Risks Management in Underground Coal Mines Using fuzzy TOPSIS. *Science of the Total Environment*, 488-489, pp.85-99.

- Maiti, J., Khanzode, V.V., 2009. Development of A Relative Risk Model for Roof and Side Fall Fatal Accidents in Underground Coal Mines in India. *Safety Science*, 47(8), pp.1068-1076.
- Mallı T., Kun M., Köse H., 2014. Importance of Gas Monitoring and Early-Warning System Technology in Preventing Occupational Accidents of Underground Coal Mines, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 46(16) s. 59-67.
- Sari, M., Duzgun, H.S.B., Karpuz, C., Selcuk, A.S., 2004. Accident Analysis of two Turkish Underground Coal Mines. *Safety Science*, 42(8), Pp.675-690.
- Sari, M., Selçuk, A.S., Karpuz, C., Düzgün, H.S.B., 2009. Stochastic Modeling of Accident Risks Associated With an Underground Coal Mine In Turkey. *Safety Science*, 47(1), pp.78-87.
- SGK, 2016. Sosyal Güvenlik Kurumu. SGK İstatistik Yıllıkları, http://www.sgk.gov.tr/wps/portal/sgk/tr/kurumsal/istatistik/sgk_istatistik_yilliklari(Aralık 2017).
- TKİ, 2016. Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Faaliyet Raporu, 2016. <http://www.tki.gov.tr/depo/2017/2016faaliyetraporu.pdf> (Aralık, 2017).
- TTK, 2016. Türkiye Taşkömürü Kurumu Faaliyet Raporu 2016. <http://www.taskomuru.gov.tr/file/MBYU.2017.PDF>, (Aralık, 2017).
- TKİ, 2018. Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Faaliyet Raporu, 2018. <http://www.tki.gov.tr/depo/file/faaliyet%20raporu/2017faaliyetraporu.pdf>. (Aralık, 2018).
- TMMOB, Maden Mühendisleri Odası, 2010. Madencilikte Yaşanan İş Kazaları Raporu. s.152. http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/9bd3e8809c72d94_ek.pdf (Aralık, 2017).
- Wang, L., Cheng, Y.P., Liu, H.Y., 2014. An Analysis of Fatal Gas Accidents in Chinese Coal Mines, *Safety Science*, 62, pp.107-113.
- Yasar, S., Inal, S., Yasar, O., Kaya, S. 2015. Big Mining Disasters From Past to Present. *Scientific Mining Journal*, 54(2), 33-43.
- Yin, W., Fu, G., Yang, C., Jiang, Z., Zhu, K., Gao, Y., 2017. Fatal Gas Explosion Accidents on Chinese Coal Mines and the Characteristics of Unsafe Behaviors: 2000-2014, *Safety Science*, 92, pp.173-179.
- Xian-gong, L., Xue-feng, S., Xian-fei, M., 2009. Fatal Gas Accident Prevention In Coal Mine: A Perspective From Management Feedback Complexity, *Procedia Earth and Planetary Science*, 1, pp.1673-1677.

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ'NE MAKALE GÖNDERİLMESİ, YAZIM KURALLARI VE YAYINA KABUL İLKELERİ

1. DERGINİN AMACI VE KAPSAMI

Bilimsel Madencilik Dergisi, TMMOB Maden Mühendisleri Odası'nın bir yayını olup, 1960 yılından bu yana yayımlanmaktadır.

Dergide; yeraltı ve açık ocak işletmeciliği, cevher/kömür hazırlama ve zenginleştirme gibi madencilik tüm alanlarında yapılan özgün çalışmalar, eleştirel derlemeler, kısa teknik notlar ve dergide yayımlanmış yazılara ilişkin tartışmalar yer almaktadır.

Derginin yazım dili Türkçe ve İngilizcedir. Yılda dört kez (Mart, Haziran, Eylül ve Aralık) yayımlanır.

Derginin amacı, maden mühendisliği mesleğinin ulusal ve uluslararası düzeyde gelişimine katkı sağlamaktır.

