

JİPSİN ISIL DAVRANIŞINA MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ

EFFECT of MECHANICAL ACTIVATION on THERMAL BEHAVIOR of GYPSUM

Muhammed ŞENER*
Murat ERDEMOĞLU**

ÖZET

Günümüzde, mekanik aktivasyonun, özgün bir ürün üretimi amacıyla ısı işlemlerle değerlendirilen birçok endüstriyel mineralin ısı davranışında dramatik değişimlere yol açabildiği artık çok iyi bilinmektedir. Bu çalışmada, mekanik aktivasyon oluşturmak üzere uygulanan aşırı öğütmenin jipsin, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hemihidrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (alçı) oluşturmak üzere kalsinasyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Mekanik aktivasyon oluşturmak üzere jips örnekleri tungsten karbür ortama sahip gezegensel bilyalı değirmen kullanılarak aşırı biçimde öğütülmüşlerdir. Aşırı öğütülmüş örnekler, tane boyu dağılımı (PSD), özgül yüzey alanı (BET), kristal yapı (XRD), yüzey morfolojisi (SEM), kimyasal yapı (FT-IR), termogravimetrik (TGA) ve ısı davranış (DSC) gibi çok çeşitli özelliklerin tanımlanması amacıyla çeşitli enstrümantal teknikler kullanılarak analiz edilmişlerdir. Sonuçlara göre, jipsin kristal yapısı, artan öğütme süresiyle birlikte, jipsin hemihidrata, hemihidratın anhidrite (CaSO_4) dönüşüm sıcaklıklarında düşüşe yol açacak biçimde az miktarda bozulabilmiştir. Aşırı öğütmenin, yine de jipsin ısı dönüşümleri için gerekli özgül enerji miktarında azalmaya yol açabilecek kadar mekanik aktivasyon oluşturduğu yorumu yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Jips, Mekanik Aktivasyon, Isıl Davranış, Karakterizasyon

ABSTRACT

It is now very-well known that mechanical activation can lead to dramatically changes in the thermal behaviour of many industrial minerals processed thermally for manufacturing a specific product. In this study, effects of intensive milling performed to generate mechanical activation on the calcination of gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, to give hemihydrate, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (plaster of Paris) was investigated. Gypsum samples were intensively milled in order to achieve mechanical activation using planetary ball mill with tungsten carbide media. Intensively milled samples were analysed using various kinds of instrumental techniques for characterisation of a wide variety of the properties like particle size distribution (PSD), specific surface area (BET), crystal structure (XRD), surface morphology (SEM), chemical structure (FT-IR), thermogravimetric (TGA) and thermal behaviour (DSC). According to the results, crystalline structure of the gypsum can be slightly deformed with increasing milling time, yet resulting in the decrease of the temperatures at which gypsum converts to hemihydrate and hemihydrate to anhydride (CaSO_4). It was concluded that intensively milling creates mechanical activation yet enough to decrease the amount of specific energy needed for thermal conversions of gypsum.

Keywords: Gypsum, Mechanical Activation, Thermal Behavior, Characterization

* Maden Yük. Müh., İnönü Üniversitesi, Müh. Fak., Maden Müh. Böl., MALATYA, musener@gmail.com
** Prof. Dr., İnönü Üniversitesi, Müh. Fak., Maden Müh. Böl., MALATYA

GİRİŞ

Mekanokimya, mekanik enerji etkisi ile maddelerin kimyasal ve fizikokimyasal dönüşümlerini inceler (Heinicke, 1984). Ostwald'a (1887) göre ise, mekanokimya, termokimya ve elektrokimya gibi kimyanın bir dalıdır. Mekanik aktivasyon terimi ise Smekal (1952) tarafından; kimyasal özellikleri değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlayan bir proses olarak tanımlanmıştır. Juhasz (1974) ise, mekanik aktivasyon sırasında gerçekleşen değişimlerin kaynağının, birincil ve ikincil olarak iki kısma ayrıldığını belirtmiştir. Buna göre, birincil süreçler (iç ve yüzey enerjisinin artması, yüzey alanının artması, mineralin kohezyon enerjisinin azalması gibi) genellikle mineralin reaktifliğini artırır. İkincil süreçler (aglomerasyon, yüzesoğurum, yeniden kristallenme gibi) ise aktivasyon öğütmesi sırasında kendiliğinden oluşur, hatta öğütme tamamlandıktan sonra bile ortaya çıkabilir.

Mekanik aktivasyonun mineral üzerindeki birincil etkisi ufalanma, yani tane boyu küçülmesidir. Mekanik aktivasyon sırasında, öğütmeyle mineralin tane boyu küçülürken, mekanik enerji yoğunluğuna bağlı olarak kristal yapısında kusurlar oluşur (Baláz, 2006). Böylece, daha önce henüz hiçbir etkiye maruz kalmamış taze, temiz yüzeyler ve sonuçta yarı-kararlı (metastable) türler oluşur (Boldyrev, 2004; Sekulić, 1999). Katı hal dönüşüm sıcaklığını ve sulu ortamlarda tepkime sıcaklığını düşürmesi, çözünürlük miktarında ve hızında artış sağlaması ve suda çözünürlüğü daha fazla bileşiklerin hazırlanmasına elverişli olması, mekanik aktivasyonun sağladığı üstünlüklerinden bazılarıdır. Ayrıca, mekanik aktivasyonun uygulandığı tesislerde, tepkimelerin artık daha kısa sürelerde gerçekleştiği, daha basit ve daha ucuz reaktörler ya da fırınlar kullanılır. Mevcut tesiste yapılan tek değişiklik, reaktör ya da fırından önce enerji verimliliği yüksek bir değirmen yerleştirilmesinden ibarettir.

