

MADENCİLİK

TMMOB MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI DERGİSİ
THE JOURNAL OF THE CHAMBER OF MINING ENGINEERS OF TURKEY

HAZİRAN-EYLÜL
JUNE-SEPTEMBER
2013

CİLT
VOLUME
52

SAYI
NUMBER
2-3

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Hakan CEYLAN, Metin DAVRAZ

- 3 ANDEZİT KESİM ARTIKLARININ PUZOLANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**
Investigation of Pozzolanitic Properties of Andesite Cutting Waste

Ayşenur TUNCUK, Ata AKCIL

- 9 ASİT LIÇI UYGULAMASIYLA YÜKSEK KALİTEDE KUVARS ÜRETİMİNDE ÇÖZÜCÜ (H₂SO₄ ve C₆H₈O₇) ve İNDİRGEYİCİ (H₂O₂) ETKİSİ**
Effects of Lixiviant (H₂SO₄ and C₆H₈O₇) and Reductant (H₂O₂) with an Application of Acid Leaching in Production of High Quality Quartz

Hülya KURŞUN, Zekeriya DURAN, Nuh AKÇİÇEK, Murat TONUS, Mahmut ÇİFÇİ, Turan KILINÇ

- 21 KOLON FLOTASYONUNDA VERİM ve TENÖR ÜZERİNE SU İLE TAŞINIMIN ETKİSİ**
Influence of Entertainment on the Grade and Recovery in Column Flotation

Eren KÖMÜRLÜ, Ayhan KESİMAL

- 33 GEÇMİŞTEN GÜNÜMÜZE TÜNELCİLİK ve TAHKİMAT MALZEMELERİ**
Tunnelling and Support Materials from past to present

MADENCİLİK dergisi yazı dizini ve özetlerinin yer aldığı veri tabanları / INDEXED in
IMM Abstracts, GeoRef, Aluminium Industry Abstracts, Cambridge Scientific Abstracts, PASCAL, Chemical Abstracts, ENCOMPLIT, ENCOMPLIT2, ENERGY, Compendex

Abone Koşulları:

Yıllık abone bedeli 100,00 TL'dir.

Subscription

Annual subscription rate is 100,00 TL. All subscription inquiries should be made to the correspondence address.

By bank transfer to (USD account)

Türkiye İş Bankası Mesrutiyet Branch,
Kızılay - Ankara
Swift Code : ISBKTRISXXX
IBAN- TR860006400000242130774805

Banka Hesap No:

Türkiye İş Bankası Meşrutiyet Şubesi:
IBAN: TR43 0006 4000 0014 2130 008120
T.C. Ziraat Bankası Kızılay Şubesi:
IBAN: TR19 0001 0006 8539 0090 315001
Posta Çeki Hesap No: 86665

By bank transfer to (EURO account)

Türkiye İş Bankası Mesrutiyet Branch,
Kızılay - Ankara
Swift Code : ISBKTRISXXX
IBAN- TR190006400000242130784644

ISSN: 0024-9416

ANDEZİT KESİM ARTIKLARININ PUZOLANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Investigation of Pozzolanic Properties of Andesite Cutting Waste

Hakan CEYLAN*

Metin DAVRAZ**

ÖZET

Doğal taşların ocaklardan çıkarılması, fabrikalarda kesilmesi ve parlatılması işlemlerinde farklı boyutlarda oldukça fazla miktarda artık açığa çıkmaktadır. Bu artık miktarının genel olarak % 20-30 civarında olduğu bildirilmektedir. Ancak bazen doğal taş bloklarının çatlak, süreksizlik ve kesilebilirlik durumuna göre bu oran % 50-60'lara kadar çıkabilmektedir. Andezit inşaat sektöründe, Türkiye'de ve dünyanın birçok yerinde kaldırım taşı, bordür, merdiven basamağı, denizlik yapımı gibi işlerde uzun sürelerden beri kullanılan doğal taşlardan biridir. Andezitin volkanik kökenli bir kayaç olması ve yüksek oranda SiO₂ içermesi nedeniyle, kayacın işlenmesi sırasında açığa çıkan artık tozlar puzolanik özellik gösterebilir. Bu çalışmadan elde edilen bulgulara göre, Isparta Merkez Direkli Köyü civarından çıkarılan andezitlere ait toz artıkların puzolanik özellikler açısından uygun özellikte olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler : Doğal taş, Andezit Toz Atığı, Puzolanlar.

ABSTRACT

A large amount of natural stone waste in different grain sizes is exposed during operations such as extraction from quarries, cutting and polishing in processing plant. The amount of waste is reported to be around 20-30%. However, sometimes this rate can be up to 50-60% depending on cracks, discontinuities and sawability conditions of natural stone blocks. Andesite is one of the natural stones using in Turkey and world for a long time for production of building materials such as paving, curbs, stairs, windowsills in the construction industry. Due to andesite is a volcanic rock and high SiO₂ content, its fine powder wastes exposed during stone processing have pozzolonic properties. As a result of this study, powder wastes of andesite extracted from Isparta-Direkli village have suitable properties in point of pozzolonic activity.

Key Words : Natural stone, Andesite Powder Waste, Pozzolans.

* Yrd. Doç. Dr., Süleyman Demirel Üniversitesi, Tek. Bil. Mes. Yük. Okulu, ISPARTA, hakanceylan@sdu.edu.tr

** Doç. Dr., Süleyman Demirel Üniversitesi, Doğal ve End. Yapı Mal. Uygulama ve Arşt. Merkezi, ISPARTA

1.GİRİŞ

Türkiye doğal taş rezerv ve çeşitliliği bakımından dünyada oldukça önemli bir yere sahiptir. Dünya doğal taş rezervlerinin %40'ının Türkiye'de olduğu bilinmektedir (Gencel vd., 2012). Türkiye'de bulunan 250 civarındaki doğal taş türünün 100 kadarının uluslararası pazarda iyi bilindiği ve talep gördüğü tahmin edilmektedir (Karakuş, 2011).

Doğal taşların ocaklardan çıkarılması, fabrikalarda kesilmesi ve parlatılması işlemlerinde farklı boyutlarda oldukça fazla miktarda artık açığa çıkmaktadır. Doğal taşlar bir hammadde olarak düşünülürse bu proses atıklarının aynı zamanda hammadde kaybı olduğu söylenebilir. Bu artık miktarının genel olarak % 20-30 civarında olduğu bildirilmektedir (Gencel vd., 2012). Ancak bazen doğal taş bloklarının çatlak, süreksizlik ve kesilebilirlik durumuna göre bu oran % 50-60'lara kadar çıkabilmektedir. Bir çalışmada, mermer fabrikalarında işlenen mermerlerin ortalama %30'nun sadece toz olarak atıldığı hesaplanmıştır (Yıldız ve Eskikaya, 1995). Doğal taş üretim süreçlerinde ortaya çıkan bu artıkların kullanılabilirliği endüstriyel açıdan kazanç olduğu kadar çevresel açıdan da bir sorunun giderilmesi anlamını taşımaktadır. Bu nedenle doğal taş üretim artıklarının değerlendirilmesi konusunda bulunabilecek alternatifler, doğal taş işletmecilerine ve ülke ekonomisine kaynak sağlayacağı gibi sektörün çevre kirletici özelliğini de tamamen ortadan kaldıracaktır (Ceylan, 2000).

Andezit magmatik kökenli bir doğal taştır. İnşaat sektöründe, Türkiye'de ve dünyanın birçok yerinde kaldırım taşı, bordür, merdiven basamağı, denizlik yapımı gibi işlerde uzun sürelerden beri kullanılmaktadır. Renk olarak gri, koyu gri, siyah, kırmızımsı, kahverengimsi ve pembemsi türleri vardır (Sarıışık vd., 2011). Andezitler, homojen yapıları, solmayan renkleri ve cilasız, silinmiş, çekiçlenmiş veya kaba yontulmuş yüzey biçimleri ile son yıllarda yurt içi ve yurt dışı doğal taş endüstrisinde tercih nedeni olmaktadır. Özellikle tarihi dokuyu anımsatan tarzı, pastel ve dingin renklere sahip olması nedeniyle birçok yapı projesinde kaplama taşı olarak kullanımı artmaktadır (Davraz, 2006).

Çizelge 1'de Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın verilerine göre Türkiye'de andezit üretim miktarları verilmektedir. Türkiye'de Ankara, Çankırı, Afyon, Uşak, Isparta, Konya gibi illerde an-

dezit üretimi gerçekleştirilmektedir.

Çizelge 1. Yıllara Göre Andezit Üretim Miktarları (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2011)

Yıl	Miktar (ton)
2004	81900
2005	517831
2006	2485956
2007	4115184
2008	3307107
2009	1908544

Andezit kimyasal olarak SiO_2 (% 56-63), Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O gibi bileşenler içerir. Bu bileşenler puzolanik açıdan önem arz etmektedir. Çünkü puzolanların kimyasal yapıları da benzer bileşenlerden oluşmaktadır.

1.1. Puzolanlar

Günümüzde dünyada inşaat sektöründe bağlayıcı olarak en fazla kullanılan malzeme çimentodur. Ancak çimento belli süreçlerin uygulanması sonucu elde edilebilen bir üründür. Çimento üretim sürecinde özellikle öğütme ve pişirme aşamalarında büyük oranda enerji tüketimi söz konusudur. Ayrıca sektörün kirletici vasfı oldukça yüksektir. Bu nedenle çimento üretiminde maliyeti azaltıcı veya çimentoya alternatif olabilecek ekonomik ürünlerin geliştirilmesi önem arz etmektedir.

Dünyada çok eskilerden günümüze kadar belli şartlarda bağlayıcılık özelliği gösterdiği bilinen ve puzolan olarak adlandırılan değişik malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. ASTM C 618'e göre puzolanlar, tek başlarına bağlayıcılık özelliği göstermeyen veya çok az gösteren, çok ince öğütüldüklerinde sulu ortamda Ca(OH)_2 ile etkilere girerek bağlayıcılık özelliği gösteren silikalı ve alüminalı malzemeler olarak tanımlanırlar (ASTM, 1994). Puzolanın bileşenindeki aktif amorf silikanın Ca(OH)_2 ile reaksiyona girebilme yeteneği de puzolanik aktivite olarak tanımlanmaktadır (Kılıçkale, 1996).

Puzolanlar elde edilmişlerine göre, doğal ve yapay olmak üzere iki gruba ayrılırlar. En çok bilinen doğal puzolan türleri, volkanik tüf, tras, diyatomit, vermikülit, pişmiş kil ve pomzadır. Yapay puzolanlar ise, çeşitli sanayi artığı malzemelerden veya bazı doğal maddelerin ısı ileme maruz bırakılmaları sonucu elde edilen malzemelerden oluşurlar. Uçucu kül, granüle yüksek fırın cürufu,

silis dumanı, piriç kabuğu külü, fırın klinkeri ise en çok bilinen yapay puzolan türleridir (Erçikdi vd., 2008).

Puzolanların yeterli bağlayıcılığı gösterebilmesi için belli özelliklere sahip olması istenir:

-İçerdiği silika ve alümina oranı yeterli ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq \% 70$) olmalı,

-Amorf yapıda olmalı,

-Doğal haliyle veya öğütüldüğünde en az çimento kadar ince olmalıdır.

Puzolanlar hem doğrudan çimento üretiminde hem de betonda mineral katkı maddesi olarak kullanılırlar.

Beton üretiminde puzolanların kullanımı, işlenebilirliği artırma, terlemeyi ve segregasyonu azaltma, hidrasyon ısısını düşürme, su geçirgenliğini azaltma, alkali agrega reaksiyonunu azaltma, sülfat hücumlarına karşı dayanıklılığı artırma, nihai basınç dayanımını artırma ve ekonomik sağlama gibi birçok fayda sağlar (Erdoğan, 2007).

Puzolanlar esas bileşen olarak SiO_2 içerirler. Andezitin volkanik kökenli bir kayaç olması ve esas bileşen olarak SiO_2 içermesi nedeniyle kayacın işlenmesi sırasında çıkan ince artık tozların puzolanik özellik gösterebilmesi mümkündür. Bu nedenle, yapılan çalışmada andezit toz artıklarının puzolanik özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada andezit artık tozlarının puzolanik özelliklerini belirlemek amacıyla alınan numunelerin $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, reaktif SiO_2 , SO_3 , K_2O , Na_2O , MgO , Cl^- yüzdeleri, özgül yüzey alanları ve aktivite endeks değerleri belirlenmiştir. Daha sonra bulgular en çok bilinen ve kullanılan tras, uçucu kül gibi puzolanların standartlarda belirlenen değerleri ile kıyaslanmıştır. Bu amaçla andezit artık tozlarının puzolanik özellikleri, TS 25 (TSE, 2008), TS EN 450 (TSE, 2008) ve ASTM C 618-12 (ASTM, 1994) standartlarında belirlenen parametrelere göre irdelenmiştir.

2.1. Andezit Toz Atıkları

Isparta Merkez Yazısöğüt Köyü civarında Isparta Belediyesi iktisadi işletmesi olan ISTEM Ltd. Şti. tarafından işletilen Doğal Taş Fabrikası'nda çoğunlukla Isparta Merkez Direkli Köyü, bazen de Isparta Gönen İlçesi sınırları civarındaki ocaklar-

dan üretilen andezit taşları işlenmektedir.

Andezit blokların kesilmesi ve diğer işlemler sırasında artık tozlar oluşmaktadır. Kesim işlemi su ile yapıldığı için fabrikadan çıkan artıklar sulu artık şeklinde çıkmakta ve artıklar işletme çevresindeki artık havuzlarında toplanmaktadır. Burada açık havada güneş ve hava koşullarının etkisiyle bir miktar suyunu kaybetmektedir. Havuz dibine çöken toz artıklar havuzu doldurduğunda ekskavatör ile kazılarak alınmakta ve açıkta ayrı bir alanda stoklanmaktadır. Tesisin andezit toz artık miktarı yaklaşık 15 ton/gün olarak tahmin edilmektedir. Bu artıklar tesis çevresinde depolandığı için zamanla büyük artık yığınları oluşmaktadır. Tesis açısından bu miktardaki bir artık kütesinin bertaraf edilmesi çok zor olmaktadır. Tesiste atıkların değerlendirilmesi ile ilgili herhangi bir çalışma da yapılmamaktadır. Bu nedenle artıklar gün geçtikçe artmakta ve artık dağları oluşmaktadır. Bu durum çevre açısından ciddi olumsuzluklara neden olmaktadır.

3. BULGULAR

Bu çalışma kapsamında fabrika artık sahasından alınan andezit toz numuneleri puzolanik aktivite açısından analiz edilmiştir. Artık sahasında alınan numunelerin ilk olarak nem oranı belirlenmiştir. Üzerinde çalışılan numunelerde yaklaşık %12 oranında nem tespit edilmiştir.

Daha sonra andezit toz artıklarının boyut dağılımını belirleyebilmek için elek analizi yapılmıştır. Andezit tozlarının kimyasal analiz sonuçları Çizelge 2'de, elek analizi değerleri ise Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 2. Andezit Toz Artıklarının Kimyasal Analiz Sonuçları

Kimyasal Bileşen	Oranı (%)
SiO_2	56.45
Al_2O_3	18.41
Fe_2O_3	5.61
MgO	1.78
CaO	5.22
Na_2O	3.85
K_2O	5.73
TiO_2	0.52
SO_3	0.16
Kızdırma Kaybı	2.37

Çizelge 3. Andezit Toz Artıklarının Elek Analiz Değerleri

Elek Açıklığı (mm)	Elek Üstünde Kalan (g)	Elek Üstünde Kalan Yığılımlı (g)	Elek Üstünde Kalan Yığılımlı (%)	Elekten Geçen (%)
1	0	0	0	100
0.5	57	57	5.77	94.23
0.25	15	72	7.29	92.71
0.15	4	76	7.70	92.30
0.063	99	175	17.73	82.27
<0.063	812	987	100	0

3.1. Andezit Toz Atıklarının Puzolanik Özellikleri

Isparta'da Merkez Direkli Köyü civarında ve Gönen İlçesi'nde olmak üzere iki ayrı sahada andezit yatakları mevcuttur. Her iki andezit türü de TS 25, TS EN 450 ve ASTM C618-12 standartlarına göre puzolanik özellikleri açısından irdelenmiştir. Analizler, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği AR-GE Laboratuvarlarında yaptırılmıştır. Direkli andeziti toz artığının puzolanik özellikleri Çizelge 4'de tras standardına göre, Çizelge 5'de ise uçucu kül standartlarına göre kıyaslamalı olarak verilmektedir. Aynı şekilde Gönen andeziti toz artıklarının puzolanik özellikleri Çizelge 6'da tras standardına

göre, Çizelge 7'de ise uçucu kül standartlarına göre kıyaslamalı olarak verilmektedir.