2. MAKALELERİN GÖNDERİLMESİ

Bilimsel Madencilik Dergisi'ne makale gönderilmesi ve/veya gönderilen makalelerin takibi sadece elektronik ortamda, <http://www.madencilik.org.tr> URL adresinden erişebileceğiniz internet sitesindeki "Makale Gönder" sekmesi üzerinden yapılmaktadır. Makale göndermeden önce yeni bir hesap açmanız ya da zaten üyeyseniz var olan hesap bilgilerinizle sisteme yazar olarak giriş yapmanız gerekmektedir.

Aşağıda tanımlanan yazım kurallarına uygun olarak hazırladığınız makalenizi "Makale Yönetim Sistemi" üzerinden "doc" ya da "docx" uzantılı Microsoft Word dokümanı olarak göndermelisiniz.

Bilimsel Madencilik Dergisi'nde yayımlanması istemiyle gönderilecek olan makalelerin; **başka bir yerde daha önce yayımlanmamış ve eş zamanlı olarak başka bir yerde sunulmak veya yayımlanmak üzere gönderilmemiş olması gerekmektedir** olup, aşağıda sıralanan yazı kategorilerinden birinde yer almalıdır.

Özgün Yazılar: Madencilik alanındaki herhangi bir alanda ilk kez yazarı tarafından açıklanan kuramsal ve/veya uygulamalı araştırmaları ortaya koyan yazılardır.

Derleme Yazılar: Madencilik alanındaki herhangi bir alanda daha önce yapılmış çalışmalarını eleştirel bir yaklaşımla derleyip o konuda yeni bir görüş ortaya koyan yazılardır.

Teknik Notlar: Madencilik alanında devam eden ya da planlanan bir çalışmaya ilişkin ve araştırmacılar için yararlı olabilecek tanıtıcı notlardır.

Tartışma Yazıları: Dergide daha önce yayımlanan yazılara ilişkin eleştirileri, katkıları ya da bu eleştirilere yazar tarafından verilen yanıtları içeren yazılardır.

Dergiye gönderilecek çalışmalarda, araştırma ve yayın etiğine uyulması tartışmasız bir ön koşul olarak kabul edilmektedir.

3. YAZIM KURALLARI

Makalenizi; aşağıda tanımlanan yazım kurallarına uygun olarak kendiniz oluşturabileceğiniz gibi, <http://www.madencilik.org.tr> URL adresindeki "Yazarlar için rehber" sekmesinin altında yer alan "**Örnek Şablon**"dan da yararlanabilirsiniz.

3.1. Yazı Karakteri

Yazılar bilgisayar ortamında Microsoft Word Programı kullanılarak **Arial 10** yazıtipi ile ve tek aralıklı yazılmalıdır. Makalenin başlığında ise **Arial 12** yazıtipi kullanılmalıdır. Başlıklar hariç koyu karakter kullanılmamalıdır.

3.2. Sayfa Düzeni

A4 kağıdı boyutlarına (21,0x29,7 cm) ayarlanmış Microsoft Word sayfası üzerindeki yazı alanı; üstten 3,5 cm, alttan 3,2 cm, soldan 2,5 cm ve sağdan 2,4 cm boşluk bırakılarak düzenlenmelidir.

Makalenin ön sayfası tek sütun olarak düzenlenmelidir. Ön sayfada, makalenin büyük harflerle yazılmış Türkçe ve İngilizce başlıkları, yazar adları ve adresleri, iletişime geçilecek yazarın e-posta adresi, Türkçe ve İngilizce öz bölümleri yer almalı, Türkçe ve İngilizce anahtar sözcükler yazılmalıdır. Yazının başlığı, kısa (en fazla 2 satır) ve konuyu en iyi yansıtacak şekilde seçilmelidir. Yazarların hepsi aynı kurum/kuruluştan ise adresleri yazar adlarının altına tek bir satır halinde yazılabilir. Eğer yazarlar farklı kurum/kuruluştan ise yazar adları a, b, c gibi üst simgelerle ayrılıp ilgili adres bilgileri verilmelidir. Yazar adresleri sadece kurum/kuruluş ismi, şehir ve ülke olarak verilmeli, cadde/sokak ismi ya da numarası gibi bilgiler yer almamalıdır. İlgili yazar mutlaka "*" üst simgesiyle tanımlanmalıdır.