Mekanik aktivasyona maruz bırakılan mineralerin ısı davranışının incelenmesi, kalsinasyon yoluyla ürün üretilen endüstriyel işlemlerde gelişmelere yol açabilmektedir. Örneğin; Welham (2002) tarafından tungsten karbür üretmek için CaWO_4 ve kokun karbotermik kavurma işlemi öncesinde birlikte öğütülmesinin karbotermik tepkime hızında belirgin artışlara yol açtığı bildirilmektedir. Baláz ve Ebert'in (1991) açıkladığı gibi, mekanik aktivasyon işlemi sülfürlü mineralerin termal süreçlerinde, oksidasyon, bozulma ve süblimleşme sıcaklıklarını düşürmektedir.

Pourghahramani ve Forsberg (2007), planeti bilyalı değirmende gerçekleştirilen mekanik aktivasyonun hematitin hidrojen gazıyla indirgenme davranışını değiştirdiğini; indirgenme sıcaklığının düşük sıcaklık zonunda gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Benzer şekilde, Erdemoğlu ve Gock (2009) tarafından stronsiyum karbonat üretiminde kullanılan selestitin (SrSO_4) SrS üretmek amacıyla kokla birlikte öğütülerek mekanik olarak aktifleştirilmesinin, SrS'ün 1100 °C'den daha düşük sıcaklıklarda oluşmasını sağladığı açıklanmıştır.

Kireçtaşından kireç elde edilmesi gibi alçı da jipsin (alçıtaşı) kalsinasyonu sonucunda elde edilmektedir. Bünyesinde yaklaşık %21 su bulunduran jips ısıtılınca yani kavrulunca, bu suyun %15'i uzaklaşır. Böylece 0,5 mol su içeren hemihidrat jips ya da alçı ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) elde edilmiş olur. Hemihidrat ısıtılmaya devam edilirse, yapısındaki suyun tamamını kaybeder ve anhidrit jipse (CaSO_4) dönüşmüş olur. Alçı, su ile karıştırılıp harç haline getirildiğinde kaybettiği suyu tekrar yapısına alır ve katılaştır.

Bu dönüşümler sırasında tüketilen enerji, alçı üretim maliyetinin en önemli kısmını oluşturur. Bu nedenle, maliyet azaltmak üzere önerilen her yöntem, üreticiler tarafından her zaman dikkate alınmaktadır. Bu makalede, jipsten düşük enerji maliyetleriyle alçı ve anhidrit üretimi sağlamak amacıyla; minerallerin kavrulma sırasındaki ısı davranışını etkilediği bilinen ve işleneceği süreç sırasında daha aktif davranışın diye, öğütme yoluyla minerallere yoğun biçimde mekanik enerji aktarımı olarak tanımlanan mekanik aktivasyon işleminden yararlanılmış ve jipsin ısı davranış değişimleri araştırılmıştır.

1. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

1.1. Malzeme ve Yöntem

Deneysel çalışmalar için Arslanlı Alçı A.Ş. (Elazığ) alçı fabrikasından sağlanmış ve %32,45 CaO içeriğine sahip masif yapıllı doğal alabaster jips cevheri kullanılmıştır. Cevher %0,2 SiO_2 ve %0,04 MgO içermektedir ayrıca ateşte kayıp değeri %20,63'tür. Bu CaO ve ateşte kayıp değerleriyle bağlantılı olarak cevherin yaklaşık %99 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tenörüne sahip olduğu hesaplanmıştır (Şener, 2012).