Çizelge 4. Direkli Andeziti Toz Artıklarının Puzolanik Özelliklerinin Tras Standardına Göre İrdelenmesi

Özellik	Direkli Andeziti Toz Artığı	TS 25 Limit Değer
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (%)	80.16	≤ 70
Reaktif SiO ₂ (%)	23.31	≤ 25
SO ₃ (%)	0.19	≤ 3
K ₂ O (%)	2.90	-
Na ₂ O (%)	4.45	-
MgO (%)	1.62	-
Cl ⁻ (%)	0.0113	-
Kızdırma Kaybı (%)	3.38	-
45 µ elek üstü (%)	48	-
Özgül Ağırlık g/cm ³	2.66	-
Özgül Yüzey cm ² /g	5790	≤ 4000 ± % 25
7 Günlük Basınç Dayanımı MPa	8.5	≥ 4
28 Gün. Aktivite Endeksi (%)	76.5	≥ 75
90 Gün. Aktivite Endeksi (%)	79.3	≥ 85

Çizelge 5. Direkli Andeziti Toz Artıklarının Puzolanik Özelliklerinin Uçucu Kül Standartlarına Göre İrdelenmesi

Özellik	Direkli Andezit	TS EN450	TS EN 197-1		ASTM C618-12	
			F Sınıfı	C sınıfı		
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (%)	80.16	≥ 70	-	-	≥ 70	≥ 50
Reaktif SiO ₂ (%)	23.31	≥ 25	≥ 25	≥ 25	-	-
SO ₃ (%)	0.19	≤ 3.0	-	-	≤ 5.0	≤ 5.0
K ₂ O (%)	2.90	≤ 50[1]	-	-	≤ 1.5 ^[1]	≤ 1.5 ^[1]
Na ₂ O (%)	4.45					
MgO (%)	1.62	≤ 4.0	-	-	-	-
Cl ⁻ (%)	0.0113	≤ 0.1	-	-	-	-
Serbest CaO (%)	0	≤ 2.5	-	-		
Kızdırma Kaybı (%)	3.38	≤ 5 - 9	≤ 5.0	≤ 5.0	≤ 6	≤ 6
45 µ elek üstü (%)	48	≤ 40	-	-	≤ 34	≤ 34
Özgül Ağırlık g/cm ³	2.66	-	-	-	-	-
Özgül Yüzey cm ² /g	5790	-	-	-	-	-
7 Gün. Basınç Dayanımı MPa	8.5	-	-	-	-	-
28 Gün. Aktivite Endeksi (%)	76.5	≥ 75	-	-	≥ 75	≥ 75
90 Gün. Aktivite Endeksi (%)	79.3	≥ 85	-	-	-	-

^[1] Eşdeğer alkali madde içeriği (K₂O + 0.658 Na₂O)

Çizelge 6. Gönen Andeziti Toz Artıklarının Puzolanik Özelliklerinin Tras Standardına Göre İrdelenmesi

Özellik		Gönen Andeziti Toz Artığı	TS 25 Limit Değer
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	(%)	89.78	≥ 70
Reaktif SiO ₂	(%)	11.49	≥ 25
SO ₃	(%)	0.18	≤ 3
K ₂ O	(%)	2.75	-
Na ₂ O	(%)	4.25	-
MgO	(%)	0.19	-
Cl ⁻	(%)	0.0043	-
Kızdırma Kaybı	(%)	1.09	-
45 µ elek üstü	(%)	50	-
Özgül Ağırlık	g/cm ³	2.65	-
Özgül Yüzey	cm ² /g	5700	≥ 4000 ± % 25
7 Günlük Basınç Dayanımı	MPa	1.4	≥ 4
28 Günlük Aktivite Endeksi	(%)	71.5	≥ 75
90 Günlük Aktivite Endeksi	(%)	71.6	≥ 85

Çizelge 7. Gönen Andeziti Toz Artıklarının Puzolanik Özelliklerinin Uçucu Kül Standartlarına Göre İrdelenmesi

Özellik		Gönen Andeziti Toz Artığı	TS EN450		
			F Sınıfı	ASTM C618-12	
			C sınıfı		
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	(%)	89.78	≥ 70	≥ 70	≥ 50
Reaktif SiO ₂	(%)	11.49	≥ 25	-	-
SO ₃	(%)	0.18	≤ 3	5	5
K ₂ O	(%)	2.75	-	-	-
Na ₂ O	(%)	4.25	≤ 5	≤ 1.5	≤ 1.5
MgO	(%)	0.19	≤ 4	-	-
Cl ⁻	(%)	0.0043	≤ 0,1	-	-
Kızdırma Kaybı	(%)	1.09	≤ 5 - 9	≤ 6	≤ 6
45 µ elek üstü	(%)	50	≤ 40	≤ 34	≤ 34
Özgül Ağırlık	g/cm ³	2.65	-	-	-
Özgül Yüzey	cm ² /g	5700	-	-	-
7 Günlük Basınç Dayanımı	MPa	1.4	-	-	-
28 Günlük Aktivite Endeksi	(%)	71.5	≥ 75	≥ 75	≥ 75
90 Günlük Aktivite Endeksi	(%)	71.6	≥ 85	-	-

4. SONUÇ

Direkli andeziti toz artıklarının puzolanik özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan kimyasal, fiziksel ve mekanik analiz sonuçları tras standardına göre irdelendiğinde, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ oranı, 7 günlük basınç dayanımı ve 28 günlük aktivite endeksi değerlerinin limit değerleri sağladığı görülmektedir. Reaktif silika oranı ve 90 günlük aktivite endeksi değerleri ise limit değerlerin altında olmakla birlikte yakın değerler olduğu söylenebilir. Analiz sonuçları TS EN 450 ve ASTM C 618-12 uçucu kül standartlarına göre irdelendiğinde ise belirtilen tüm özelliklere göre limit değerlere uygun olduğu ve tipik bir uçucu külden aranan özellikleri sağladığı görülmektedir. Direkli andezit toz artıklarının $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ oranının % 70'den yüksek olması nedeniyle ASTM C 618-12 standardına göre, F sınıfı uçucu kül özelliğinde olduğu belirlenmiştir.

Direkli andeziti toz artıklarının tras ve uçucu kül standartlarında puzolanik özellik açısından belirtilen temel parametreleri sağladığı görülmektedir. Bu nedenle çimentoda ve/veya betonda mineral katkı olarak denenmesinin uygun olacağı düşünülmektedir.

Aynı şekilde Gönen andeziti toz artığının puzolanik özellikleri, Çizelge 6'da tras standardına göre, Çizelge 7'de ise uçucu kül standartlarına göre kıyaslamalı olarak verilmiştir. Analiz sonuçları TS EN 450 ve ASTM C 618-12 uçucu kül standartlarına göre irdelendiğinde andezit toz artıklarının $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ oranının % 70'den yüksek ancak 7 günlük basınç dayanımı ve 28, 90 günlük aktivite endeksi değerlerinin limit değerleri sağlamadığı görülmektedir. Bu nedenle Gönen andeziti toz artıklarının tras ve uçucu kül standartlarında puzolanik özellik açısından belirtilen temel parametreleri sağlamadığı söylenebilir.

Andezit toz artıklarının puzolanik özelliklerinin belirlenmesini amaçlayan bu çalışmadan sonra çimento ve/veya betonda mineral katkı olarak kullanımı ile ilgili deneysel araştırmaların yapılması uygun olacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

ASTM 618-12, 1994. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, Annual Book of ASTM Standards, Pennsylvania, USA.

Ceylan, H., 2000, Mermer Fabrikalarındaki Mermer Toz Atıklarının Ekonomik Olarak Değerlendirilmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi (Yayınlanmamış), 53 s., Isparta.

Davraz, M., Gündüz, L., 2006. Isparta-Direkli Köyü Mevkii Trakiandezit Taşının Beton Agregası Olarak Değerlendirilmesi, IV. Ulusal Kırmataş Sempozyumu, 2-4 Aralık İstanbul.

Ercikdi, B., Cihangir, F., Kesimal, A., Devenci, H., Alp, İ., 2008. Doğal Puzolan Özelliklerinin Macun Dolgunun Dayanım ve Duraylılığına Etkisi, Yerbilimleri, 29 (1), s. 25-35.

Erdoğan, S., T., Erdoğan, T., Y., 2007. Puzolanik Mineral Katkılar ve Tarihi Geçmişleri, 2. Yapılarda Kimyasal Katılar Sempozyumu Bildiriler Kitabı, s. 263-274, Ankara.

ETKB, 2011. Mermer, Türkiye Doğal Taş Üretim Değerleri, Güncelleme, 31.01.2011, Erişim, 23.12.2012. <http://www.enerji.gov.tr/index.php?dil=tr&sf=webpages&b=mermer&bn=230&hn=230&nm=390&id=395>

Gencel, O., Özel, C., Köksal, F., Erdoğan, E., Barrera, G. M., Brostow, W., 2012. Properties of Concrete Paving Blocks Made With Waste Marble, Journal of Cleaner Production, 21(2012), s. 62-70.

Karakuş, A., 2011. Investigating on Possible Use of Diyarbakır Basalt Waste in Stone Mastic Asphalt, Construction and Building Materials, 25 (2011), s. 3502-3507.

Kılıçkale, F., M., 1996. Çeşitli Puzolanların Puzolanik Aktivitesi ve Bu Puzolanlarla Üretilen Harçların Dayanımı, İMO Teknik Dergi, Yazı 91, s. 1217-1229.

Sarıışık A., Sarıışık G., Şentürk, A., 2011. Applications of Glaze and Decor on Dimensioned Andesites Used in Construction Sector, Construction and Building Materials, 25 (2011), s. 3694-3702.

TS 25, 2008. Doğal Puzolan (tras)-Çimento ve Betonda Kullanılan-Tarifler, Gereklere ve Uygunluk Kriterleri, Türk Standartları Enstitüsü, 14 s., Ankara.

TS EN 450, 2008. Uçucu Kül- Betonda Kullanılan-Tarif, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, Türk Standartları Enstitüsü, 32 s., Ankara.

Yıldız, Ö., Eskikaya, Ş., 1995., Afyon Mermeri Toz Atıklarının Değerlendirilmesi, Türkiye 1. Mermer Sempozyumu Bildiriler Kitabı, s. 45-52, Afyon.

ASİT LIÇI UYGULAMASIYLA YÜKSEK KALİTEDE KUVARS ÜRETİMİNDE ÇÖZÜCÜ (H_2SO_4 ve $C_6H_8O_7$) ve İNDİRGEYİCİ (H_2O_2) ETKİSİ

Effects of Lixiviant (H_2SO_4 and $C_6H_8O_7$) and Reductant (H_2O_2) with an Application of Acid Leaching in Production of High Quality Quartz

Ayşenur TUNCUK*

Ata AKCIL**

ÖZET

Kuvarsın kimyasal yöntemlerle saflaştırılması, optik cam ve elektronik sanayinde ve ileri teknoloji ürünlerinde kullanımı açısından son derece önemlidir. Organik ve inorganik asitlerin kullanıldığı kimyasal yöntemlerle, kuvars cevherlerindeki en önemli safsızlık olan demiri büyük ölçüde uzaklaştırmak mümkündür. Bu çalışmada kuvars cevherinde safsızlık olarak bulunan demirin uzaklaştırılması amacıyla hidrojen peroksit varlığında sülfürik asit ve sitrik asit liçi testleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal liç testlerinde farklı asitlerin performansı ve katı/sıvı oranı, sıcaklık, liç süresi ve reaktif derişimi gibi parametrelerin Fe_2O_3 uzaklaştırma verimine etkisi tam faktöriyel deney tasarımı yöntemine göre belirlenmiş, elde edilen sonuçlar ANOVA (varyans analizi) yöntemi ile değerlendirilmiş ve ampirik modeller oluşturulmuştur. Belirlenen optimum şartlarda (katı/sıvı oranı: %5, sülfürik asit derişimi: 3M, hidrojen peroksit derişimi: 1M, sıcaklık: 90°C, liç süresi: 120 dk) hidrojen peroksit varlığında sülfürik asit liçinde %98,9 Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi ve 1 ppm Fe_2O_3 içerikli yüksek kalitede kuvars ürünü elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Kuvars, Saflaştırma, Asit Liçi, İndirgeyici, Fe_2O_3 Uzaklaştırma.

ABSTRACT

Purification of quartz with chemical processes is extremely important for many industries including optical quality glass, electronic and advanced technological products. Iron as the most significant impurity present in quartz ores can be substantially removed by aqueous chemical processes using organic and inorganic acids. In this study to investigate the removal of iron as impurity from quartz ores, sulfuric acid and citric acid leaching tests with hydrogen peroxide were conducted. Chemical leaching tests were performed to evaluate the performances of different acids and effects of the parameters including pulp density, temperature, leaching duration and reagent concentration on Fe_2O_3 removal using full factorial design method. The results were evaluated by ANOVA (analysis of variance) method and empirical regression models were established. Under optimum condition (5% pulp ratio, 3M sulfuric acid concentration, 1M hydrogen peroxide concentration, 90°C temperature and 120 minutes of leaching (reaction) time), a Fe_2O_3 removal of 98,9% and 1 ppm Fe_2O_3 content high quality quartz product were obtained when sulphuric acid leaching in the presence of hydrogen peroxide was tested.

Keywords: Quartz, Purification, Acid Leaching, Reductant, Fe_2O_3 Removal.

* Dr., S.D.Ü., Müh. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, Mineral-Metal Kazanım ve Geridönüşüm (MMR&R) Araştırma Gurubu, 32260 ISPARTA

** Prof. Dr., S.D.Ü., Müh. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, Mineral-Metal Kazanım ve Geridönüşüm (MMR&R) Araştırma Gurubu, 32260 ISPARTA, e-mail: ataakcil@sdu.edu.tr

1. GİRİŞ

Geniş kullanım alanına sahip en önemli endüstriyel hammaddelerden biri olarak bilinen kuvarşın fiziksel özelliklerinin yanı sıra kimyasal bileşimi (özellikle SiO_2 , Fe_2O_3 ve Al_2O_3 içeriği), kullanım alanı açısından büyük öneme sahiptir.

Saflaştırılmış kuvars, son yıllardaki güncel uygulamalarla birlikte, etkin hammadde olarak ileri teknoloji ürünleri dahil birçok sanayi ürününde kullanılmaktadır. Özellikle cam (kap, düz cam, fibercam izolasyon, fibercam tekstil), aşındırıcı, seramik (sıhhi tesisat aksesuarları, seramik çini kaplaması, yemek takımı, elektrik porselen) ve gelişmiş seramik (Si-karbit ve Si-nitrit, dolgu malzemesi, osilatör) üretimlerinde kırılmış kuvars ve kuvars kumu kullanılmaktadır. Yüksek saflıktaki kuvars (<100 ppm toplam safsızlık) yüksek termal kararlılığa sahip dolgu maddesi gerektiren endüstriyel uygulamalarda, refraktörlerin üretiminde, yarıiletken çiplerin kaplanmasında, yüksek performanslı aydınlatmalarda (otomobil ön farları, projektör lambaları, halojen lamba), özel seramiklerin ve aynaların üretiminde kullanılmaktadır. Ultra yüksek saflıktaki kuvars (<10 ppm toplam safsızlık) ise yarıiletken çipler ve güneş pillerinin yapımında kullanılmaktadır (Glover vd., 2012). Cam üretiminde SiO_2 yanında kuvarşın bileşiminde bulunan alkali oksitler (K_2O , Na_2O , CaO , MgO) de cama dayanıklılık ve sağlamlık kazandırmaktadırlar (Unimin, 2012). Silikon, ince film prosesleri için önemli bir hammadde olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda fotovoltaik ve düz panel ekranı (LCD/TFT monitörler, HD televizyon ekranı) endüstrilerinde Si kullanımı için hızla büyüyen bir talep vardır. Düz panel ekranlarındaki SiO_2 tabakası yayılım engeli işlevi nedeniyle son derece popülerdir (Weigert, 2007).

Cevherin içeriği ve mineralojik özellikleri, endüstriyel minerallerin saflaştırılmasında uygun yöntemin belirlenmesi açısından önemlidir. Endüstriyel minerallerin demir içeriği; aşındırma yöntemleri, manyetik ayırma veya flotasyon gibi fiziksel ayırma yöntemleri ya da demir bileşiklerini uygun reaktifler ile çözerek uzaklaştırılmasını amaçlayan hidrometalurjik yöntemler ile azaltılabilir (Akçıl ve Tuncuk, 2006; Akçıl vd., 2007). Kuvars cevherleri, genellikle, az miktarlarda demir oksit, siderit, pirit, turmalin, kil ve mika gibi demirli mineraller içerir. Bu tür mineralleri içeren cevherlerin saflaştırılmasında, fiziksel yöntemlerin uygulanabilirliğinin sınırlı olduğu durumlarda ve özellikle yüksek saflıkta kuvars eldesinde asit liçi

gibi kimyasal yöntemler kullanılmaktadır (Ubal-dini vd., 1996). Liçi işlemleri, kaolen ve kuvars gibi cam, kağıt ve seramik endüstrileri için önemli olan minerallerden ve diğer endüstriyel hammaddelerden demirin uzaklaştırılmasında büyük öneme sahiptir (Vegliò vd., 1994). Yüksek kaliteli ve demir içeriği düşük ürün elde edilmesinde hidrometalurjik yöntemlerin endüstriyel ölçekte kullanımı son yıllarda yaygınlaşmaktadır. Demir oksitlerin kimyasal yöntemlerle çözünmesi, uzun süredir doğal ve sentetik karışımların analizlerinde incelenmiştir (Blesa vd., 1994; Cornell ve Schwertmann, 1996). Demir oksitlerin saf sudaki çözünürlüğü son derece düşüktür (Schwertmann, 1991) ancak kuvvetli asitler, indirgeyici ve kompleksleştirici reaktifler ile demir oksitlerin çözünürlüğü artırılabilir (Alvarez vd., 2006).