Türkçe öz, uzunluğu 150 kelimeyi geçmeyecek şekilde yazının amacını, içeriğini ve sonuçlarını kısa ve öz olarak aktarmalıdır. Öz içinde kaynak bilgisi verilmemelidir. İngilizce öz, Türkçe öz ile uyum içerisinde olmalıdır. Anahtar kelime sayısı 5'ten fazla olmamalıdır.

Yazının ana metni iki sütun olarak, sütun genişlikleri 77 mm, sütunlar arası 7 mm olacak şekilde yazılmalıdır. Yazıda yer alan bölüm başlıklarından önce iki satır ve sonrasında ise bir satır boşluk, ayrıca paragraf araları ile alt başlıklarda da bir satır boşluk bırakılmalıdır. Paragraf başları sayfa kullanım alanlarının en solundan başlamalıdır. Çizelgeler ve şekiller, yazıdan 1 satır boşlukla ayrılmalıdır. Yazının toplam uzunluğu 14 sayfayı geçmemelidir. Başlangıç sayfası da dâhil olmak üzere tüm sayfalar numaralandırılmalıdır.

3.2.1. Bölüm Başlıkları

Tamamı büyük harflerle, sayfa kullanım alanının en solundan başlayarak koyu karakterler ile yazılmalıdır. Bölüm başlıkları sayısal sisteme göre numaralandırılmalıdır. Örneğin; **1.**, **2.**, ..gibi

3.2.2. Alt Başlıklar

Yazı alanının en solundan başlayarak sözcüklerin ilk harfleri büyük olmak üzere küçük harflerle koyu olarak yazılmalıdır. Alt başlıklar da sayısal sisteme göre numaralandırılmalıdır. Örneğin; **1.1.**, **1.2.**, **3.1.1.**, **3.1.2.**, ..gibi. Üçüncü derece alt başlık numaralandırılmadan italik ve koyu yazılmalıdır.

3.3. Eşitlikler

Yazının içinde eşitlik verilmek isteniyorsa Microsoft Word programında tanımlanan Ekle/Eşitlik adımlarıyla gerçekleştirilmelidir. Eşitliklerde geçen simgeler, birimleri ile birlikte açıklanmalıdır. Ayrıca, her eşitliğe yazı alanının en sağ kenarında gösterilecek bir numara verilmeli ve yazı içinde eşitliğe bu numara ile değinilmelidir. Bağıntılar, paragraf başlangıç çizgisinden başlamalıdır. Örneğin;

$$= 10 \times W_i \times \left(\frac{1}{P_{80}} - \frac{1}{F_{80}} \right) \dots \dots \dots (3.6) \text{ gibi}$$

3.4. Çizelge, Şekil ve Fotoğraflar

Şekil ve fotoğraflar renkli konulabilir ancak çözünürlüğü en az 300 dpi olacak şekilde ayarlanmalı, çizelgeler de resim olarak eklenmemelidir. Çizelgede sadece yatay çizgiler kullanılmalıdır. Çizelgeler belirtilen yazı alanının dışına taşmayacak büyüklükte olmalı ve çizelgede yer alan değerlerin birimleri (kg, m, C° gibi) verilmelidir. Çizelge, şekil ve fotoğraflar makalede verilmeden hemen önce metin içinde atıfta bulunulmalıdır. Çizelge üst yazılarının sadece baş harfi büyük olmalı ve çizelge numarası verilmelidir. Şekil ve fotoğraf alt yazıları da aynı şekilde ilk harfi büyük yazılmalıdır. Çizelge, şekil ve fotoğraf yazılarının sonuna noktalama işareti konulmamalıdır. Başka bir kaynaktan olduğu gibi alınan çizelge, şekil ya da fotoğraf varsa, alıntının yapıldığı kaynak, ilgili çizelge veya şeklin üst ya da alt yazısının

sonunda parantez içinde belirtilmelidir. Çizelge, şekil veya fotoğraf tek sütuna sığmayacak büyüklükte ise sayfayı ortalayarak ve sayfanın başında ya da sonunda verilmesi tercih edilmelidir.