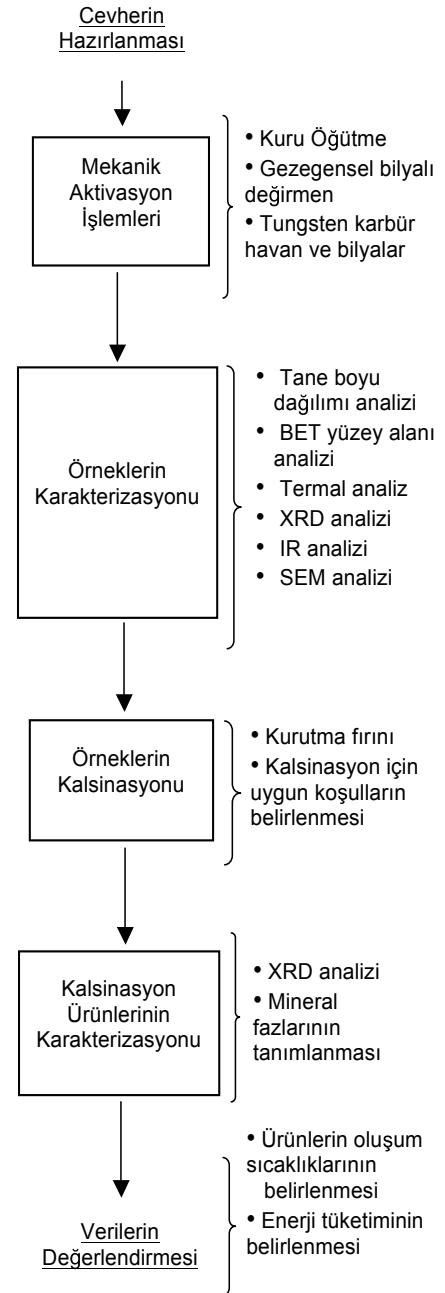
Ortalama parça boyu 20 cm olan cevher fabrika stok sahasından kürek yardımıyla örnekleme yapılarak torbalanmış ve nakledilmiştir. Daha

sonra çeneli kırıcıda boyut küçültülmüş, son olarak gövdesi ve bilyaları porselenden imal edilmiş değirmende -2 mm tane boyuna ulaşma amacı ile ön öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Böylece tane boyu -2 mm olan ve ağzı kapalı plastik kaplar içerisinde muhafaza edilen mekanik aktivasyon işlemi besleme cevheri elde edilmiştir. Mekanik aktivasyon işlemleri Fritsch marka Pulverisette 6 mono mill model gezegensel (planeteri) bilyalı değirmen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hava soğutmalı olarak tasarlanmış değirmende öğütme ortamı olarak, sert metal tungsten karbür'den (WC) üretilmiş 250 cm³ hacminde ve 5 kg ağırlığındaki havan ile havanla aynı malzemedен üretilmiş her biri 10 mm çaplı ve 8,25 g ağırlıklı toplam 50 adet bilya kullanılmıştır. Bilya cevher oranı ağırlıkça 10, değirmen dönüş hızı ise 300 dev/dak olarak belirlenmiştir. Öğütme yardımcısı olarak ağırlıkça en çok % 2 miktarda oleik asit kullanılmıştır. Öğütme koşulları, değirmene beslenen jipsin, öğütme süresi sonunda tamamına yakınının alınabildiği, yani toz veriminin yaklaşık %100 olduğu şartlar gözetilerek belirlenmiştir. Mekanik aktivasyon işlemlerinden sonra Şekil 1'de belirtildiği gibi karakterizasyon ve kalsinasyon işlemlerine geçilmiştir. Örneklerin tanecik özelliklerini belirlemek üzere tane boyu dağılımı ve yüzey alanı ölçümleri yapılmış, bu amaçla sırasıyla Malvern marka Mastersizer 2000 model tane boyu analiz cihazı, Brunauer, Emmet ve Teller metoduyla (BET) ölçüm yapan **Micromeritics marka ASAP 2020 model yüzey alanı ölçüm cihazı, mineral taneciklerinin yüzey morfolojisinin görüntülenmesi için** Leo marka Evo 40 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Tozların kristal yapısını tanımlamak üzere Rigaku marka RadB model X-ışınları difraktometresi (XRD); kimyasal yapılarını ortaya çıkarmak için Perkin Elmer marka Precisely Spectrum One model infrared spektroskopisi (FT-IR) kullanılmıştır. Aşırı öğütülmüş jipslerin ısı davranışını gözlemlemek üzere Setaram marka Labsys1600 model cihaz kullanılarak TGA ve DTA özellikleri, Perkin Elmer marka Diamond model cihaz kullanılarak DSC özellikleri belirlenmiştir.