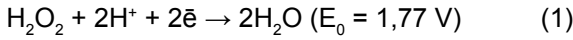
İnorganik asitler düşük maliyetli olmaları ve yüksek liçi verimleri ile ilk sırada tercih edilen reaktiflerdir ancak ürünün SO_4^{2-} ve Cl^- gibi iyonlar ile kirlenmesine neden olduğu ve bu durum liçi işlemi sonrası ürünün iyi yıkanmasını/temizlenmesini gerektirdiği için inorganik asitlerin yerini, demir ile kompleks oluşturarak demirin çökmesini engelleyen ve geniş pH aralığında liçi işleminin gerçekleşmesini sağlayan, organik asitler almaktadır (Panias vd., 1996; Ambikadevi ve Lalithambika, 2000; Akcil ve Tuncuk 2006; Akcil vd., 2007).

Birçok araştırmacı kuvars ve silika kumunda safsızlık olarak bulunan Fe_2O_3 'ün uzaklaştırılması amacıyla özellikle sülfürik asit (Toro vd., 1993; Veglio vd., 1998; Banza vd., 2006; Tuncuk ve Akcil 2014) ve oksalik asit (Bonney 1994; Ubal-dini vd., 1996; Taxiarchou vd., 1997; Veglio vd., 1998; Veglio vd., 1999; Arslan ve Bayat, 2009; Du vd., 2011) reaktifleri ile farklı çalışma koşullarında liçi işlemleri gerçekleştirmişlerdir.

Cevherdeki Fe_2O_3 gibi safsızlıkların uzaklaştırılması için her zaman asit liçi tek başına yeterli gelmemektedir. Fe^{2+} 'nin çözünürlüğünün Fe^{3+} 'ten daha yüksek olduğu düşünülerek, asit liçi işlemlerinde oksalik asit, sitrik asit, glikoz, hidrojen peroksit gibi farklı indirgeyici reaktifler kullanılabilir. Oksalat, sitrat gibi organik anyonlar yüzeye tutunarak $\text{Fe}^{3+} - \text{O}$ bağını zayıflatmakta ve böylece indirgeyici çözünme artmaktadır (Schwertmann, 1991).

Hidrojen peroksit (H_2O_2), hem yükseltgeyici hem de indirgeyici reaktif olarak kullanılmaktadır. H_2O_2 güçlü bir yükseltgen ve çevresel açıdan güvenli bir reaktiftir. Hidrojen peroksit asidik çö-

zeltelerde Bağintı 1'e göre indirgenir;



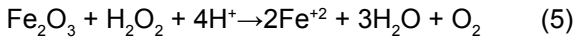
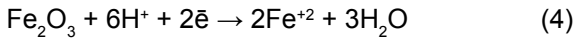
Hidrojen peroksit aynı zamanda Bağintı 2'deki yükseltgenme tepkimesine göre indirgeyici reaktif olarak davranmaktadır.



Toplam tepkime ise Bağintı 3'te verilmektedir.



Hidrojen peroksitin bozunması ile çözültide gerçekleşen elektron transferi vasıtasıyla oksijen mineral yüzeyinden adsorplanmaktadır. 1,77 V potansiyel değeri metal sülfürleri oksitleyebilmesi için yeterlidir (Aydoğan, 2006; Aydoğan vd., 2007). Aynı zamanda hidrojen peroksit, asidik çözültülerdeki birçok metal oksit bileşiğine karşı da indirgeyici reaktif olarak davranmaktadır (El-Hazek vd., 2006; Li vd., 2010). Bağintı 2 ve 4'teki yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerine göre net tepkime, yani Fe_2O_3 'ün, indirgeyici reaktif olarak H_2O_2 'ün kullanıldığı asidik çözültülerdeki kimyasal çözünmesi, Bağintı 5'te verilmektedir.



Bu çalışma kapsamında, saflaştırılmış kuvars ürünü eldesi için kuvarsın indirgeyici reaktif (hidrojen peroksit) varlığında inorganik (sülfürik asit) ve organik (sitrik asit) asitler ile bir liç yöntemi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Farklı faktörlerin (katı/sıvı oranı, reaktif derişimi, sıcaklık, liç süresi) liç performansı üzerine etkileri belirlenerek, etkiler ANOVA (Varyans Analizi) yöntemi ile değerlendirilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kuvars Numunesi

Kuvars numunesi Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş. (Çine, Aydın)'den Barmac kırıcı çıkışı (-5 cm) olarak temin edilmiştir. Kuvars cevheri öncelikle çeneli kırıcı (Fritsch marka) ile kademeli olarak -8 mm boyutuna kırılmış, ardından mardaneli kırıcı (laboratuvar tip, Ünal Mühendislik) kullanılarak numunenin tamamı -4 mm boyutuna kırılmıştır. Daha sonra kuvars numunesi -500 µm boyutunda alümina bilyeli değirmende öğütülmüş ve liç testlerine uygun hale getirilmiştir.

Kuvars cevherinin mineralojik yapısını belirlemek amacıyla optik/cevher mikroskobu ile makroskobik ve mikroskobik incelemeler yapılmıştır.

Ayrıca MTA ve Şişecam Ar-Ge laboratuvarlarından alınan mineralojik analiz raporları ile karşılaştırılarak kuvars bünyesinde bulunan saf-sızlıkları içeren mineraller belirlenmiştir.

Yapılan makroskobik ve mikroskobik incelemeler değerlendirildiğinde, kuvars örneğinde Fe_2O_3 taşıyıcı mineraller olarak hematit (kuvarsların üzerinde sıvamalar ve kuvars çatlaklarının arasını doldurmuş şekilde) ve mikanın (çoğunlukla muskovit, biyotit ve az miktarda flogopit minerali olarak) bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 1). Çift nikol ince kesit örneği görüntüsünde çift optik eksenli mineral olan mika gözlenirken, tek nikol ince kesit örneği görüntüsünde ise opak mineral olan hematit ve tek optik eksenli mineraller (silis mineralleri) gözlenmiştir.

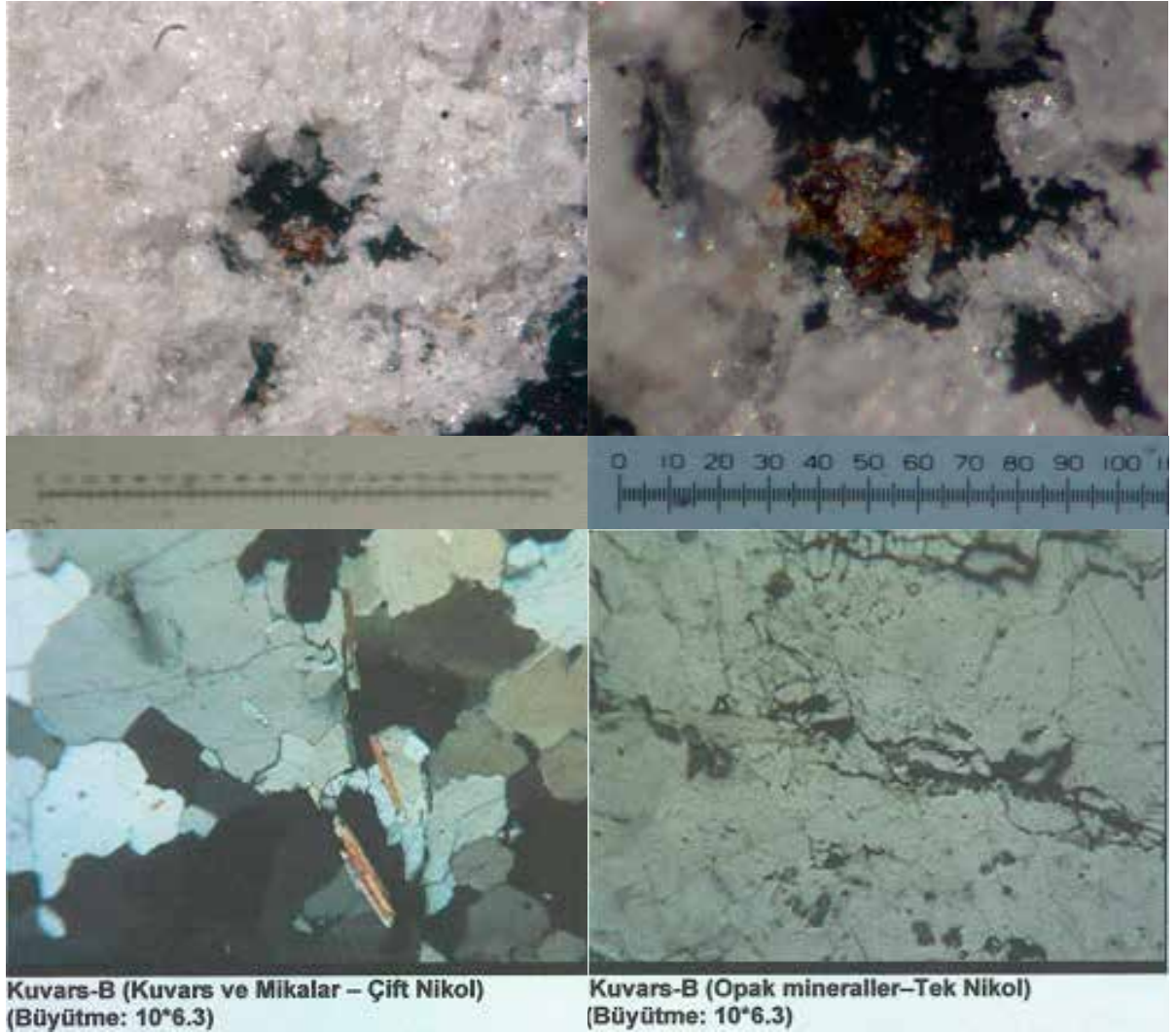
Kuvars cevherinin kimyasal karakterizasyonunda, X-ışını floresans (XRF, Spectro Xepos) yöntemi kullanılmış ve analizler Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş.'ye ait akredite olmuş (ISO 9001:2000 sertifikalı) Ar-Ge ve Kalite Kontrol Laboratuvarlarında yapılmıştır (XRF analizlerinde Fe_2O_3 içeriği 0,0001 hassasiyetle okunmaktadır.). Numunelerin içeriğindeki tüm metal oksitlerin dağılımı tam kimyasal analiz ile elde edilmiş ve sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.

XRF analizinden elde edilen sonuçlara (Çizelge 1) göre kuvars cevherinin Fe_2O_3 içeriği 310 ppm, TiO_2 içeriği ise 140 ppm olarak belirlenmiştir. Kuvars cevherinin beyazlık "L" değeri beyazlık indeksi testi ile 82,18 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 1. Kuvars Cevherinin Kimyasal Analiz Sonuçları (XRF)

Bileşim	%
SiO_2	99,21
Al_2O_3	0,39
Fe_2O_3	0,031
TiO_2	0,014
CaO	0,06
MgO	0,07
Na_2O	0,07
K_2O	0,02
K.K ^a	0,15
Toplam	100,015

^a Kızdırma kaybı



Şekil 1. Kuvars cevherinin mikroskopik incelemesi

2.2. Yöntem

Alümina bilyeli öğütme işlemi sonrası kuvars numunesi 500 - 425 - 300 - 212 - 106 - 75 - 63 - 45 µm elek serileri kullanılarak sınıflandırılarak kuvars numunelerinin kimyasal analizlerindeki Fe₂O₃ içerikleri incelendiğinde, -106 µm'den itibaren yüksek Fe₂O₃ içeriği görülmüştür. Bu durumda, öğütülmüş kuvars numunesinde, tane boyutuna göre zenginleştirme yapılarak -106 µm'den itibaren alt fraksiyonlar ayrılmıştır ve kimyasal liç testlerinde -500+106 µm boyut aralığındaki numunenin kullanılması amacıyla ön zenginleştirme işlemi yapılmıştır.

Böylece, kuvars numunesindeki Fe₂O₃ içeriği 310 ppm ve TiO₂ içeriği 140 ppm iken, tane boyutuna göre ön zenginleştirme işlemi ile Fe₂O₃ içeriği 88 ppm'e, TiO₂ içeriği de 71 ppm'e düşürülmüştür. Elde edilen -500+106 µm ve -106 µm kuvars numunelerinin kimyasal analizi Çizelge 2'de veril-

miştir. Liç işlemlerine katılmayan -106 µm fraksiyonu için analiz değerleri gözönünde bulundurulduğunda kimyasal içeriğine uygun sektörlerde kullanımı mümkündür.

Çizelge 2. Tane Boyutuna Göre Zenginleştirme İşlemi Sonrası Kuvars Numunesinin Kimyasal Analizi

Bileşim	500+106 µm %	-106 µm %
SiO ₂	99,60	97,91
Al ₂ O ₃	0,0553	1,05
Fe ₂ O ₃	0,0088	0,0595
TiO ₂	0,0071	0,0675
CaO	0,017	0,16
MgO	0,034	0,183
Na ₂ O	0,14	0,35
K ₂ O	0,015	0,075
K.K ^a	0,15	0,15

^a Kızdırma kaybı

Liç testleri 600 ml'lik cam kapaklı reaktörlerde 300 ml çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. 2ⁿ tam faktöriyel deney tasarımı ile 4 farklı faktör dikkate alınmış ve Yates deneysel düzen tekniği kullanılarak kimyasal liç testleri oluşturulmuştur. Buna göre hidrojen peroksit (H₂O₂) varlığında sülfürik asit (H₂SO₄) ve sitrik asit (C₆H₈O₇) kullanılarak kimyasal liç testleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda göz önüne alınan faktörler katı/sıvı oranı, asit ve indirgeyici reaktif derişimi ve sıcaklık olarak belirlenmiştir.

Kimyasal liç testleri için test edilen faktörler ve seviyeleri Çizelge 3 ve Çizelge 4'te gösterilmiştir. Elde edilen Fe₂O₃ uzaklaştırma verimleri ile parametreler arasındaki ilişkiler ANOVA (Varyans analizi) ile değerlendirilmiş ve Minitab 14 İstatistik Programı ile model oluşturulmuştur.

Çizelge 3. H₂O₂ İlavesiyle H₂SO₄ Liçi Testlerinde Araştırılan Faktörler Ve Seviyeleri

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	Katı/sıvı oranı (%)	5	7,5	10
B	H ₂ SO ₄ derişimi (M)	1	2	3
C	H ₂ O ₂ derişimi (M)	0,5	0,75	1
D	Sıcaklık (°C)	70	80	90

Çizelge 4. H₂O₂ İlavesiyle C₆H₈O₇ Liçi Testlerinde Araştırılan Faktörler Ve Seviyeleri

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	Katı/sıvı oranı (%)	10	15	20
B	Sitrik asit derişimi (M)	0,5	1	1,5
C	H ₂ O ₂ derişimi (% hacim)	0,5	0,75	1
D	Sıcaklık (°C)	70	80	90

Deney numuneleri ısıtıcı manyetik karıştırıcı (Velp marka, Arec model) ve dijital overhead karıştırıcı (teflon kaplı pervaneli uç) (Heidolph marka, RZR 2021 model) kullanılarak 200 dev/dk karıştırma hızında 120 dakika süresince karıştırılmıştır. Liç işlemleri sonunda numuneler filtre kağıdında süzülüp sıcak su ile yıkandıktan sonra etüvde 24 saat 105°C'de kurutulmuş ve numunelerin kimyasal içerikleri XRF cihazı ile belirlenmiştir.

Tüm deneyler için, stok çözeltisi olarak %95-98'lik sülfürik asit çözeltisi (Merck), ve yüksek saflıkta (>%99) sitrik asit (Merck) ve %30'luk hidrojen peroksit (J.T.Baker) kullanılmıştır. Stok çözeltiler ve seyreltmeler için distile su (Nüve, NS103) kullanılmıştır.

2.3. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi ve ANOVA Analizi

Deneylerde birden fazla faktör bulunduğundan faktöriyel deney tasarımı yönteminden faydalanılmıştır. Yöntem, faktörlerin bir arada değiştiği, birbirlerinden etkilendiği ve bu değişimlerin ayrı ayrı ortaya konduğu bir tasarımdır. Faktöriyel tasarım ile, her bir faktör seviyesinin tüm mümkün kombinasyonları deneye katılmıştır.

Deney sonuçlarının Yates deneysel düzen tekniği kullanılarak yapılan analizlerinde ana etkiler ve girişimler de göz önünde bulundurulmuş ve deney sonuçlarıyla, etkin parametreler (>%95 önem) arasında doğrusal bir ilişki olduğu varsayılarak etkin değerlere bağlı bir model oluşturulmuştur. Oluşturulan bu modele göre hesaplanan Fe₂O₃ uzaklaştırma verimleri Minitab 14 İstatistik Yazılımı kullanarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar ile hesaplanan veriler arasındaki tutarlılık regresyon katsayısı (R²) ile değerlendirilmiştir.