3.5. Birimler ve Kısaltmalar

Yazılarda Uluslararası Birimler (SI) kullanılmalıdır. Kısaltmalar ilk kullanımda parantez içinde büyük karakterle yazılmalı ve karakterlerin arasına nokta konulmamalıdır.

Örneğin; Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) gibi.

Yazı içindeki ya da çizelgelerdeki ondalık sayılarda “,” bin hanelerini ayırmada ise “.” kullanılmalıdır.

3.6. Kaynaklar

Yazıda değinilen bütün kaynak yazının sonunda “KAYNAKLAR” başlığı altında verilmelidir. Yazı tipi olarak Arial 9 kullanılmalıdır. Kaynaklar yazar soyadlarına göre alfabetik sırada yazılmalıdır. Yazı içinde kaynaklara değinme, soyad ve yıl biçiminde yapılmalıdır. Ancak kaynak internet ortamından alınmışsa ve/veya yazarı verilmemişse Anon ve yıl şeklinde olmalıdır. Birden fazla yazarı belli olmayan kaynak varsa Anon (a), Anon (b), Anon (c), ...olarak verilmelidir. Yazı içinde kaynaklara gönderme örnekleri ise şunlardır: (Garner, 1980), (Pekin ve Konuk, 1999), (Gaudin ve Fuerstenau, 1955), (Watson vd, 1997), (Madrigal, 1998), (Watson vd, 1997; Madrigal, 1998), (Anon (a), 1999).

Kaynaklar aşağıdaki örneklere (APA formatı) uygun biçimde yazılmalıdır.

Pekin, A., Konuk, A., 1999. Jeostatistiksel Tahmin İçin Uygun Tenör Dağılım Modelinin Belirlenmesi. Madencilik, 38 (4), 21-28.

Gaudin, A. M., Fuerstenau, D. W., 1955. Quartz Flotation with Anionic Collectors. Trans. AIME, 202, 958-964.

Watson, R. T., Kelly, G. G. , Galliers, R. D., Branncheau, J. C., 1997. Key Issues in Information Systems Management: An International Perspective. Journal of Management Information Systems, 13 (4), 91-116.

Yersel, K., 1970. Türk Madenciliğinin Sorunları. TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını, Ankara, s. 69.

4. YAZILARIN YAYIMA KABUL EDİLMESİ

Yazarlar tarafından <http://www.madencilik.org.tr> adresinden girişi yapılan makaleler, değerlendirilmek üzere Yayın Kurulu'nca belirlenen ve o konuda uzman en az iki hakeme gönderilir. Hakem değerlendirmeleri doğrultusunda yazının doğrudan ya da bazı düzeltmeler yapılarak yayımlanmasına ya da yayımlanmamasına Yayın Kurulu'nca karar verilir. Sonuç e-posta ile yazara bildirilir. Düzeltme sürecindeki yazar-editör-hakem döngüsü, yazı içerik ve biçim olarak dergide yayımlanabilir hale gelinceye kadar tekrar ettirilebilir.

GUIDE FOR AUTHORS & PUBLICATION RULES

1. SCOPE AND AIM

Scientific Mining Journal, a publication of the Chamber of Mining Engineers of Turkey, has been published since 1960.

The journal is a medium for the publication of original research papers, critical comprehensive reviews, and technical notes in all fields of mining engineering such as underground and surface mining, and mineral/coal processing. The journal also publishes discussion of papers which have been already published in the journal.

The languages of the journal are Turkish and English. It is published quarterly (March, June, September and December).

The objective of the journal is to contribute to the development of the profession of mining engineering at national and international levels.

2. SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

Submission of new articles to Scientific Mining Journal and/or tracking of submitted articles can only be done electronically via the “Submit Your Paper” tab on the internet site, which can be accessed at <http://www.mining.org.tr>.

Before submitting your article, you are required to register with a new account or, if you are already a member, sign in as an “author” with your existing account information.

You have to submit your article prepared in accordance with the following writing instructions as a “Microsoft Word document” with “doc” or “docx” extension via “Online Paper Management System”.