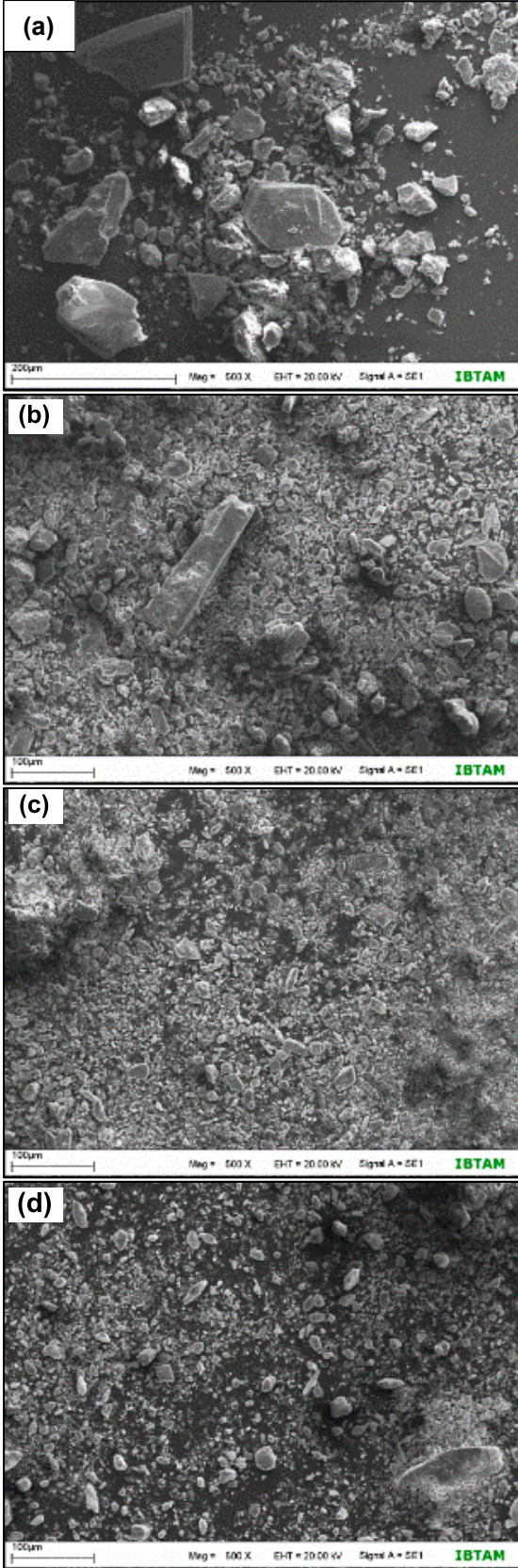
2. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Öğütmenin etkilerinin araştırılması için elde edilen tozlar, çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Şekil 3'te yer alan tane boyu dağılımı eğrileri incelendiğinde, öğütmenin mineral tane boyunda küçülmenin yanında artışa da sebep olduğu gözlenmiştir. 15

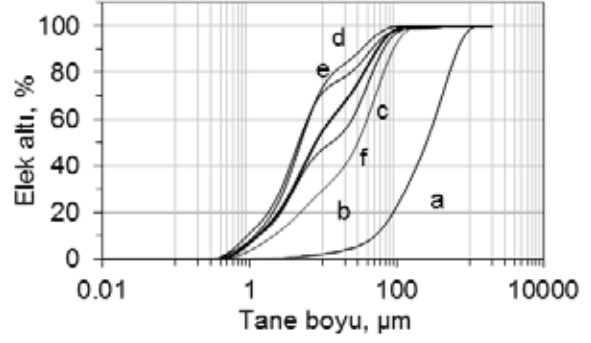
dakika öğütme süresine kadar jips tane boyu küçülmüş ancak 18 ve 20 dakika öğütlemeyle tane boyunun iri boylara doğru arttığı belirlenmiştir. Öğütülmemiş jipsin (-2 mm) %90'ının tane boyu 710,29 µm iken, 15 dakika öğütme ile 38,56 µm ye düşmüştür (Çizelge 1). Öğütülmüş ve öğütülmemiş örneklerin tane boylarındaki değişim, Şekil 2'de yer alan taramalı elektron mikroskobu görüntüleriyle de tespit edilmiştir. Tane boylarındaki artışın Şekil 4'te de gösterildiği üzere; küçük tanelerin daha büyük tanelere bağlanması sonucu olduğu düşünülmektedir.



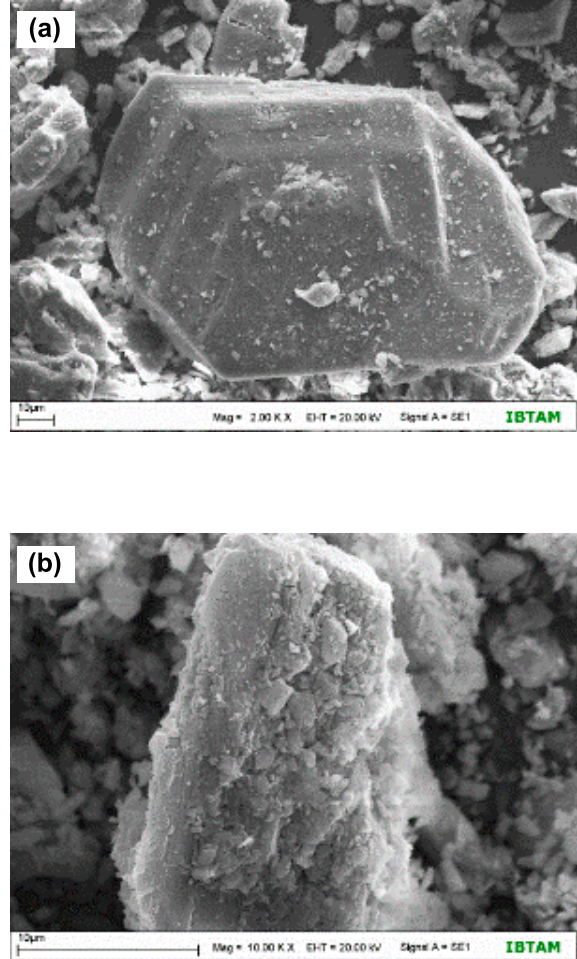
Şekil 1. DeneySEL çalışma akım şeması.