Yates deney düzeneği oluşturulurken hesaplama işlemlerinde aşağıdaki sıralama izlenmiştir. Ana etkiyi ve girişimleri belirlemek üzere çeşitli faktörlerin çalışıldığı durumlarda tam faktöriyel dizayn çalışmalarına uygulanan ANOVA yöntemi, etkili, gerçek bir değerlendirme yöntemidir (Özensoy, 1982; Montgomery, 1991; Milton ve Arnold, 1995; Arslan, 2008).

1. kolon 2⁴ faktöriyel deney tasarımına göre Yates sıralamasıdır (4 parametrenin liç işlemine etkisi araştırılmıştır). Bu tez çalışmasında a: katı/sıvı oranı, b: asit derişimi, c: sıcaklık, d: liç süresini; indirgeyici reaktif kullanıldığı durumlarda ise a: katı/sıvı oranı, b: asit derişimi, c: indirgeyici reaktif derişimi, d: sıcaklığı belirtmektedir.
2. kolon Yates sıralamasına göre yapılan liç deneyleri sonunda elde edilen Fe₂O₃ uzaklaştırma verimlerini göstermektedir.
- 3, 4, 5 ve 6. kolonlar Yates metoduna göre yapılan hesaplamaları göstermektedir. 3. kolonda 2. kolondaki sonuçlar sırasıyla çiftlere ayrılmış, yukarıdan aşağıya doğru bu çiftler toplanarak üst yarı kolona, alt değer

üst değerden çıkarılarak diğer yarı kolona yerleştirilmiştir. Deneyle 4 parametre ile yapıldığı için bu işlem aynı şekilde 4, 5 ve 6. kolonlar için tekrarlanmıştır. 6. kolonun ilk değeri, 16 test sonucu elde edilen toplam deneysel liç verimine eşit olmalıdır, bu durum Yates metodunun doğru uygulandığını göstermektedir.

- d. 7. kolon Yates metoduna göre etkileri göstermektedir.
- e. 8. kolon, etki değerinin hesaplanmasını göstermektedir. Yates metoduna göre etki değeri 6. kolonun 2^{n-1} 'e bölümü ile hesaplanmaktadır.
- f. 9. kolon, 6. kolonun karesinin 2^n 'e bölümü ile elde edilmiştir.
- g. 10. kolon F (hesap) kolonudur. 9. kolonun standart hataya (S^2) bölümünden bulunmuştur. Deneysel koşulların orta değerlerinde gerçekleştirilen merkez nokta deneyleri (Test no 17, 18, 19) dikkate alınarak standart hata (S^2) değeri hesaplanmıştır.
- h. 11. kolon önem kolonunu göstermektedir. Önem kolonu F olasılık dağılımından hesaplanmıştır. Önem testlerinde >95 güven aralığı değerleri dikkate alınmıştır.
- i. 12. kolon, model denkleminde göre hesaplanan Fe_2O_3 uzaklaştırma verimini göstermektedir.

ANOVA analizinde, 10. kolonda F (hesap) değerinin hesaplanması amacıyla deneysel hataların (standart hata; S^2) bulunması gerekmektedir. Deneysel hatalar için her deney setinde 3 adet tekrarlı merkez nokta deneyleri yürütülmüştür. Merkez nokta deneyleri deneysel koşulların orta değerlerinde gerçekleştirilmiştir (Seviye 0). Buna göre hidrojen peroksit (H_2O_2) varlığında sülfürik asit (H_2SO_4) ve sitrik asit ($C_6H_8O_7$) liçi merkez nokta deney sonuçları dikkate alınarak Fe_2O_3 için standart hata değerleri sırasıyla 3 ve 11 olarak hesaplanmıştır.

Yates deneysel düzen tekniğine göre Fe_2O_3 uzaklaştırma verimlerine göre elde edilen deney sonuçları ANOVA yöntemi ile birleştirilerek H_2O_2 varlığında H_2SO_4 liçi ve $C_6H_8O_7$ liçi için tablo halinde düzenlenmiştir (Çizelge 5 ve Çizelge 6).

Çizelge 5. Yates Deneysel Düzen Metoduna Göre Yapılan H₂O₂ Varlığında H₂SO₄ Liçi Sonunda Elde Edilen Fe₂O₃ Uzaklaştırma Verimlerinin ANOVA Analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Yates düzeni	DUV ^a (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 ^{t-1}	(6 ²)/16	F _{hesap} (9)/S ²	Önem (%)	HDUV ^b (%)
-	64,1	139,8	278,1	531,8	1190,6	-					58,85
a	75,7	138,3	253,8	658,8	28,3	A	3,54	50,0	16,6	97%	77,60
b	64,2	118,2	311,7	62,7	59,9	B	7,49	224,1	74,4	100%	65,85
ab	74,1	135,6	347,0	-34,4	-24,2	AB	-3,03	36,6	12,2	96%	78,50
c	45,2	144,5	21,5	15,9	11,0	C	1,38	7,6	2,5	79%	51,40
ac	73,0	167,2	41,3	44,0	18,3	AC	2,29	20,9	6,9	92%	70,15
bc	61,0	162,8	-16,5	-15,9	17,6	BC	2,20	19,4	6,4	92%	58,40
abc	74,5	184,2	-18,0	-8,3	-22,4	ABC	-2,80	31,3	10,4	95%	71,05
d	76,6	11,6	-1,5	-24,3	126,9	D	15,87	1007,0	334,2	100%	75,90
ad	68,0	9,9	17,4	35,3	-97,2	AD	-12,14	590,0	195,8	100%	70,35
bd	87,5	27,7	22,6	19,8	28,1	BD	3,51	49,2	16,3	97%	89,95
abd	79,7	13,5	21,4	-1,5	7,6	ABD	0,95	3,6	1,2	65%	78,30
cd	83,6	-8,6	-1,7	18,9	59,7	CD	7,46	222,5	73,8	100%	83,35
acd	79,2	-7,8	-14,2	-1,2	-21,3	ACD	-2,66	28,2	9,4	95%	77,80
bcd	98,9	-4,4	0,8	-12,5	-20,1	BCD	-2,51	25,3	8,4	94%	97,40
abcd	85,3	-13,5	-9,1	-9,9	2,6	ABCD	0,33	0,4	0,1	27%	85,75

^a deneysel Fe₂O₃ uzaklaştırma verimi

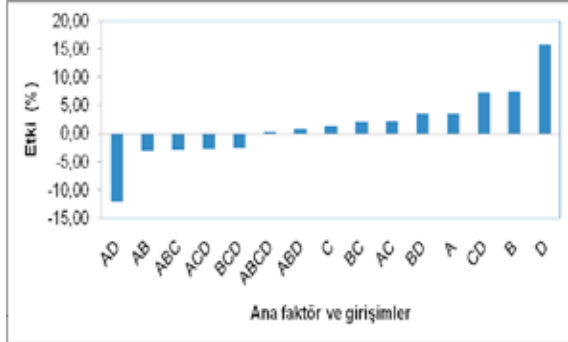
^b hesaplanan Fe₂O₃ uzaklaştırma verimi

Çizelge 6. Yates Deneysel Düzen Metoduna Göre Yapılan H₂O₂ Varlığında C₆H₈O₇ Liçi Sonunda Elde Edilen Fe₂O₃ Uzaklaştırma Verimlerinin ANOVA Analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Yates düzeni	DUV ^a (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 ⁴⁻¹	(6 ²)/16	F _{hesap} (9)/S ²	Önem (%)	HDUV ^b (%)
-	4,4	38,1	75,1	175,2	484,3	-					3,21
a	33,6	37,0	100,1	309,1	9,8	A	1,22	6,0	0,5	49%	31,21
b	6,7	53,4	179,4	28,4	8,9	B	1,11	4,9	0,4	45%	6,01
ab	30,3	46,7	129,7	-18,6	68,0	AB	8,49	288,6	26,3	99%	28,41
c	22,6	83,3	52,8	-7,7	-24,8	C	-3,10	38,4	3,5	84%	23,06
ac	30,8	96,1	-24,4	16,6	-55,7	AC	-6,96	193,8	17,7	98%	30,06
bc	39,7	63,0	-20,1	-46,4	-14,8	BC	-1,85	13,6	1,2	65%	43,51
abc	7,0	66,7	1,5	114,3	100,7	ABC	12,59	633,6	57,8	100%	9,61
d	44,0	29,2	-1,0	25,0	133,9	D	16,73	1120,0	102,1	100%	46,26
ad	39,3	23,6	-6,7	-49,8	-47,0	AD	-5,88	138,3	12,6	96%	40,36
bd	55,8	8,2	12,8	-77,3	24,3	BD	3,04	37,0	3,4	84%	51,66
abd	40,3	-32,6	3,8	21,6	160,7	ABD	20,09	1613,7	147,1	100%	34,96
cd	62,4	-4,7	-5,6	-5,7	-74,8	CD	-9,35	349,4	31,9	99%	65,46
acd	0,6	-15,5	-40,8	-9,1	98,9	ACD	12,36	610,9	55,7	100%	2,46
bcd	1,7	-61,8	-10,8	-35,2	-3,4	BCD	-0,43	0,7	0,1	19%	2,91
abcd	65,0	63,3	125,1	135,9	171,1	ABCD	21,39	1830,5	166,9	100%	65,01

^a deneysel Fe₂O₃ uzaklaştırma verimi^b hesaplanan Fe₂O₃ uzaklaştırma verimi

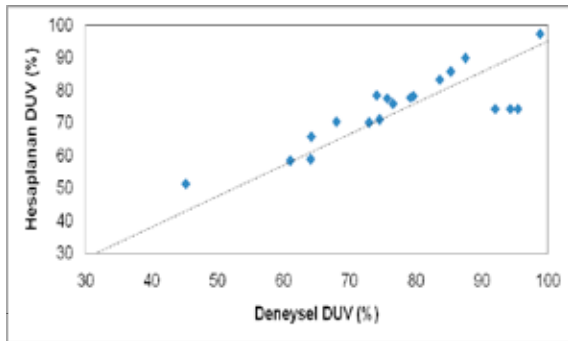
H₂O₂ ilavesiyle H₂SO₄ liçi deneyleri sonucunda Fe₂O₃ uzaklaştırma verimi (DUV)'ni etkileyen ana faktör ve girişim etkileri Çizelge 5'te verilen etki değerleri dikkate alınarak Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. H₂O₂ ilavesiyle H₂SO₄ liçi deneylerinden elde edilen Fe₂O₃ uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

K/S oranı (A), H₂SO₄ derişimi (B) ve sıcaklık (D) ana faktörlerinin DUV üzerinde pozitif yönde etkili olduğu gözlenmiş ancak H₂O₂ derişimi (C) ana faktör etkisinin olmadığı saptanmıştır. H₂O₂ derişimi ile sıcaklığın birlikte (CD) girişim etkisinin pozitif yönde etkili olduğu görülmüştür, bu durumda yüksek sıcaklık değerlerinde H₂O₂'in indirgeyici etkisiyle Fe₂O₃ çözünmesi gerçekleşmektedir.

H₂O₂ ilavesiyle H₂SO₄ liçi ile DUV için Minitab 14 İstatiksel Yazılımı kullanılarak elde edilen denklem aşağıda verilmiştir (Bağıntı 5). Deneysel DUV ile regresyon modellerinden hesaplanan DUV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. H₂O₂ ilavesiyle H₂SO₄ liçinde deneysel Fe₂O₃ uzaklaştırma verimi ile hesaplanan Fe₂O₃ uzaklaştırma veriminin dağılımı

$$Y_{Fe_2O_3} = 74,413 + 1,775X_1 + 3,738X_2 + 7,937X_4 - 1,525X_1X_2 - 6,075X_1X_4 + 1,763X_2X_4 + 3,725X_3X_4$$

$$(R^2: 0,53) \quad (5)$$

Şekil 3'te deneysel ve hesaplanan DUV arasındaki dağılımın kısmen uyumlu olduğu görülmektedir.

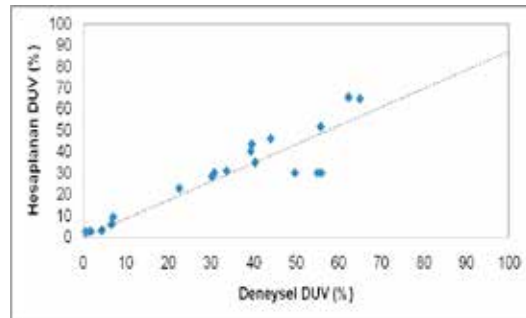
İkinci aşamada, H₂SO₄ yerine organik bir asit olan sitrik asit kullanılarak yüksek verim elde edilmeye çalışılmıştır ancak elde edilen veriler H₂O₂ ilavesiyle H₂SO₄ liçi verileriyle (Çizelge 5) kıyaslandığında DUV'nin daha düşük olduğu görülmektedir. Deneysel sonuçlar ANOVA yöntemiyle değerlendirilip Çizelge 6'daki etkin değerler dikkate alınarak ana faktör ve girişim etkileri Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. H₂O₂ ilavesiyle sitrik asit liçi deneylerinden elde edilen Fe₂O₃ uzaklaştırma verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

H₂O₂ ilavesiyle sitrik asit liçi deneylerinde sıcaklık (D) ana faktörünün DUV üzerinde etkin olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklık değerlerinde yüksek liç verimleri elde edilmektedir. Diğer ana faktörlerin liç verimi üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir. Tüm faktörlerin birbirleri ile girişim etkisinin (ABCD) yüksek ve etkin olmasının nedeni olarak sıcaklık ana faktörünün diğer faktörler üzerinde baskın olması söylenebilir.

H₂O₂ ilavesiyle sitrik asit liçi ile DUV için Minitab 14 İstatiksel Yazılımı kullanılarak elde edilen denklem aşağıda verilmiştir (Bağıntı 6). Deneysel DUV ile regresyon modellerinden hesaplanan DUV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 5'te gösterilmiştir.



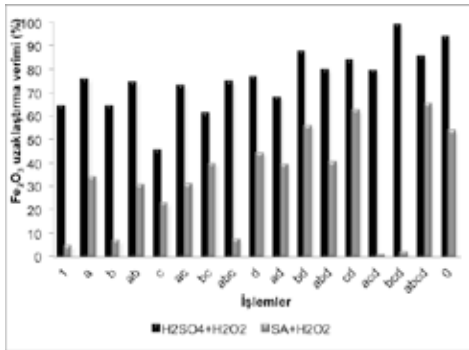
Şekil 5. H₂O₂ ilavesiyle sitrik asit liçinde deneysel Fe₂O₃ uzaklaştırma verimi ile hesaplanan Fe₂O₃ uzaklaştırma veriminin dağılımı

$$Y_{Fe_2O_3} = 30,263 + 8,375X_4 + 4,238X_1X_2 - 3,475X_1X_3 - 2,937X_1X_4 - 4,675X_3X_4 + 6,287X_1X_2X_3 + 10,050X_1X_2X_4 + 6,188X_1X_3X_4 + 10,700X_1X_2X_3X_4$$

$$(R^2:0,82) \quad (6)$$

Şekil 5'te H_2O_2 ilavesiyle sitrik asit liçinde deneysel ve hesaplanan DUV arasındaki dağılımın indirgeyici reaktif olarak H_2O_2 'in kullanıldığı H_2SO_4 liçi deneylerinden elde edilen dağılım ile kıyaslandığında, daha uyumlu olduğu görülmektedir.

Gerçekleştirilen tüm kimyasal liç testlerinin birbirleriyle karşılaştırılması ve deneysel koşullara bağlı olarak elde edilen DUV'nin gösterilmesi amacıyla, 2^4 tam faktöriyel deney tasarımına göre yapılan testler sonucunda Şekil 6'da indirgeyici reaktifler ilavesiyle asit liçi verileri karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir. 3 tekrarlı merkez nokta testlerinin yapıldığı deney verilerinin ortalama değerleri ise "0" işlem kodu ile gösterilmiştir.



Şekil 6. İndirgeyici reaktifler ilavesiyle asit liçi testleri sonucunda elde edilen Fe_2O_3 uzaklaştırma verimleri

3. SONUÇLAR

Karıştırma liçi deneyleri sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde, H_2O_2 ilavesiyle H_2SO_4 liçi deneyleri sonucunda %5 K/S oranında, 3 M H_2SO_4 ve 1,0 M H_2O_2 derişiminde, 90°C sıcaklıkta, 120 dk liç süresi sonunda, %98,9 Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi elde edilmiştir. H_2SO_4 liçi ile elde edilen %86,5 Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi (Tuncuk ve Akcil, 2014), H_2O_2 'in indirgeyici reaktif olarak

kullanılması ile arttırılarak, yüksek Fe_2O_3 uzaklaştırma verimleri elde edilmiştir. H_2O_2 de oksalik ve sitrik asit gibi indirgeyici reaktiflerin varlığında H_2SO_4 liçinde etkin bir alternatif reaktif olarak kullanılabilir. DUV değerlerine göre optimum koşullarda gerçekleştirilen H_2O_2 ilavesiyle H_2SO_4 liçi sonunda kuvars ürününün beyazlık değeri 93 olarak belirlenmiştir.