Papers submitted for publication must not have been published elsewhere, either in whole or in part or under a different title or different authorship, and it must not concurrently be under review for publication elsewhere. Complying with the research and publication ethics is considered an indisputable precondition to be published.

3. GUIDELINE FOR PREPARATION OF PAPERS

You have to create your paper according to the writing instructions described below, and the “Template” under the “Guide for Authors” section at <http://www.mining.org.tr> may help you.

3.1. Font

Manuscripts should be written in Microsoft Word Program with **Arial 10** font and single spaced. **Arial 12** font should be used in the title of manuscript. Bold texts should not be used except headings.

3.2. Page Layout

Text area on Microsoft Word page should be set to A4 paper size (21.0x29.7 cm); top margin: 3.5 cm, bottom margin: 3.2 cm, left margin: 2.5 cm, right margin: 2.4 cm.

The front page of the manuscript should be organized as a single column. In the front page, the title of the manuscript in uppercase, author names and addresses, corresponding author’s e-mail address and the abstract with keywords should be written. The title of the manuscript should be chosen to be short (max 2 lines) and to best reflect the subject. If all the authors are from the same institution/organization, affiliation can be written in a single line under the author names. If the authors are from different institutions/organizations, the author names should be separated by superscripts such as a, b, c and address information should be given accordingly. Corresponding author should be necessarily defined by “*” superscript.

The abstract should briefly and concisely convey the purpose, content and the results of the study, not exceeding 200 words in length. References should not be cited in the abstract. Number of the keywords can be up to 5.

The main text of the manuscript should be written as two columns, with column widths of 73 mm and space between columns of 5 mm. Two lines should be left before the main headings in the manuscript, and one line after the headings. In addition, a line space should be left between the paragraphs and the subheadings.

Paragraphs should start at the very left of the text usage area. Tables and figures should be separated from the text by a single space. The total length of the manuscript should not exceed 14 pages. All pages, including the front page, must be numbered.

3.2.1. Headings

All headings should be written in uppercase, with the characters beginning with the leftmost of the text usage area. Headings of each section should be numbered according to the numerical system, such as 1., 2., etc.

3.2.2. Sub-headings

Subheadings should be written in bold and sentence case (only first letter is capital) beginning from the leftmost of the text area. They also should be numbered according to numerical system such as 1.1., 1.2., 3.1.1., 3.1.2., etc. The tertiary subheadings should be written in italics and bold without being numbered.

3.3. Equations

If the manuscript involves any equation, then it should be placed by using Insert/Equation steps defined in Microsoft Word. Symbols used in equations should be explained together with their units. Each equation should be numbered and displayed on the rightmost edge of the writing area, and this number should be referred in the text. The equations should start from the paragraph beginning line, e.g.,

$$= 10 \times W_i \times \left(\frac{1}{P_{80}} - \frac{1}{F_{80}} \right) \dots\dots\dots (3.6)$$

3.4. Tables, Figures and Photos

Figures and photos can be inserted in color, but resolution should be set to at least 300 dpi, and tables should not be added as images. Only horizontal lines should be used on the tables. The size of the tables should not exceed the specified text area, and the units of values (such as kg, m, C°) in the table should be given. Tables, figures and photos should be referred in the text just before they placed. Table captions should be in sentence case and numbered at the top of the table. Figure and photo captions should be in sentence case, and also numbered just below of them. Punctuation marks should not be placed at the end of the captions. If a table, figure or photo is quoted as it is from any reference, the cited reference should be indicated in parentheses at the end of relevant captions. If the table, figure or photo is too large to fit in a single column, it should be preferred to center the page and give it at the beginning or end of the page.

3.5. Units and Abbreviations

International units (SI) should be used. Abbreviations should be written as uppercase characters in parentheses within their first appearance in the text and no space between the characters (e.g., Union of Chambers of Turkish Engineers and Architects (UCTEA)).

The decimal numbers should be separated by “.” while “,” should be used for the thousand digits.