Şekil 2. Öğütülmemiş (a) ve Çeşitli Süreler Öğütülmüş (sırasıyla 5, 18 ve 20) Jips Örneklerine Ait SEM Görüntüleri.



Şekil 3. Öğütülmemiş (a), 5 dak (b), 10 dak (c), 15 dak (d), 18 dak (e), 20 dak (f) Öğütülmüş Jips Örneklerine Ait Tane Boyu Dağılım Eğrileri.



Şekil 4. Öğütülmemiş (a) ve 18 Dakika Öğütülmüş (b) Jips Örneklerine Ait SEM Görüntüleri.

Çizelge 1. Çeşitli Süreler Öğütülmüş Gips Örneklerinin Tane Boyu Ölçüm Değerleri Ve Yüzey Alanı Değerleri.

Öğütme Süresi (Dakika)	Tane Boyu (μm)			Yüzey Alanı (m^2/g)
	d_{90}	d_{50}	d_{10}	
0	710,29	250,27	53,46	0,59
5	104,31	34,19	2,45	1,18
10	63,02	9,16	1,48	1,79
15	38,56	5,74	1,34	2,63
18	52,81	5,38	1,08	3,12
20	75,90	15,04	1,51	3,38

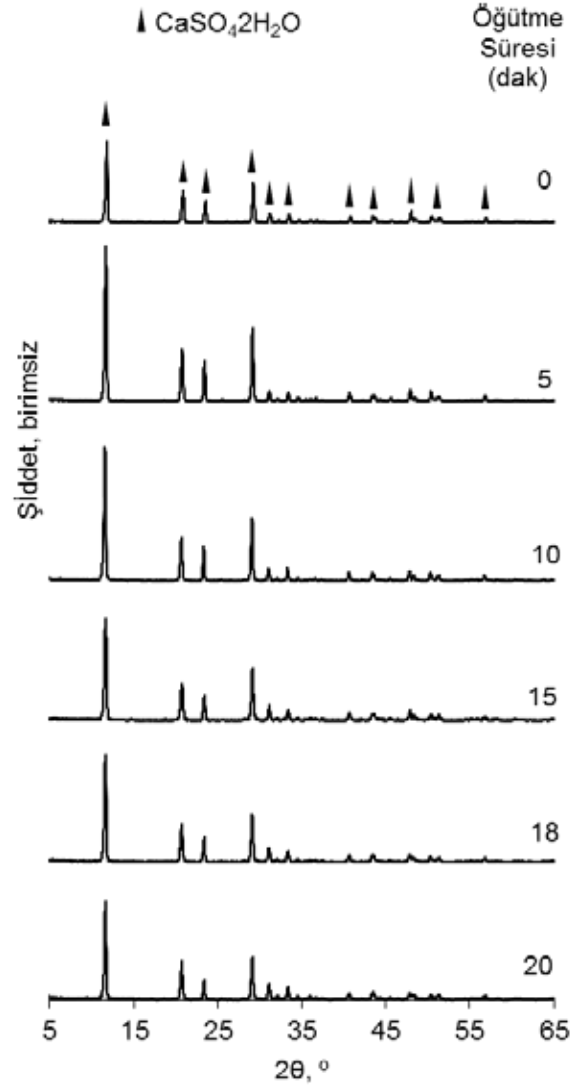
BET yüzey alanı ölçüm sonuçlarına göre öğütülmemiş gipsin spesifik yüzey alanı $0,59 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Çizelge 1'de de görüldüğü gibi, yüzey alanı 20 dakika öğütme ile $3,38 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a yükselmiştir.

Çizelge 2. Öğütülmemiş ve Çeşitli Süreler Öğütülmüş Örneklerin XRD Analiz Sonuçları.

Öğütme Süresi (dak)	Kırılma Açısı, 2θ ($^\circ$)			
	11.69 $^\circ$		29.16 $^\circ$	
	Yükseklik	Alan	Yükseklik	Alan
0	801	11,32	381	5,75
5	1,54	24,39	726	10,29
10	1,30	20,16	626	8,48
15	1,00	18,13	503	7,87
18	1,06	16,93	453	7,10
20	951	14,04	413	6,56

Tozların kristal yapısındaki değişimleri incelemek üzere XRD analizinden yararlanılmıştır. Şekil 5 incelendiğinde, öğütülmemiş jipste $11,69^\circ$, $20,78^\circ$, $23,45^\circ$ ve $29,16^\circ$ 2θ kırılma açılarında yer alan ana piklerin, aşırı öğütülmüş gips örneklerinde de aynı açılarda yer aldığı gözlenmiştir. Çizelge 2 incelendiğinde ise, 5 dakika öğütme ile jips mineraline ait ana piklerin yüksekliğinin ve alanının arttığı gözlenmiştir. Ancak 5 dakika öğütmeden sonra söz edilen değerlerin azaldığı tespit edilmiştir. 20 dakika öğütülen numunenin