H_2O_2 ilavesiyle sitrik asit liçi deneylerinde ise en yüksek DUV %65 olarak "abcd" testi (%20 K/S oranı, 1,5 M sitrik asit, %1 hacim H_2O_2 , 90°C, 120 dk) ile elde edilmiştir. DUV değerlerine göre optimum koşullarda gerçekleştirilen H_2SO_4 liçi sonunda kuvars ürününün beyazlık değeri 83,8 olarak belirlenmiştir.

Deneyler sonucunda elde edilen maksimum DUV ve beyazlık indeksi değerleri ile bu deneylerdeki optimum deney koşulları Çizelge 7'de verilmektedir.

Deneysel sonuçlar ve ANOVA sonuçları doğrultusunda kuvars cevherinin saflaştırılmasının ve elde edilen kuvars ürününün pazar değeri yüksek ve kaliteli ürün olarak elde edilmesinin hidro-metalurjik bir süreç olan liç yöntemi ile mümkün olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş. bünyesinde elde edilen kuvars, cam ve seramik sektöründe, duvar ve yer karolarında, sır, sıhhi tesisat, porselen ve süs eşyalarının üretiminde, kompoze taş, boya, emaye, filtrasyon, silikon kablo ve ilgili diğer pek çok sektöre de hizmet vermektedir. Özellikle cam sektörünün kullanımına uygun üretilen kuvars, beyaz görünüş renkleri, metal ve metal oksit safsızlığı (düşük demir oksit içerikleri; 80-130 ppm Fe_2O_3) ile kullanım alanı avantajı sağlamaktadır. Kompozit taş, seramik ve porselen üretiminde 300 ppm, boya üretiminde 250 ppm, silikon kablo, plastik, elektrot vb. üretiminde ise 140 ppm Fe_2O_3 içerikli kuvars ürünleri üretilmektedir (Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş., 2013). Sonuç olarak, son yıllarda önem kazanan ileri teknoloji ürünlerinin üretimi aşamasında önemli rol oynayan kuvars, yüksek saflıkta (yüksek

Çizelge 7. Deneyler Sonucunda Optimum Deney Koşulları, Elde Edilen Maksimum DUV ve Beyazlık İndeksi Değerleri

Asit Liçi	Optimum deney koşulları	Fe_2O_3 (ppm)	DUV (%)	Beyazlık indeksi (L değeri)
$H_2SO_4 + H_2O_2$	%5 K/S, 3M H_2SO_4 , 1M H_2O_2 , 90°C, 120 dk	1	98,9	93,0
SA + H_2O_2	%20 K/S, 1,5M SA, %1 hacim H_2O_2 , 90°C, 120 dk	30,8	65,0	83,8

SiO₂, düşük metal oksit içeriğine sahip) tercih edilmektedir. Bu nedenle özellikle bu sektörlerde hammadde olarak kullanılacak kuvarsın, ön saflaştırma işlemlerinden geçirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, çalışma kapsamında kullanılan kuvars cevheri fiziksel ve kimyasal zenginleştirme işlemlerinden geçirilmiş ve saflaştırılmış kuvars ürünü elde edilmiştir. Elde edilen en iyi ürünün SiO₂ içeriği %99,3, toplam safsızlığı (Fe₂O₃ ve TiO₂ içeriği) ise 69,9 ppm olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler ışığında, kuvars ürününün ileri teknoloji ürünlerinde kullanılması amacıyla, sürdürülebilirlik çalışmaları ve pilot testler ile çevresel yönetimin ticari uygulamasının yapılabilirliği üzerine çalışmalar gerçekleştirilebilir.

TEŞEKKÜR

Bu Ar-Ge ve Ür-Ge projesinin deneysel çalışmaları sırasında kuvars numunesini sağlayan, akredite olmuş Ar-Ge laboratuvarlarında analizleri gerçekleştiren Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş.'ye teşekkür ederiz. Ayrıca numunelerin analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Maden Yüksek Mühendisi Yasemin Candan'a ve projenin yürütülmesindeki yardımları için Mineral-Metal Kazanım ve Geri Dönüşüm Araştırma Grubu araştırmacılarına teşekkür ederiz. Bu proje çalışması, SDÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (Proje No: 1804-D-09 ve 2508-M-10) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Akçıl, A. ve Tuncuk, A., 2006; "Kaolenlerin Safsızlaştırılmasında Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerin İncelenmesi", Kil Bilimi ve Teknolojisi, 2, 59-69.

Akçıl, A., Tuncuk, A., Devci, H., 2007; "Kuvarsın Safsızlaştırılmasında Kullanılan Kimyasal Yöntemlerin İncelenmesi", Madencilik, 46 (4), 3-10.

Alvarez, M., Rueda, E.H., Sileo, E.E., 2006; "Structural Characterization and Chemical Reactivity of Synthetic Mn-goethites and Hematites", Chemical Geology, 231, 288-299.

Ambikadevi, VR. ve Lalithambika, M., 2000; "Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite", Applied Clay Science, 16, 133-145.

Arslan, V.İ., 2008; "Biyoliç Yöntemiyle Endüstriyel Hammaddelerden Safsızlıkların Uzaklaştırılmasının Araştırılması", (Doktora Tezi), Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Arslan, V. ve Bayat, O., 2009; "Iron Removal from Turkish Quartz Sand by Chemical Leaching and Bioleaching", Minerals and Metallurgical Processing,

26 (1), 35-40.

Aydoğan, S., 2006; "Dissolution Kinetics of Sphalerite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric Acid Medium", Chemical Engineering Journal, 123, 65-70.

Aydoğan, S., Aras, A., Uçar, G., Erdemoğlu, M., 2007; "Dissolution Kinetics of Galena in Acetic Acid Solutions with Hydrogen Peroxide", Hydrometallurgy 89, 189-195.

Banza, A.N., Quindt, J., Gock, E., 2006; "Improvement of the Quartz Sand Processing at Hohenbocka", International Journal of Mineral Processing, 79, 76-82.

Blesa, M.A., Morando, P., Regazzoni, A.E., 1994; "Chemical Dissolution of Metal Oxides", CRC Press, 401p, Boca Raton, USA.

Bonney, C.F., 1994; "Removal of Iron from Kaolin and Quartz: Dissolution with Organic Acids", Hydrometallurgy '94, Cambridge, United Kingdom, 313-323.

Cornell, R.M. ve Schwertmann, U., 1996; "The Iron Oxides". Structure, Properties, Reaction, Occurrence and Uses. VCH, 573 p, Weinheim, Germany.

Du, F., Li, J., Li, X., Zhang, Z., 2011; "Improvement of Iron Removal from Silica Sand using Ultrasound-assisted Oxalic Acid", Ultrasonics Sonochemistry, 18, 389-393.

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.

Glover, A.S., Rogers, W.Z., Barton, J.E., 2012; "Granitic Pegmatites: Storehouses of Industrial Minerals", Elements, 8, 269-273.

Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş., 2013. Erişim Tarihi: 07.11.2013. <http://www.kaltun.com.tr/urun.htm>

Li, L., Ge, J., Wu, F., Chen, R., Chen, S., Wu, B., 2010; "Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant", Journal of Hazardous Materials, 176, 288-293.

Milton, J. ve Arnold, J., 1995; "Introduction to probability and statistics", McGraw-Hill, 505p, NewYork.

MINITAB 14, 2004; Statistical Software.

Montgomery, D.C., 1991; "Design and Analysis of Experiments", John Wiley & Sons, 649p, NewYork.

Özensoy, E., 1982; "Teknolojik ve bilimsel araştırmalarda modern deney tasarımı ve optimizasyon yöntemleri", M.T.A. Enstitüsü Yayınları, 24, 118s, Ankara.

Panias, D., Taxiarchou, M., Douni, I., Paspaliaris, I., Kontopoulos, A., 1996; "Thermodynamic Analysis of the Reactions of Iron Oxides: Dissolution in Oxalic

Acid", Canadian Metallurgical Quarterly, 35, 363-373.

Schwertmann, U., 1991; "Solubility and Dissolution of Iron Oxides", Plant and Soil, 130, 1-25.

Taxiarchou, M., Pantias, D., Douni, I., Paspaliaris, I., Kontopoulos, A., 1997; "Removal of Iron from Silica Sand by Leaching with Oxalic Acid", Hydrometallurgy, 46, 215-227.

Toro, L., Marabini, A.M., Paponetti, B., Passariello, B., 1993; "Process for Removing Iron from Kaolin, Quartz and Other Mineral Concentrates of Industrial Interest", United States Patent, Patent Number : 5,190,900.

Tuncuk, A., Akcil, A., 2014; "Removal of iron from quartz ore using different acids: a laboratory-scale reactor test study using a complete factorial design", Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 35, 217-228.

Ubal dini, S., Piga, L., Fornari, P., Massidda, R., 1996; "Removal of Iron from Quartz Sands: A Study by Column Leaching Using a Complete Factorial Design", Hydrometallurgy, 40, 369-379.

Unimin, 2012; "Products and Applications", Erişim Tarihi: 17.11.2012. <http://www.unimin.com/applications.cfm?app=glass>

Vegliò, F., Passariello, B., Barbaro, M., Plescia, P., Marabini, A.M., 1998; "Drum Leaching Tests in Iron Removal from Quartz Using Oxalic and Sulphuric Acids", International Journal of Mineral Processing, 54, 183-200.

Vegliò, F., Passariello, B., Abbruzzese, C., 1999; "Iron Removal Process for High-Purity Silica Sands Production by Oxalic Acid Leaching", Industrial & Engineering Chemistry Research, 38, 4443-4448.

Weigert, M., 2007; "The Impact of the Silicon Shortage", Thin Film Materials, 10, 10-11.

KOLON FLOTASYONUNDA VERİM ve TENÖR ÜZERİNE SU İLE TAŞINIMIN ETKİSİ

Influence of Entertainment on the Grade and Recovery in Column Flotation

Hülya KURŞUN*
Zekeriya DURAN**
Nuh AKÇİÇEK***
Murat TONUS****
Mahmut ÇİFÇİ*****
Turan KILINÇ*****

ÖZET

Konsantre tenör ve verimi için önemli olan su ile taşınım, köpüğe bağlanmadan su ile köpüğe taşınan malzemeyi ifade etmektedir. İnce tanelerin köpük fazı içine taşınmaları, yukarı yönde yükselen hava kabarcığının arkasında veya çevresinde su ile yada köpük ara yüzeyin de yukarı doğru hareket eden kabarcıklar tarafından itilerek gerçekleşmektedir.

Bu çalışmada, hidrofobik (talk)-hidrofilik (kalsit) minerallerinin karışımı (3:1 oranında) ile bir grup deneyler yapılmıştır. 5cm çapında 75 cm yükseklikte dairesel kesitli kolon hücresinde su ve katı verimleri hesaplanmış, köpürtücü miktarı, pülpte katı oranı, tane boyutu, hava hızı, pülp besleme hızı, yıkama suyu hızının konsantre tenör ve verimine etkileri incelenmiştir. Bu parametrelerin verim ve tenör üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu deneysel sonuçlar göstermiştir. Hidrofilik tanelerin su ile taşınım faktörünü (Pi) belirlemek için Kirjavainen (1988; 1989) Modeli kullanılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Talk, Kalsit, Su İle Taşınım, Kolon Flotasyonu

ABSTRACT

Entrainment, which is important for concentrate grade and its recovery, refers to materials which are water-entrained without attaching to the foam. The entrainment of fine particles into the foam phase, takes place behind or around the uprising air bubbles, through the pushing of the water or the uprising bubbles at the bubble interface.

In this study, a group of experiments were carried out a mixture of pure hydrophobic (talk) and hydrophilic (calcite) minerals (3:1 ratio). Water and particle (talk and calcite) recoveries were calculated in column flotation cell which had a height of 75 cm, diameter of 5 cm and circular cross-section. The effects of frother concentration, pulp density, particle size, superficial air flow rate, superficial feed flow rate, and superficial wash water flow rate on the grade and recovery were investigated. The experimental results showed that this parameters had significant effect on the grade and recovery, flotation time and fine gangue entrainment. Kirjaveinen Model (1989) was used for describing a specific entrained factor (Pi) of hydrophilic particles.

Keywords: Talc, Calcite, Entrainment, Column Flotation

* Yrd.Doç.Dr., Cumhuriyet Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, SİVAS,hkursun@cumhuriyet.edu.tr

** Öğr.Gör., Cumhuriyet Üniv., S.M.Y.O., Madencilik ve Maden Çıkarma Böl., Maden Teknolojisi Programı, SİVAS

*** Maden Yüksek Müh., Cumhuriyet Üniversitesi, S.M.Y.O., SİVAS

**** Öğr. Gör., Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Mühendisliği Bölümü, SİVAS

***** Öğr.Gör., Cumhuriyet Üniv., S.M.Y.O., Madencilik ve Maden Çıkarma Böl., Maden Teknolojisi Programı, SİVAS

***** Öğr.Gör., Cumhuriyet Üniv., S.M.Y.O., Madencilik ve Maden Çıkarma Böl., Maden Teknolojisi Programı, SİVAS

1.GİRİŞ

Tanelerin konsantreye taşınması, temel olarak hava kabarcığına bağlanma ve konsantreye taşınan su içinde sistemdeki akış hareketlerinden kaynaklanan taşınma (entrainment) olmak üzere iki mekanizma da gerçekleşir. Hidrofobik ve hidrofilik taneler arasındaki ıslanabilirlik farkından faydalanılarak ayırım yapılmaktadır. Hidrofobik taneler için bu iki mekanizma birlikte gerçekleşirken, serbest hidrofilik taneler için sadece su ile taşınım gerçekleşmektedir. Hidrofilik tanelerin ne kadarının hava kabarcıkları ile taşındığı tespit edilmesine rağmen hidrofobik tanelerin su ile sürüklenen miktarı kesin olarak tespit edilememektedir. Hidrofobik tanelerin su ile taşınımının belirlenmesi için farklı yaklaşımlar kullanılarak çeşitli modeller geliştirilmiştir (Warren 1985, Ross 1990, Gülsoy ve diğ., 1995). Jowett (1996), konsantredeki serbest gang derişimi ile pülp içerisinde ki serbest gang derişimi arasında bir ilişki olduğunu belirlemiştir. Johnson ve diğ., (1974) bir pilot tesiste su ile kazanımın deneysel çalışmalara bağlı olarak su kazanım hızı ve sınıflanma fonksiyonunu kullanarak bir model önermişler, sınıflandırma fonksiyonunu (C_F) eşitlik 1' de belirttiği gibi tanımlamışlardır.

$$(C_F) = \frac{\text{Konsantrede Serbest Gang Derisimi}}{\text{Pülpdeki Serbest Gang Derisimi}} \quad (1)$$

Su ile taşınan malzeme miktarının belirlenmesinde farklı yöntemler geliştirilerek, flotasyonda konsantreye su ile taşınan minerallerin davranışını ve bu davranış üzerinde çeşitli işlem parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Gerçek flotasyonda boyut küçüldükçe su ile taşınan malzeme miktarı artar. İdeal flotasyon ortamında serbest haldeki hidrofilik tanelerin hava kabarcığına tutunarak konsantreye taşınmaları mümkün olmamaktadır. Fakat uygulamada tane boyu küçüldükçe hidrofilik tanelerinde konsantreye su ile taşındığı yapılan çalışmalar sonucunda görülmüştür (Fuerstenau, 1962; Jameson, 1977; Trahar,

1981; Subrahmanyam ve Forsberg, 1988; Smith ve Warren, 1989; Johansson, 1992). Woodburn (1975) tarafından, hidrofilik tanelerin su ve katı kazanımı arasındaki ilişkinin doğrusal olduğunu, tane boyutu irileştikçe bu doğrusal ilişkinin su kazanımı eksenini kestiği belirtilmiştir.

Bisshop ve White (1976), tanelerin kalma zamanına bağlı olarak sınıflanma fonksiyonunu bir

modele bağlamışlardır. Engelbrect ve Woodburn (1975) pirit flotasyonun da silikat minerallerinin hava hızı ve köpük yüksekliğinin su ile taşınım üzerine etkisini incelemişler, su ve gang verimi arasında parabolik bir ilişkinin olduğunu belirtmişlerdir. Trahar ve Warren (1976), köpük zonuındaki tanelerin su ile taşınımını iki farklı test üzerinde değerlendirmeler yapılmış, birinci testte toplayıcı ve köpürtücüyü birlikte kullanmışlar ikinci testte ise sadece köpürtücü kullanarak su kazanımına karşı katı kazanımı arasında ki ilişkiyi tanımlamışlar, toplayıcı ve köpürtücünün birlikte kullanılması sonucu konsantrede kazanılan katı miktarından sadece köpürtücü kullanılması sonucu elde edilen katı miktarının çıkarılması ile gerçek flotasyonda elde edilecek miktarı hesaplamaya çalışmışlardır.