3.6. References

All references cited in the manuscript should be listed under the title "REFERENCES" at the end of the text. Arial 9 font should be used. References should be written in alphabetical order by author surnames. Citation to any reference within the text should be made in author surname and year format. However, if the reference is taken from internet and/or the author is not specified, it should be in the form of Anon and year. If there is more than one unspecified reference, then they can be stated as Anon (a), Anon (b), Anon (c), ... Examples of citation to references in the text include: (Garner, 1980), (Gaudin and Fuerstenau, 1955), (Watson et al., 1997), (Madrigal, 1998), (Watson et al., 1997; Madrigal, 1998), (Anon (a), 1999).

References should be written in accordance with the APA format such as:

Gaudin, A. M., Fuerstenau, D. W., 1955. Quartz Flotation with Anionic Collectors. *Trans. AIME*, 202, 958-964.

Watson, R. T., Kelly, G. G. , Galliers, R. D., Branncheau, J. C., 1997. Key Issues in Information Systems Management: An International Perspective. *Journal of Management Information Systems*, 13 (4), 91-116.

Smith, R., 1994. *Principles of Gold Processing*. 2nd Edition, McGraw Hill, pp. 400.

4. ACCEPTANCE OF MANUSCRIPTS TO PUBLISH

Manuscripts are sent to at least two peer-reviewers by the Editorial Board to be evaluated, whom are the experts on that relevant subject. The editorial board decides whether the manuscript can be published or not published directly or through some revisions in accordance with the peer-reviewers' evaluations. The decision is reported to the author via e-mail. The author-editor-reviewer cycle in the revision process can be repeated until the revision becomes publishable as editorial content and style.

2019 YILI HAKEM LİSTESİ

List of Reviewers in 2019

Dr. İlker Acar
Dr. Deniz Adıgüzel
Dr. Tevfik Ağaçayak
Dr. Hamdi Akçakoca
Dr. Nuri Ali Akçın
Dr. Özgür Akkoyun
Dr. Mehmet Aksoy
Dr. İbrahim Alp
Dr. Ali İhsan Arol
Dr. Fatma Arslan
Dr. Namık A. Aydoğan
Dr. Salih Aydoğan
Dr. Oktay Bayat
Dr. Birgül Benli
Dr. Sunay Beyhan
Dr. Mustafa Birinci
Dr. Sedat Büyüksağır
Dr. Oktay Celep
Dr. Halim Cevizci
Dr. Ferdi Cihangir
Dr. Alaaddin Çakır
Dr. Serkan Çayırılı
Dr. Kenan Çinku
Dr. Nuray Demirel
Dr. Hakan Dünder
Dr. Bülent Erdem
Dr. Murat Erdemoğlu
Dr. Mustafa Erkayaoğlu
Dr. Taki Güler
Dr. Çetin Hoşten
Dr. Sair Kahraman
Dr. Cengiz Karagüzel
Dr. Doğan Karakuş
Dr. Celal Karpuz
Dr. Erol Kaya
Dr. Muammer Kaya
Dr. Bilgehan Kekeç
Dr. Mehtap Gülsün Kılıç
Dr. Haldun Kurama
Dr. İlgin Kurşun
Dr. Ufuk Malayoğlu
Dr. Abdullah Obut
Dr. Eren Caner Orhan
Dr. İbrahim Ferit Öge
Dr. Seyhan Önder
Dr. M. Kemal Özfırat
Dr. Savaş Özün
Dr. Kudret Tahsin Perek
Dr. Didem Eren Sarıcı
Dr. Hikmet Sis
Dr. Okan Su
Dr. Nejat Tamzok
Dr. Eda Taşcı
Dr. Tuba Taşdemir
Dr. Öner Yusuf Toraman
Dr. Ayşenur Tuncuk
Dr. Mehmet Deniz Turan
Dr. E. Tuğcan Tuzcu
Dr. Maxim A. Tyulenev
Dr. Ali Uçar
Dr. Uğur Ulusoy
Dr. Suphi Ural
Dr. Ayşe Üçyıldız
Dr. İlgin Kurşun Ünver
Dr. Ersin Y. Yazıcı
Necati Yıldız
Dr. Bülent Yılmaz
Dr. Özgür Yılmaz
Dr. Sergey A. Zhironkin

ISSN 2564-7024



9 772564 702003