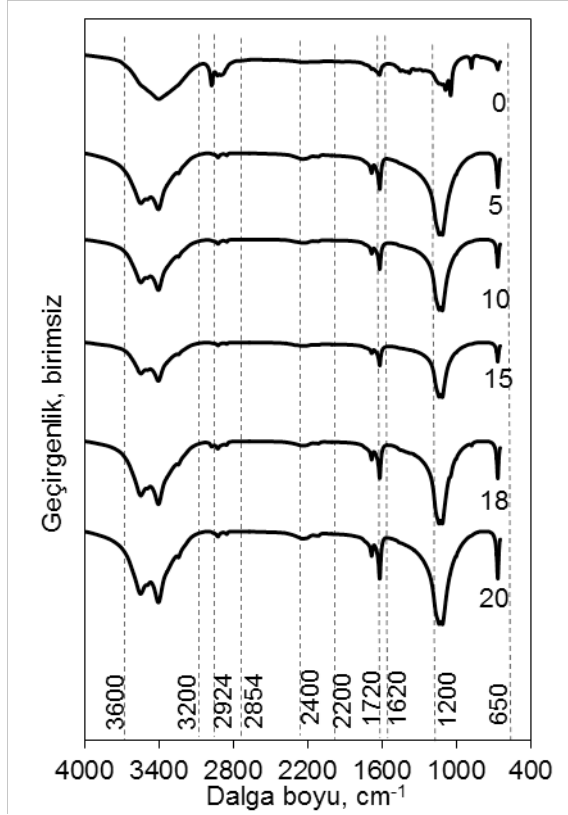
pik şiddetleri ise, öğütülmemiş jipsinkine yakın değerlerdedir. Böylelikle aşırı öğütülen numunelerin kristal yapılarında önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. Örneklerin kimyasal yapısındaki değişimleri gözlemlemek amacıyla FT-IR analizinden yararlanılmıştır.



Şekil 5. Öğütülmemiş ve Çeşitli Süreler Öğütülmüş Örneklerin XRD Desenleri.

Şekil 6'da yer alan grafiklerde, jips numunelerinde $3600-3200 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralıklarında ve 1620 cm^{-1} dalga boyunda sudaki hidroksil gruplarından kaynaklanan karakteristik absorpsiyon pikleri belirlenmiştir. $2924-2854 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralıklarında gözlenen piklerin Anbalagan (2009) tarafından da belirtildiği gibi karbonat pikleri olabileceği düşünülmektedir. $2400-2200 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralıklarında ise, öğütülmüş numunelerde

oleik asit (öğütme yardımcısı) varlığından kaynaklanan CH_2 gerilme titreşimleri belirlenmiştir. 1720 cm^{-1} dalga boyunda yine öğütülmüş numunelerde oleik asit varlığı sebebi ile $\text{C}=\text{O}$ titreşimleri belirlenmiştir.



Şekil 6. Öğütülmemiş ve Çeşitli Süreler Öğütülmüş Jips Örneklerine Ait FT-IR Grafiği.

$1200\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ise numunelerin bünyesinde bulunan sülfat köklerinden kaynaklanan S-O titreşimleri tespit edilmiştir. IR analiz sonuçları incelendiğinde, 20 dakika öğütme ile jipsin kimyasal yapısında bir değişim gözlenmemiştir.

Örneklerin ısıl davranışları termal analiz yöntemleri yardımı ile incelenmiştir. TG analizinden elde edilen kütle kaybı başlangıç ve bitiş sıcaklıkları toplu olarak Çizelge 3'te; TG eğrilerinin değişimi ise Şekil 7'de verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre öğütme süresindeki artışla birlikte jipsten hemihidrata, hemihidrattan anhidrite dönüşüm sıcaklıklarında düşüşler meydana gelmiştir. Dönüşümler daha düşük sıcaklık bölgelerinde gerçekleşmektedir. Termal analizde, kütle kaybı sıcaklık değerinin daha düşük sıcaklık bölgelerine kaymasının bir sebebi de, kalsinasyona maruz kalan malzemenin tane boyutlarının küçülmesi olmaktadır. Ancak, öğütülmemiş jips örneği de

termal analiz için öğütülerek hazırlandığından dönüşüm sıcaklıkları düşüşünde tane boyunun etkisinin ihmal edilebileceği düşünülmektedir.

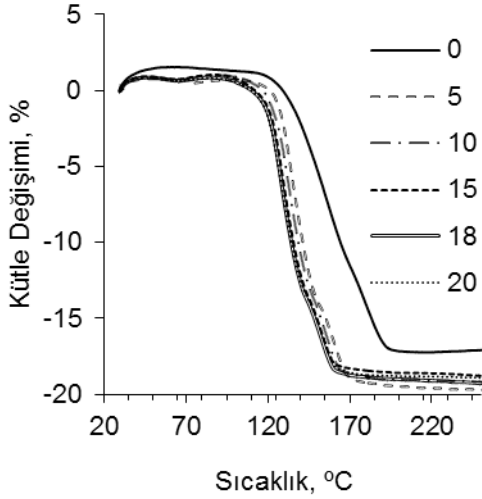
Çizelge 3. Çeşitli Süreler Öğütülmüş Örneklerin Termal Analiz Sonuçları Karşılaştırma Çizelgesi.