Kirjavainen (1988; 1989), çeşitli mineraller kullanarak farklı bir yaklaşım geliştirmiş, çalışmasında bir transfer faktörü tanımlayarak buna bağlı bir model önermiş, tane kütlelerine bağlı olan transfer faktörünü eşitlik 2' de verildiği gibi tanımlamıştır.

$$P: 1-Dlog(m) \quad (2)$$

D : Sabit (%2-20) ağırlıkça katı içeren pülp için 0.17 civarında)

m : Dar tane boyutundaki tanelerin ortalama kütlesi (nanogram)

Hidrofilik minerallerin taşınımaları arasında ilişkinin doğrusal olmayacağını belirterek eşitlik 3' de ifade edilebilen bir model önermiştir.

$$R_1 = 1 - \exp(-P_1 R_w) \quad (3)$$

R_1 : Hidrofilik malzeme verimi

P_1 : Sürüklenme faktörü

R_w : Su kazanımı

Su Kazanımı: Köpükte alınan su ağırlığı/Pülpdeki su ağırlığı

Kalsit Kazanımı: Köpükte alınan kalsit ağırlığı/Pülpdeki kalsit ağırlığı

Talk Kazanımı: Köpükte alınan talk ağırlığı/Pülpdeki talk ağırlığı

Flotasyonda hidrofobik ve hidrofilik tanelerin taşınımı verim ve seçicilik açısından oldukça önemlidir. Verim ve seçicilik sistem içerisinde ki mineral özelliklerine, köpürtücü türü ve miktarı-

na, reaktif türü ve miktarına, karıştırma hızına, hava hızına, kabarcık boyutuna, pülp katı oranına, tane boyutuna, köpük derinliğine, köpük sıyırma hızına ve flotasyon kinetiği gibi birçok parametreye bağlı olmaktadır.

Kaya ve Laplante (1986) yapmış oldukları çalışmalarında yıkama suyu sıcaklığının artması ile su ile sürüklenmede tane miktarının azaldığını yine (1988)'de yaptıkları çalışmalarında ise, mekanik-ultrasonik titreşim ve köpük yıkamanın su ile sürüklemeyi azalttığını belirtmişlerdir. Subrahmanyam ve Forsberg (1988), su ile taşınımı ince boyutlu tanelerin oluşturduğunu, hidrofilik gang minerallerinin kazanımı doğrudan su kazanımı ile ilişkili olduğunu, köpük kararlılığının da su ile taşınımına etkisini açıklamışlardır. Ayrıca, bu mekanizma içerisinde özellikle su kazanımını etkileyen değişkenleri belirleyerek daha yüksek verim ve tenör değerlerine ulaşabileceğini de belirtmişlerdir. Hoşten ve Tezcan (1990) tarafından köpürtücü tipinin flotasyon kinetiği üzerindeki etkisini bakır cevheri kullanarak incelenmiştir. Düşük flotasyon kinetiğine sahip köpürtücü tipinde ayırmanın azda olsa etkin olduğunu belirtmişlerdir. Buda, köpürtücü tip ve özelliklerinin oluşan kabarcıkların boyutlarında önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Malysa, (1993)' de kabarcık boyutunun köpüğe taşınan su ve köpük tabakasında süzülme ile yakından ilişkisi olduğunu tanımlamıştır. Laplante ve diğ., (1989), köpük yıkama işlemi ile su ile taşınım ilişkilenirilererek kolon flotasyonun da yıkama suyunun ısı arttıkça su ile taşınan malzeme miktarının azaldığını belirtmişlerdir. Viskozitenin düşmesi akışkanlığı arttırmaktadır. Rahal ve diğ., (2001), köpürtücü türü ve konsantrasyonunun katı kazanımı ve su ile taşınım üzerine etkisini incelemiş, su ile taşınım ve su kazanımı arasında ki ilişkiyi belirlemek için basit bir güç modeli tanımlamışlardır. Akdemir ve diğ., (2005), ince kalsit tanelerinin su ile taşınımaları, talk kazanımı ve flotasyon kinetiği tek bir mineral(talk) ve talk-kalsit karışımı kullanarak farklı köpürtücü türlerinin etkileri araştırılmıştır.

Tuteja ve diğ., (1995), kolon flotasyonunda su ile taşınım üzerine köpük kalınlığının etkisini araştırmış, toplama bölgesi kalınlığının artması ile arsenik tenöründe önemli derecede azalma meydana gelirken arsenik veriminde artma olduğunu belirtmiştir. Malysa (1993), çeşitli alkollerin köpükte kazanılan su üzerine etkisini köpük yüksekliği ile ilişkilendirmiş bu testlerini de özel olarak geliştirdiği bir kolonda yapmıştır. Çalışma-

sını iki fazlı (su/hava) sistemde yapmış olup köpüğün su içeriğinin kalın köpük tabakasının üst kısmında hacimce % 5-12 gibi düşük değerlerde olduğunu ve köpürtücü derişiminin etkilenmediğini belirtmiştir.

Mekanik flotasyonda tanelerin su ile sürüklenmesinde karıştırma hızı önemli bir parametredir. Bütün parametreler sabit tutulmak suretiyle sadece karıştırma hızı değiştirilerek yapılan çalışmalarda, karıştırma hızı arttıkça katı kazanımı da su kazanımı da arttığı belirtilmiştir (Akdemir ve Güler, 2000). Deglon (2005), platin cevheri flotasyonunda karıştırma hızının önemli faydalar sağlamanın yanı sıra konsantrasyon tenör değerlerinin azalmasında su ile taşınımın etkili olduğunu tanımlamıştır. Kolon flotasyonu ile zenginleştirmede karıştırma sistemi mevcut olmayıp çok özel tasarımlar söz konusu olduğunda kullanılmaktadır. Ityokumbel ve diğ., (2000), karıştırmalı kolon hücresi (0.1x1.9) kullanarak ince boyutlu pirit cevherini farklı karıştırma hızlarında flote ederek karıştırma hızının etkilerini incelemişler, artan hava hızlarında ve 400 rpm üzerinde ki karıştırma hızlarında ince gang minerallerinin su ile taşınarak seçiciliği etkilediğini açıklamışlardır. Fakat, yinede karıştırma hızının etkisi konusunda yeterli çalışmalara literatürlerde rastlanmamaktadır. Kolon flotasyonda hava hızı su kazanımını doğrudan etkileyen parametrelerden biridir. Su kazanımı hava hızı ile doğrusal olarak değişmektedir. Maksimum su kazanımına ulaşılabilmesi için selül hacminin yarısı kadar hava hücre içerisinde bulunmalıdır. Uygulamada optimum kapasite % 50' in altına inebilir. Tao ve diğ., (2000), hava hızının artması köpüğü kararlı yapmakta ve yanabilir kömür verimini artırırken 2 cm/sn' in üzerindeki hava hızlarında hidrolik su taşınımının artması kül veriminin artmasına neden olmaktadır.

Tuteja ve diğ., (1995), kolon flotasyonunda su ile taşınım üzerine hava hızının etkisini araştırmışlar, hava hızının artması ile konsantrasyonda arsenik tenör ve verim değerlerinin arttığını, konsantrasyon oranı ve ağırlıkça verim değerlerinde de kayda değer önemli bir artışın söz konusu olduğunu belirtmişlerdir. Bunun nedeni olarak, hava hızının artması ile ortamda oluşan çok fazla hava kabarcığı tanelerin tutunacağı yüzey alanını artırdığından ağırlıkça verim artmakta, tanelerin köpükte kalma zamanları azaldığı için konsantrasyonda ki arsenik tenöründe artmaktadır.

Kolon flotasyonunda, ince tanelerin yüzebilmesi için flotasyon süresi mekanik flotasyon

hücrelerine göre daha uzun olmakta ve kolonun üst kısımda bulunan yüzeysel yıkama suyu köpüğe yapışmış gang minerallerini köpükten uzaklaştırmaktadır. Araştırmacıların bir çoğu (Finch ve Dobby, 1990; Öteyaka ve diğ., 1996; Tao ve diğ., 2000), ince tanelerde seçimliliğin daha iyi olduğunu, bunun nedeni olarak da kolondaki kalın köpük ve köpüğün yıkama suyu ile yıkanmasının performansı arttıracağını belirtmişlerdir. Fakat tane büyüklüğünün küçülmesi ince tanelerin taşınımını da arttırmaktadır. Tane büyüklüğü ile taşınım arasındaki ilişki lineer olmamasına rağmen hava miktarının artması ile taşınım lineer artmaktadır ve aynı zamanda yükselen suyun hızı da artacaktır (Tao ve diğ., 2000). Maachar ve Dobby (1992), tane boyutunun azalması su ile taşınım derecesini arttırdığını hidrofilik galenit ve silikat minerallerini kullanarak yapmış oldukları çalışmalarında belirtmişlerdir. Aynı zamanda katı yoğunluğunun artması sonucu su ile taşınım derecesinde çok az miktarda azalma olmaktadır. Tuteja ve diğ., (1995), köpükte su ile taşınım üzerine besleme hızının etkisini araştırmışlar, besleme hızının artması ile konsantrasyonda arsenik tenörü artmış, verim azalmış buna bağlı olarak konsantrasyon oranı artarken ağırlıkça verimin azaldığı gözlenmiştir. Besleme hızı arttığında pülp kalma süresi azaldığından ağırlıkça verim azalmıştır. Konsantrasyon oranının düzenli oranda artması ağırlıkça verimi azalttığı için besleme hızının artması ile arsenik veriminde azalma olmuştur.

Bu çalışmada; hidrofilik malzeme olarak kalsit, hidrofobik malzeme olarak ta talk kullanılmıştır. -106+75 μ m, -75+53 μ m, -53+38 μ m, -38 μ m tane boyutunda saf talk ve kalsit minerallerinin karışımı (3:1 oranında) ile bir grup kolon flotasyonu deneyleri yapılmış ve köpürtücü miktarı, pülp katı oranı, tane boyutu, hava hızı, pülp besleme hızı, yıkama suyu hızının su ile sürüklenme faktörüne etkisi incelenmiş, verim ve seçimlilik açı-

sından değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Kirjavainen (1988; 1989) 'ın belirlemiş olduğu model üzerine uygulanarak açıklanmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Malzeme ve Yöntem

Sivas-Ulaş bölgesinde Gülsoy Madencilik A.Ş. tarafından işletilen talk, tesisten çıkarıldıktan sonra 15-20 cm büyüklüğündeki cevher parçaları ön işlem olarak tavuklama (triyaj) ile ayıklanmaktadır.

Deneysel çalışmalarımızda, triyaj ile ayıklaması yapılmış konsantre talk ve BMT alçı tesisinden temin edilen, saflık derecesi %97.78 olan kalsit numuneleri kullanılmıştır. Talkın ve kalsitin kimyasal analizleri, XRF (X-Ray Fluoresans) analiz sonuçları Tablo 1 ve Tablo 2 de verilmiştir.

Numunelere çeneli kırıcıda iki aşamalı kırma işlemi uygulanmış, malzemenin tamamı -3.35 mm tane büyüklüğüne kırılarak 5 kg numuneler halinde torbalanmıştır. Öğütme deneylerinde bilyalı değirmen ve öğütücü ortam olarak çelik bilyalar kullanılmıştır. Numuneler 5 dak. öğütüldükten sonra 106 μ m'luk elekten elenerek, elek üzerinde kalan miktar tekrar öğütüldü. Bu şekilde, kontrollü öğütme yapılarak fazla miktarda şlam oluşması önlenmiştir. Ürünün boyut dağılımı belirlemek için talk numunesi 106+75 μ m, -75+53 μ m, -53+38 μ m, kalsit numuneleri -106+75 μ m, -75+53 μ m, -53+38 μ m, 38 μ m boyutlarında sınıflandırılmıştır. Deneyler de kullanılan -106 μ m talk ve kalsit numunelerinin elek analizi sonuçları Şekil 1 de verilmiştir.

Kolon hücresi 75 cm yüksekliğinde 5 cm çapında dairesel kesitlidir. Şeffaf olması, akış koşullarındaki değişimler ve pülp / köpük arayüzeyinin rahatlıkla gözlenebilmesi açısından olanak sağlamaktadır. Besleme ve artık çıkışı peristaltik pompalarla yapılmıştır. Kolon yüzeyine verilen

Tablo 1. Deneylerde Kullanılan Talkın Kimyasal Analizi

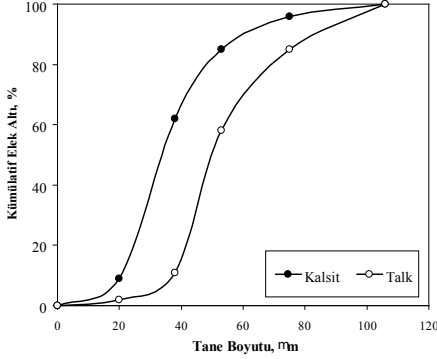
Element	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	Cr	Ateş Zaiyatı (A.Z)
%	63.75	29.55	2.16	0.51	0.51	0.01	0.01	0.023	-	0.0024	7.66

Tablo 2. Deneylerde kullanılan kalsitin kimyasal analizi

Element	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Beyazlık Değeri	Ateş Zaiyatı (A.Z)
%	< 0.01	1.58	54.42	0.03	0.03	0.03	0.05	0.3	91.5	43.36

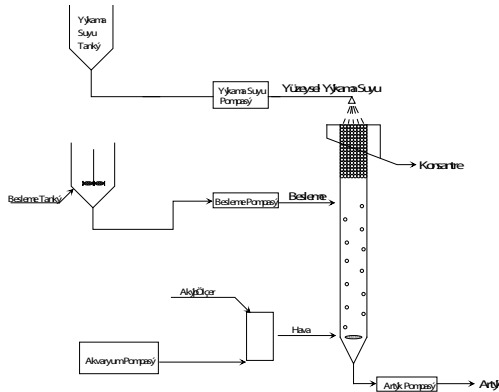
yıkama suyu, duş sistemi ile çalışmaktadır. Ön deneylerle pompaların performansları denenmiş ve pülpdeki katı içeriğinin çalışma süresince değişmediği gözlenmiştir.

Kabarcıklar hava üreten hava taşları ve maksimum 1.8 dev/dak., >0.012Mpa basınçta bir akvaryum pompası kullanarak sağlanmıştır.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan talk ve kalsit numunelerinin elek analizi

Kolona verilen hava, farklı hava hızlarında hava akış ölçer yardımıyla ayarlanmıştır. Yıkama suyu, kolon üst kısmının 2.0 cm yukarısından verilmiştir. Deneyler esnasında yıkama suyu sisteminin köpüğü engellenmemesine ve kırmamasına dikkat edilmiştir. Pülp besleme tankı kolon hacminin beş katı olarak tasarlanmıştır. Kolon flotasyonu deneylerinde ANKE&KUNKEL'in IKA-WERK RW 20 modeli karıştırıcı, 60 dev/dak. hızla pülpü karıştırmakta, koşullandırma ve pH ayarlama tank içinde yapılmaktadır. Deneysel çalışmada incelenen parametreler ayarlandıktan sonra sistemin kararlı hale gelmesi için belirli bir süre beklenmiş daha sonra konsantre ve artıktan numuneler alınmıştır. Şekil 2' de deneysel çalışmalarda kullanılan kolon flotasyonu deney düzeneği görülmektedir.



Şekil 2. Deneysel çalışmalarda kullanılan kolon flotasyonu deney düzeneği

Deneyler, önce su ile daha sonra pülp ile yapılarak deneysel düzeneğin çalışma aralıkları belirlenmiş, pompaların performanslarının zamanla değişip değişmediği kontrol edilmiştir. Deneylerimiz musluk suyunun pH'sı 7.8' de gerçekleştirilmiştir. Hava miktarı ayarlandıktan sonra kolonun tamamı su ile doldurulmuş, peristaltik pompalar çalıştırılmış en son olarak koşullandırılmış pülp ile yıkama suyu birlikte kolona beslenmiştir. Kolon içerisinde köpürtücü miktarını değiştirmemek için yıkama suyu tankına, besleme tankına ilave edilen miktar kadar köpürtücü eklenmiştir. Deneylerde pülp/köpük arayüzeyi yıkama suyu akış miktarı ve artık akış miktarı sabit tutulmuştur. Köpürtücü olarak MIBC (Metil Isobutyl Carbinol) kullanılmıştır. Numuneler hassas terazilerde tartılmış, kurutma işlemleri 80 °C ye ayarlanmış etüvde yapılmıştır. Deneylerde ele alınan kriterler, su kazanımı, kalsit kazanımı, talk kazanımı ve su ile sürüklenme faktörüdür. Su kazanımı, besleme tankı içerisinde ki su ve ilave edilen yıkama suyu miktarı ile birlikte hesaplanmıştır. Sürüklenme faktörü hesaplamaları eşitlik 4' de ifade edilen model üzerinden yapılmıştır (Kirjavainen, 1988;1989, 1992).

$$R_i = 1 - \exp(-P_i R_w), \quad P_i = \frac{\ln(1 - R_w)}{-R_w} \quad (4)$$

R_i : Hidrofilik malzeme verimi

P_i : Sürüklenme faktörü

R_w : Su kazanımı

Talk/ Kalsit oranı 3:1 olarak sabit tutulmuş, 80gr (%4 katı), 118 gr (%5,8 katı), 157gr (%7.6 katı) veya 235,5 gr (% 11.1 katı) olarak kullanılmıştır. Pülp katı oranının yüksek olması, kabarcık yükselme hızını ters yönde etkileyerek viskoziteyi ve pülp yoğunluğunu artırmaktadır. Kabarcığa yapışan katı miktarının artması, kabarcık yükselme hızını düşüreceğinden kolondaki hava tutunumu artacaktır. Bu durum kolondaki çalışma koşullarını bozacaktır. (Tuteja ve diğ., 1995; Godall ve O'Connor, 1992). Bu nedenle, deneylerimizde daha yüksek katı derişimi seçilmemiştir.