Öğütme Süresi (dak)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)		
	T_1	T_2	T_3
0	112,80	166,60	192,69
5	109,17	145,97	166,89
10	107,31	144,10	161,24
15	99,65	140,92	157,04
18	100,20	140,03	157,21
20	103,00	137,87	161,24

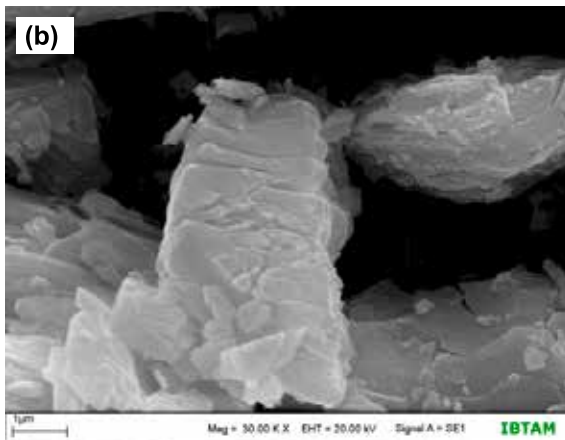
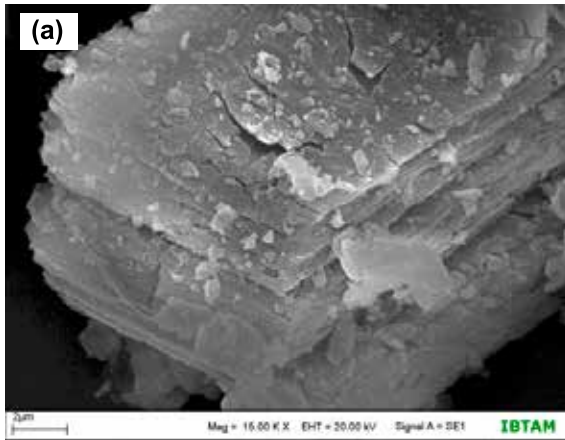
T_1 : Jipsten Hemihidrata Dönüşüm Başlangıç Sıcaklığı, T_2 : Hemihidrattan Anhidrite Dönüşüm Başlangıç Sıcaklığı, T_3 : Jips-Anhidrit Dönüşümünün Tamamlandığı ve Artık Kütle Kaybının Olmadığı Sıcaklık.

Çizelge 4. Çeşitli Süreler Öğütülmüş Örneklerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analiz Sonucu Elde Edilen Enerji Hesaplamaları.

Öğütme Süresi (dak)	ΔH (J/g)	Spesifik Enerji (kWh/ton)
0	671,99	186,60
5	688,61	191,28
10	728,67	202,39
15	664,68	184,63
18	552,02	153,34
20	693,69	192,69

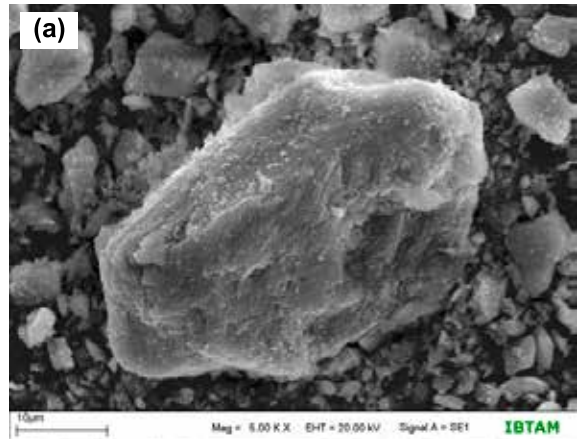


Şekil 7. Öğütülmemiş ve Çeşitli Süreler Öğütülmüş Jips Örneklerine Ait Termal Analiz Eğrileri.



Şekil 8. Öğütülmemiş ve (a) 180° ve (b) 240°C de Kalsine Edilmiş Jips Örneklerine Ait SEM Görüntüleri.

Şekil 8 ve 9'da örneklerin kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Örneklerin 180 °C'de kalsinasyonu ile elde edilen görüntülerde, artık hemihidrata dönüşmüş numunelerin, kristal sularının uzaklaşması ile oluştuğu tahmin edilen yüzey çatlakları ve/veya kavlamaları gözlenebilir. 240 °C'de kalsinasyon ile elde edilen görüntülerde ise, numunelerin artık tamamen anhidrite dönüştüğü gözlenmiştir. Termogravimetrik analizlerden sonra, jips örneklerinin kalsinasyon enerjilerini belirlemek üzere DSC analizleri yapılmıştır. Öğütülmemiş ve öğütülmüş jips cevheri örneklerinin DSC analiz sonuçlarının değerlendirildiği Çizelge 4'te tam kalsinasyon için, yani jipsten anhidrite dönüşüm için harcanan enerji değerleri verilmektedir. Öğütülmemiş jipsin tam kalsinasyonu için 186,66 kwh/ton enerji gerekirken, 5 dakika ve 10 dakika öğütme için bu enerji daha yüksek değerdedir. Oysa öğütme süresinin artışıyla spesifik enerji değerlerinde azalma olmuş, 20 dakika öğütme süresinde elde edilen jips kalsinasyon enerjisinde artış meydana gelmiştir. 5 ve 10 dakika öğütmedeki spesifik enerji miktarındaki artışların, örneklerin öğütülmesinde kullanılan az miktardaki oleik asitin yanması için gereken enerjiden de kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Daha uzun sürelerde öğütme için de oleik asit kullanılmış olsa da, kalsinasyon sıcaklığındaki saptanan düşüşün bir sonucu olarak spesifik enerji miktarında azalma meydana geldiği varsayılmaktadır. 20 dakika öğütme işlemi ile elde edilen jipsin tam kalsinasyonu için gerekli spesifik enerji miktarının daha yüksek olmasının sebebi olarak da, 18 dakika öğütmeye göre daha az mekanik aktivasyon sağlandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, öğütme yardımcısının miktarındaki göreceli artışın da bu duruma neden olabileceği göz ardı edilmemelidir.





Şekil 9. 20 dakika Öğütülmüş ve (a) 180 ve (b) 240 °C de kalsine Edilmiş Gips Örneklerine Ait SEM Görüntüleri.

SONUÇLAR

Çalışma kapsamında jips cevheri, hemihidrat ve anhidrite dönüşüm sıcaklığının düşürülmesi amacıyla mekanik aktivasyona maruz bırakılmıştır. Bu amaçla yapılan deneyler sonucunda, tane boyu ölçümü ve SEM analizleri yardımıyla, 15 dakika öğütme süresine kadar örneklerin tane boyunda önce azalma, daha uzun sürelerde ise, ince tanelerin agregasyonuna bağlı olarak artış olduğu belirlenmiştir. Öğütülmüş örneklerin BET yüzey alanı, öğütme süresine paralel olarak artmıştır. Az da olsa mekanik aktivasyona sebep olacak kadar bazı XRD kristal yapı bozukluklarına rastlanmıştır. TGA sonuçları jipsin alçıya ve alçının anhidrite dönüşüm sıcaklık bölgeleri daha düşük sıcaklık bölgelerine kaydığını göstermektedir. DSC analizi sonuçlarına göre, 15 ve 18 dakika öğütme sonunda, jipsin tamamıyla anhidrite dönüşümü için gereken toplam spesifik enerji miktarında anlamlı bir azalma olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak kristal yapısı sebebiyle öğütme koşullarına çok hassas cevap veren ve düşük Mohs sertlik değeri ile yapısal su içeriğine bağlı olarak uzun süreler öğütülemeyen jipsin, mekanik aktivasyonunun olanaklı ancak çok zor olduğu görülmüştür.

KATKI BELİRTME

Yazarlar, çalışma örneklerini sağlayan Arslanlı Alçı A.Ş. (Elaziğ) yetkililerine, finansal desteklerinden dolayı TÜBİTAK (111M028) ve İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (2011/108) teşekkür eder. Ayrıca yazarlar-

dan Muhammed Şener, "İz Birakanlar Bursu" ile çalışmalarını destekleyen Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, TÇMB, yetkililerine teşekkür eder.

KAYNAKLAR

Anbalagan G., Mukundakumari S., Sakthi Murugesan K., Gunasekaran S., Infrared, optical absorption, and EPR spectroscopic studies on natural gypsum, *Vibrational Spectroscopy* 50, 226-230, (2009).

Baláz P., Ebert I., Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite, *Hydrometallurgy*, 27, 141-150, (1991).

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

Baláz, P., Achimovičová, M., Mechano-chemical leaching in hydrometallurgy of complex sulphides, *Hydrometallurgy*, 84, 60-68, (2006).

Boldyrev, V.V., Ten years after the first international conference on mechanochemistry and mechanical alloying; where we are now?, *J. Mater. Sci.*, 39, 4985-4986, (2004).

Erdemoğlu M., Gock E., Effect of mechanical activation on the carbothermic reduction of celestite. *Proceedings of the XIII Balkan Mineral Processing Congress*, 14-17 June 2009, Bucharest, Romania, (2009).

Juhasz, A.Z., Mechanochemical activation of silicate minerals by dry fine grinding, *Aufbereitungs-Technik* 10, 558-562, (1974).

Ostwald, W., *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, 1. Auflage, 2. Band, Leipzig, (1887).

Pourghahramani P., Forssberg E., Effects of mechanical activation on the reduction behavior of hematite concentrate, *Int. J. Miner. Process.*, 82, 96-105, (2007).

Sekulić, Z., Popov, S., Đuričić, M., Rosić, A., Mechanical activation of cement with addition of fly ash, *Mater. Lett.*, 39, 115-121, (1999).

Smekal, A.G., Zum mechanischen und chemischen Verhalten von Calcit-spaltflächen, *Naturwissenschaften* 39, 428-429, (1952).

Şener, M., Mekanik aktivasyonun jipsin ısı davranışına etkisi, *Y. Lisans Tezi*, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 121 sayfa, (2012).

Welham N.J., Formation of micronised WC from scheelite (CaWO₄), *Mater. Sci. Eng. A248*, 230-237, (1998).