2.2. Kolon Flotasyonu Deneyleri

2.2.1. Köpürtücü Miktarının İnce Tanelerin Su ile Sürüklenmesine Etkisi

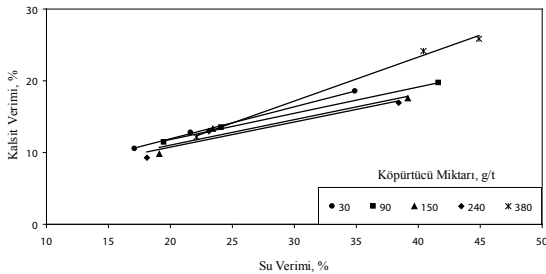
Köpürtücü miktarının su ve Kalsit+Talk kazanımı ile su ile sürüklenme faktörüne etkileri Tablo 3

Tablo 3. Köpürtücü Miktarının Katı Ve Su Kazanımları Ile Su Ile Sürüklenme Faktörüne Etkisi

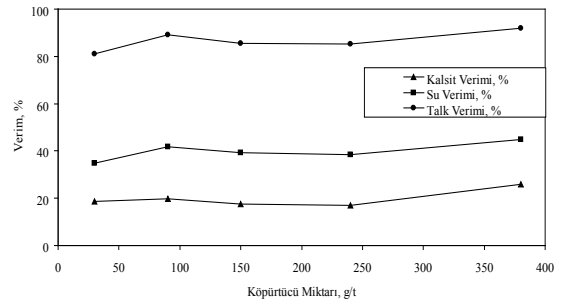
MIBC Miktarı (g/t)	Deney No	Verim(%)			Tenör (%)		Sürüklenme Faktörü (Pi)
		Talk	Kalsit	Su	Talk	Kalsit	
30	1	64.12	10.51	17.12	95.12	4.88	0.64
	2	72.54	12.83	21.61	96.55	3.45	0.63
	3	80.93	18.54	34.87	95.28	4.72	0.59
90	1	82.13	11.41	19.47	97.21	2.79	0.62
	2	87.41	13.54	24.09	96.48	3.52	0.60
	3	89.17	19.72	41.65	98.12	1.88	0.53
150	1	83.12	9.81	19.08	94.82	5.16	0.54
	2	87.28	13.33	23.41	96.01	3.99	0.61
	3	85.65	17.61	39.14	97.28	2.72	0.50
240	1	86.21	9.24	18.11	94.21	5.79	0.53
	2	87.18	12.94	23.12	91.56	8.44	0.60
	3	85.24	16.91	38.41	93.12	6.88	0.48
380	1	92.91	12.91	22.13	92.21	7.79	0.59
	2	93.12	24.11	40.41	90.17	9.83	0.68
	3	91.82	25.83	44.92	87.91	12.09	0.67

ve Şekil 3,4,5' de verilmiştir. Toplam katı oranı %7.6, kalsit tane boyutu -38 μ m (%1.9), talk tane boyutu -106+75 μ m (% 5.7), hava hızı 1 cm/sn, besleme hızı 400 ml/dak, yıkama suyu hızı 150 ml/dak. deneysel koşullarında çalışılmıştır. Köpürtücü miktarına bağlı olarak kalsit verimi ve su kazanımı arasında lineer bir artış sağlandığı görülmüştür (Şekil 3). 30-90 g/t köpürtücü konsantrasyonların da kalsit, su ve talk verimi artmış, 90 g/t sonra artan köpürtücü konsantrasyonlarında bir miktar azalma görülmüştür. 240-380 g/t MIBC miktarlarında tekrar artış gözlenmiştir.

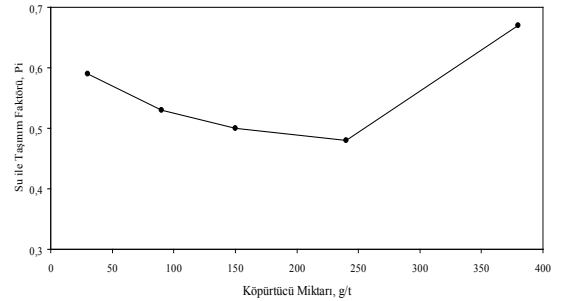
Şekil 5' de görüldüğü gibi su ile sürüklenme faktörünün değerin de Pi: 0,48 'lere kadar azalma sağlanmıştır. 240 g/t köpürtücü miktarından sonra entrainment faktörü artmıştır. Artan köpürtücü miktarı ile kolon içerisinde daha yoğun bir köpük oluşumu gözlenmiş dolayısıyla ince kalsit tanelerinin köpükler arasından konsantreye taşınımını kolaylaştırmıştır.



Şekil 3. Köpürtücü miktarının kalsit-su verim ilişkisine etkisi



Şekil 4. Köpürtücü miktarının kalsit-su ve talk verim ilişkisine etkisi



Şekil 5. Köpürtücü miktarının su ile sürüklenme faktörüne etkisi

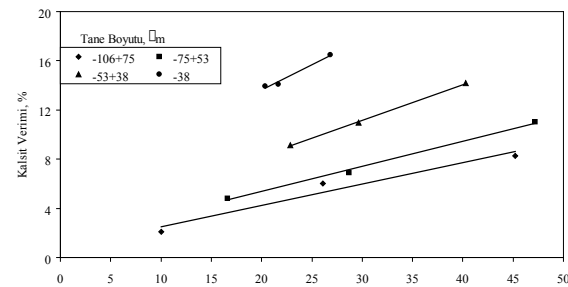
2.2.2. Kalsit Tane Boyutunun İnce Tanelerin Su ile Sürüklenmesine Etkisi

Tane boyutunun tanelerin su ile taşınımına etkisini incelemek için kalsit taneleri -106+75 μ m, -75+53 μ m, -53+38 μ m, -38 μ m boyut aralıklarında hazırlanmış yapılan deneysel sonuçlar Tablo 4 ve Şekil 6,7,8' de gösterilmiştir. MIBC miktarı

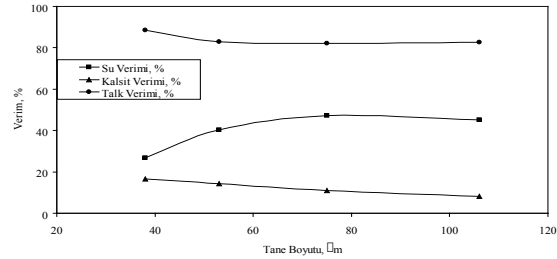
Tablo 4. Kalsit Tane Boyutunun Katı Ve Su Kazanımları İle Su İle Sürüklenme Faktörüne Etkisi

Kalsit Tane Boyutu (μm)	Deney No	Verim(%)			Tenör (%)		Sürüklenme Faktörü (Pi)
		Talk	Kalsit	Su	Talk	Kalsit	
-106+75	1	82.75	2.11	10.04	98.74	1.26	0.21
	2	83.53	6.01	26.12	97.23	2.77	0.24
	3	82.77	8.27	45.18	98.41	1.59	0.19
-75+53	1	83.92	4.82	16.63	98.81	1.19	0.30
	2	83.81	6.91	28.73	97.96	2.04	0.25
	3	82.17	11.03	47.19	97.27	2.73	0.25
-53+38	1	85.41	9.12	22.83	98.74	1.26	0.42
	2	83.24	10.97	29.65	97.11	2.89	0.39
	3	82.91	14.18	40.27	96.56	3.44	0.38
-38	1	85.55	13.95	20.35	97.93	2.07	0.74
	2	86.24	14.07	21.66	94.75	5.25	0.70
	3	88.41	16.50	26.81	92.78	7.22	0.67

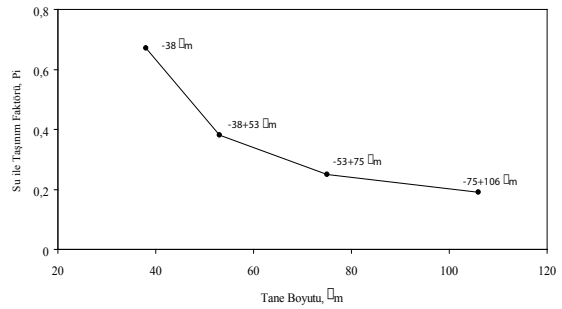
90 g/t, toplam katı miktarı %7.6, talk tane boyutu -106+38 μm (%5.7) hava hızı 1cm/sn, besleme hızı 400 ml/dak, yıkama suyu hızı 150 ml/dak deneysel koşullarında çalışılmıştır. Kalsit kazanımı kalsit tane boyutu arttıkça azalmaktadır (Şekil 6). -38 μm tane boyutunda %16.50 kalsit verimi elde edilirken -106+75 μm tane boyutunda %8.27 kalsit verimine ulaşılmıştır. İnce boyutlarda kalsitin sürüklenme oranının artması yüzen ürünün tenörünü olumsuz etkilemiştir. Talk içeriği sırasıyla; -106+75 μm , -75+53 μm , -53+38 μm ve -38 μm için, %98.41; %97.27; %96,56 ve %92,78 şeklinde azalma sağlanmıştır (Şekil 7). Su ile taşınım faktörü en ince tane boyutunda 0.67 iken, en iri boyutta bu değer 0.19'a düşmüştür (Şekil 8).



Şekil 6. Tane boyutunun kalsit-su verim ilişkisine etkisi



Şekil 7. Tane boyutunun kalsit-su ve talk verim ilişkisine etkisi



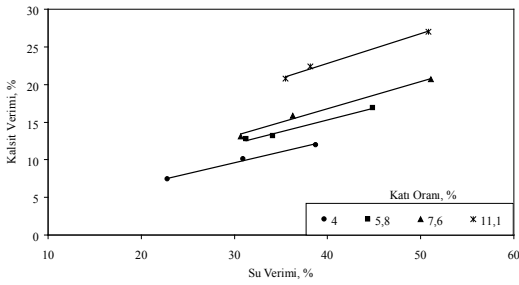
Şekil 8. Tane boyutlarının su ile sürüklenme faktörüne etkisi

2.2.3. Katı Oranının İnce tanelerin Su ile Sürüklenmesine Etkisi

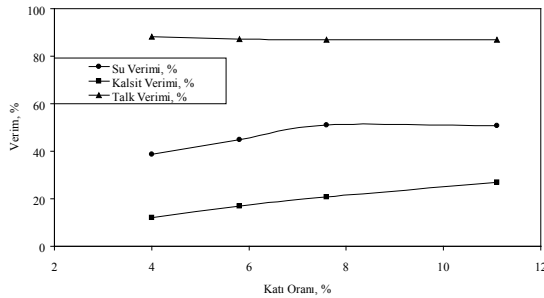
Farklı pülp konsantrasyonlarında yapılan deneysel çalışmaların sonuçları Tablo 5 ve Şekil 9,10,11' de verilmiştir. MIBC miktarı 90 g/t, kalsit tane boyutu -38 μm , talk tane boyutu -106+38 μm , hava hızı 1 cm/sn besleme hızı 400 ml/dak, yıkama suyu hızı 50 ml/dak deneysel koşullarında çalışılmıştır.

Tablo 5. Katı Oranının Katı Ve Su Kazanımları İle Su İle Sürüklenme Faktörüne Etkisi

Katı Oranı (%)	Deney No	Verim(%)			Tenör (%)		Sürüklenme Faktörü (Pi)
		Talk	Kalsit	Su	Talk	Kalsit	
4.0	1	77.21	7.43	22.83	94.65	5.35	0.34
	2	83.64	10.12	30.92	96.52	3.58	0.35
	3	88.28	11.98	38.71	95.28	4.72	0.33
5.8	1	84.21	12.75	31.24	82.83	7.17	0.44
	2	85.07	13.21	34.11	93.07	6.93	0.42
	3	87.24	16.88	44.82	97.60	2.40	0.41
7.6	1	83.41	13.13	30.65	97.21	2.79	0.46
	2	85.68	15.82	36.24	96.83	3.17	0.47
	3	86.88	20.69	51.08	93.85	6.15	0.45
11.1	1	83.34	20.82	35.47	92.21	7.79	0.66
	2	84.20	22.41	38.15	91.53	8.47	0.67
	3	87.05	27.03	50.83	89.97	10.03	0.62

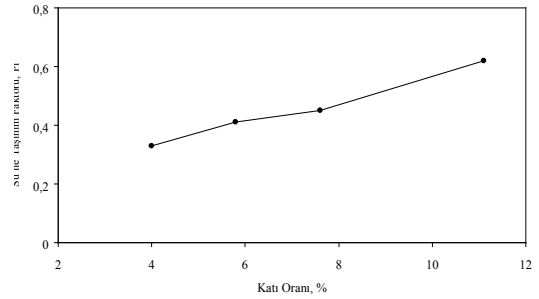


Şekil 9. Katı oranlarının kalsit ve su verime etkisi



Şekil 10. Katı oranının kalsit, su ve talk verimine etkisi

Katı oranının artması kalsit verimi, su kazanımını arttırmış, talk veriminde az miktarda azalmaya neden olurken su ile sürüklenme faktöründe artma gözlenmiştir. % 5.6 katı oranından sonra talk tenörün de azalma görülmüştür.



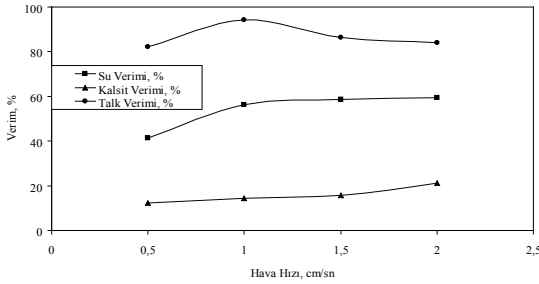
Şekil 11. Katı oranının su ile sürüklenme faktörüne etkisi

2.2.4. Hava Hızının İnce Tanelerin Su ile Sürüklenmesine Etkisi

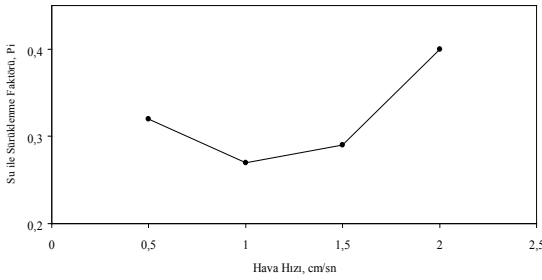
Farklı hava hızlarında yapılan deneysel çalışmaların sonuçları Tablo 6 ve Şekil 12,13' de verilmiştir. MIBC miktarı 90 g/t, Katı oranı %4, tane boyutu $-38 \mu\text{m}$, besleme hızı 400 ml/dak, yıkama suyu hızı 150 ml/dak deneysel koşullarında çalışılmıştır. Hava hızı arttıkça su ve kalsit veriminde doğrusal bir artış sağlanmıştır (Şekil 12). 1 cm/sn hava hızında talk verimi en yüksek (%94.12) değere ulaşmıştır. Artan hava hızlarında talk verimi azalma göstermiştir. Hava hızının artması ile kabarcık sayısı artarken kabarcık boyutlarında da artma olmakta aynı zamanda sistem içerisinde hava tutunumunu da arttırdığından kabarcıklar çarpışmakta, kabarcıktan kopan talk taneleri tekrar süzülerek toplama bölgesine ulaşmaktadır. Hava hızının artması, kabarcıklı akış bölgesinden türbülanslı akış bölgesine geçiş sağlandığından kolonda seçimlilik olumsuz yönde etkilendiği düşünülmektedir (Finch ve Dobby, 1990, Kursun, 2012). Şekil 13' den de görüldüğü gibi 1 cm/sn hava hızında en düşük sürüklenme hızına ve en yüksek talk tenörüne ulaşılmıştır.

Tablo 6. Hava Hızının Katı Ve Su Kazanımları İle Su İle Sürüklenme Faktörüne Etkisi

Hava Hızı (cm/sn)	Verim(%)			Tenör (%)		Sürüklenme Faktörü (Pi)
	Talk	Kalsit	Su	Talk	Kalsit	
0.5	82.25	12.23	41.28	82.25	6.79	0.32
1.0	92.12	14.28	56.24	94.12	1.39	0.27
1.5	86.41	15.71	58.54	86.33	3.38	0.29
2.0	83.16	21.12	59.41	83.95	5.77	0.40



Şekil 12. Hava hızının kalsit, su ve talk verimine etkisi

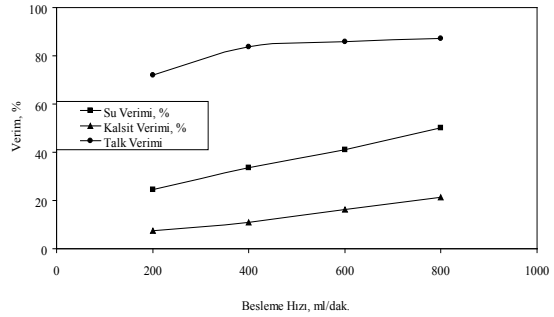


Şekil 13. Hava hızının su ile sürüklenme faktörüne etkisi

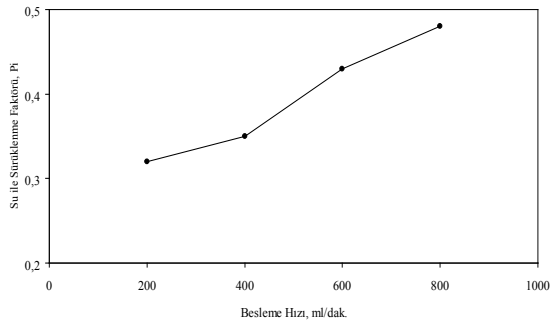
2.2.5. Besleme Miktarının İnce Tanelerin Su İle Sürüklenmesine Etkisi

Farklı besleme hızlarında yapılan deneysel çalışmaların sonuçları Tablo 7 ve Şekil 14,15'de verilmiştir. MIBC miktarı 90 g/t, Katı oranı %, tane boyutu -38 µm, hava hızı 1 cm/sn, yıkama suyu hızı 150 ml/dak deneysel koşullarında çalışılmıştır. Besleme hızının artması ile kalsit, su ve talk verimi de artmıştır (Şekil 14). Fakat bes-

leme hızının artması talk içerisinde kirlenmelere neden olduğundan en yüksek talk tenörü 400 ml/dak besleme hızında elde edilmiştir. Besleme hızı arttığında tanelerin kolonda kalma süreleri azalacağından tanelerin su ile sürüklenme faktöründe artmaktadır (Şekil 15). 200 ml/dak besleme hızında $P_i=0,32$ iken 800 ml/dak besleme hızında $P_i=0,48$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 14. Besleme hızının kalsit, su ve talk verimine etkisi



Şekil 15. Besleme hızının su ile sürüklenme faktörüne etkisi

Tablo 7. Besleme Hızının Katı ve Su Kazanımları İle Su İle Sürüklenme Faktörüne Etkisi

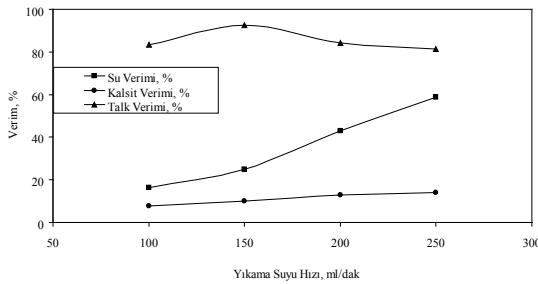
Besleme Hızı (ml/dk.)	Verim(%)			Tenör (%)		Sürüklenme Faktörü (Pi)
	Talk	Kalsit	Su	Talk	Kalsit	
200	72.12	7.52	24.41	96.21	3.79	0.26
400	83.73	10.98	33.50	98.97	1.03	0.31
600	85.88	16.14	41.12	97.12	2.88	0.37
800	87.31	21.41	50.18	93.82	6.18	0.44

Tablo 8. Yıkama Suyu Hızının Katı ve Su Kazanımları ile Su ile Sürüklenme Faktörüne Etkisi

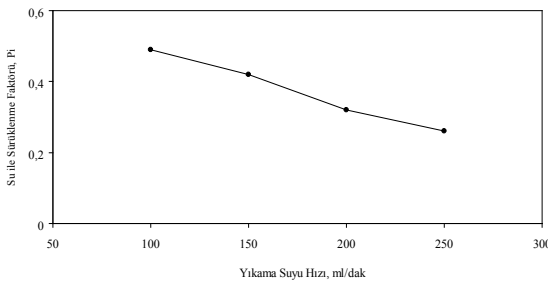
Yıkama Suyu (ml/dk.)	Verim(%)			Tenör		Sürüklenme Faktörü (Pi)
	Talk	Kalsit	Su	Talk	Kalsit	
100	83.25	7.63	16.25	96.44	3.56	0.49
150	92.68	10.01	24.83	98.71	1.29	0.42
200	84.71	12.85	43.12	96.12	3.88	0.32
250	81.41	14.07	58.83	94.82	5.18	0.26

2.2.6. Yıkama Suyu Hızının İnce Tanelerin Su ile Sürüklenmesine Etkisi

Farklı yıkama suyu hızlarında yapılan deneysel çalışmaların sonuçları Tablo 8 ve Şekil 16, 17’de verilmiştir. MIBC miktarı 90 g/t, Katı oranı %4, Tane boyutu -38 µm, hava hızı 1 cm/sn, besleme hızı 400 ml/dak deneysel koşullarında çalışılmıştır. Yıkama suyu hızının artması ile kalsit ve su kazanımı doğrusal bir şekilde artış göstermiştir (Şekil 16). Şekil 17’den de görüldüğü gibi yıkama suyu hızının artması tanelerin sürüklenmesini azaltmakta fakat köpükteki kabarcıkların patlamasına, talk tanelerinin süzülerek toplama bölgesine tekrar dönmelerine neden olmaktadır. 150 ml/dak. yıkama suyu hızında talk tenörü en yüksek değere ulaşmıştır.



Şekil 16. Yıkama suyu hızının kalsit, talk veriminin su kazanımı ile değişimi



Şekil 17. Yıkama suyu hızının su ile sürüklenme faktörüne etkisi

3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kolon flotasyonunda, kalsit+talk karışımı kullanılarak sistemde etkin olan bazı parametrelerin kalsit, su ve talk verimlerine etkisi araştırılmış, su ile sürüklenme faktörü (Pi) Kirjavainen (1988;1989) Modeli’ne göre hesaplanmıştır. Çalışmalardan aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkün olabilmektedir.

Köpürtücü miktarı kolon flotasyonun da önemli bir parametre olarak belirlenmiştir. Köpürtücü miktarındaki değişimin hidrofilik mineral ve su kazanımı üzerine önemli etkisi olduğu görülmüş, su ile sürüklenme faktörüne köpürtücü etkisinin büyük olduğu belirlenmiştir. Su ile sürüklenme faktörü, düşük MIBC konsantrasyonlarında yüksek, yüksek konsantrasyonlarda ise düşük kalmıştır. Pi en düşük değeri 90 g/t MIBC konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Tane boyutunun etkisini belirlemek yapmış olduğumuz deneylerimizde tane boyutunun artması ile suyla sürüklenerek yüzen malzeme miktarı ve su ile sürüklenme faktörü azalmaktadır. Kalsit tane boyutu arttıkça kalsit kazanımı azalmaktadır. Tane boyu arttıkça iri taneler özgül ağırlıkları daha fazla olduğundan hızlı bir şekilde çökelerek köpük fazından ayrılacağından az miktarda su ile kazanılacaktır. Kalsit tane boyutunun değişimi talk verimini etkilememiştir. Sadece yüzen malzemenin tenöründe azalmaya neden olmuştur. Taşınımın artması ince boyuttaki tanelerin su ile sürüklenme faktörünün değerini arttırmıştır.

Katı oranının en düşük ve en yüksek olduğu konsantrasyonlarda kalsit ve su kazanımı minimum seviyelerde kalırken %5.8 ve %7.6 konsantrasyonlarda kalsit ve su kazanımı yükselmiştir. Su ile sürüklenme faktöründe fazla değişim sağlanmamıştır. Katı oranı su ve kalsit kazanımını etkilerken talk kazanımını fazla etkilememiştir.

Kolon flotasyonunda, hava hızı arttıkça su ve kalsit veriminde doğrusal bir artış sağlanmıştır.

En yüksek talk verimi 1 cm/sn hava hızında elde edilmiştir (%94.12). Artan hava hızlarında talk verimi azalma göstermiştir. Hava hızının artması ile sistem içerisindeki hava tutunumu ve kabarcık sayısı artmakta, çarpışan hava kabarcıkları birleşerek büyük çapta (>1mm) kabarcıklar oluşmaktadır. Kabarcıktan kopan talk taneleri tekrar süzülerek toplama bölgesine ulaşmaktadır. Hava hızının artması, kabarcıklı akış bölgesinden türbülanslı akış bölgesine geçiş sağlandığından kolonda verimin düşmesine neden olmuştur. 1 cm/sn optimum hava hızında en düşük sürüklenme hızına ve en yüksek talk tenörüne ulaşılmıştır.

Besleme hızının artması ile kalsit, su ve talk verimi de doğrusal bir artış sağlanmıştır. Bu durum talk tenöründe azalmaya neden olmuş, en yüksek talk tenörü 400 ml/dak besleme hızında elde edilmiştir. Besleme hızı arttığında tanelerin kolonda kalma süreleri azalacağından tanelerin su ile sürüklenme faktöründe artmaktadır. 200 ml/dak besleme hızında $Pi=0,32$ iken 800 ml/dak besleme hızında $Pi=0,48$ olarak elde edilmiştir.

Kolon flotasyonunda etkin olan diğer bir önemli parametre yıkama suyu hızıdır. Yıkama suyu hızının artması ile kalsit ve su kazanımı doğrusal bir artış göstermiştir. Yıkama suyu hızının artması tanelerin sürüklenmesini azaltmakta fakat köpükteki kabarcıkların patlamasını sağladığından, talk veriminde azalmaya neden olmuştur. 150 ml/dak yıkama suyu hızında en yüksek %98.71 talk tenörüne ulaşılmıştır.

Bu çalışmamız neticesinde; deneysel ve literatür çalışmaları göz önünde bulundurulduğunda şu önerilerde bulunabilir.

Flotasyonunda metalurjik sonuçları daha çok hidrofik mineraller ve su kazanımı etkilediğinden çok daha fazla optimizasyon çalışmaları yapılmalı özellikle kolon flotasyonunda çok daha geniş kapsamda çalışmalar ortaya konulmalıdır.

Hidrofil ve hidrofob minerallerin flotasyonunda su ile taşınımının açıklanması amacıyla geliştirilmiş olan bütün modeller belirli varsayımlar doğrultusunda geçerli olabilmektedir. Bu nedenle, verim ve tenör değerinin daha etkili ve geniş sınırlar içinde kontrol edilebilmesi için su ile taşınımı tanımlayabilecek güvenilir modeller oluşturulmasına ihtiyaç vardır. Özellikle de, kolon flotasyonundaki çalışmalar yeterli olmadığından daha geniş kapsamda çalışmalar yapılmalıdır.

Su ile taşınımında en önemli faktör olan konsantreye gelen su miktarının sistem değişkenleri ile

olan ilişkisinin detaylı çalışılması ve farklı matematiksel eşitlikler oluşturularak mevcut literatürde bulunan modellerle karşılaştırma yapmak suretiyle yeni matematiksel modeller oluşturmaya yönelik çalışmalar yapılmalıdır.

Su ile taşınımı azaltıcı birtakım önlemler üzerine çalışılmalıdır. Köpük yıkama sistemleri, hücre geometrisi mekanik-ultrasonik titreşimler uygulanması, farklı hücre tasarımları gibi değişimler üzerine detaylı araştırmalar yapılmalıdır.

4. TEŞEKKÜR

Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Başkanlığı birimine katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

5. KAYNAKLAR

Akdemir, Ü., Güler, T., (2000), "Role of Some Physical Variables on Gangue and Water Recovery in Froth", 8. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, Antalya, pp:257-261

Bisshop J.P., M.E. White (1976) "Study of particle entrainment in flotation froths", Trans. of the Inst. of Min. and Metall., Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 85,191-194.

Deglon, D.A., (2005), "The Effect of Agitation on the Flotation of Platinum Ores", Minerals Eng., 18, pp:839-844

Engelbrecht, J.A., Woodburn, E.T., (1975), "The Effect of Froth High, Airation Rate and Gas Precipitation on Flotation", J.S.Afr.Min.Mett.,76,125-132

Finch, J.A. and Dobby, G.S., (1990), "Column Flotation", Pergamon Press, Oxford (UK), USA, pp:1180

Fuerstenau, D.W., Yamada, B.J., (1962), "Neutral Molecules in Flotation Collection", Trans. Am. Inst. Min.Eng., 223,pp:50-52

Gülsoy, Ö.Y., Ersayın, S., Siyahhan, S., (1995), "Flotasyonda Su Kazanımı-Katı Kazanımı İlişkisinin İncelenmesi İçin Yeni Bir Yaklaşım ", Türkiye 14. Madencilik kongresi, ISBN 975-395-150-7

Hoşten, Ç., Tezcan, A., (1990), Technical Note "The Influence of Frother Type on the Flotation Kinetics of a Massive Copper Sulphide Ore", Minerals Eng., V:3, 6, pp:637-640

Ityokumbul, M.T., deAquino J.A. O' Connor, CT., Harris, M.C., (2000), "Fine Pyrite Flotation in an Agitated Column Cell", Int.J.Miner.Process.28 pp:167-178

- Johansson, G., Pugh, R.J., (1992), "The Influence of Particle Size and Hydrophobicity on Stability of mineralized Froths", *Int.J.Mineral Process.*, 34, pp:1-21
- Johnson, N.W., MC Kee, D.J., Lynch, A.j., (1974), "Flotation Rates of Non-Sulphide Minerals in Chalcopyrite Processes", *Trans.Am.Ins.Min.Metall. Pet. Eng.*, 256, pp: 204-226
- Jowett, A., (1996), "Gangue Mineral Contamination of Froth" *Br. Chem.Eng.*, 2, 5, pp:330-333
- Kaya, M., Laplante, A.R., (1988), "Evaluation of the Potential of Wash Water Addition and Froth vibration on Gangue Entrainment in Mechanical Flotation Cells", *II. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, İzmir*, pp:175-180
- Kaya, M., Laplante, A.R., (1986), "Investigation of Batch and Continuous Flotation Kinetics in a Modified Denver Laboratory Cell", *Canadian Metallurgical Quarterly*, 25, 1, pp:1-8
- Kirjavainen, V.M. and Laapas, H.R., (1988), "A Study of Entrainment Mechanism in Flotation", XVI International Mineral Processing Congress, Stockholm, Sweden, June 5-10, Part B. Forssberg K.S.E. ed. (Amsterdam, etc: Elsevier, pp:665-677
- Kirjavainen, V.M., (1989), "Application of a Probability Model for the Entrainment of Hydrophilic Particles in Froth Flotation", *Int.J.Mineral. Process.*, 27, pp: 63-74
- Kirjavainen, V.M., (1992), "Mathematical model for the entrainment hydrophilic particles in froth flotation", *Int.J.Mineral. Process.*, 35, pp: 1-11
- Kursun H., (2012), "Mekanik ve Kolon Flotasyonunda İnce Partiküllerin Su İle Taşınımının Araştırılması Çalışmaları" SMYO-005, CÜBAP Grup Projesi, Sivas 2012.
- Laplante, A.R., Kaya, M., and Smith, H.W., (1989), "The Effect of Froth on Flotation Kinetics-A Mass Transfer Approach" 5, pp:147-168
- Maachar, A. and Dobby, G.S., (1992), "Measurement of Feed Water Recovery and Entrainment Solids Recovery in Flotation Columns", *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol.3.1, No.3, pp: 167-172
- Malysa, K., (1993), "Water Contents in Froths Obtained from Solutions of Terpeneol and n-octanol", *Int.J.Mineral. Process.*, 40, pp:69-81
- Öteyaka, B.; Uçbaş, Y.; Bilir, K. and Özdağ, H., (1996), "Entrainment of Fine Gangue Particles in Column Flotation With Negative Bias", *Proceeding of the 6th Int. Min. Processing Symp.*, Kuşadası/Turkey, pp: 33-342
- Rahal, K., Manlapig E., Franzidis, J-P., (2001), "Effect of Frother Type and Concentration on the Water Recovery and Entrainment Recovery Relationship", *Minerals & Metallurgical Processing*, 18, 3, pp:138-141
- Ross, V.E., (1990), "Flotation and Entrainment of Particles During Batch Flotation", *Minerals Eng.*, 3, 3/4, pp:254-256
- Smith, P.G., Warren, L.J., (1989), "Entrainment of Particles into Flotation Froths", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *Int. J.Min.Process.*, 5, pp:123-145
- Subrahmanyam, T.V., Forsberg, E., (1988), "Froth Stability Particle Entrainment and Drainage in Flotation", *A Review. Int.J.Min.Process.*, 23, pp:33-53
- Tao, D., Luttrell, G.H., and Yoon, R.-H., (2000), "An Experimental investigation on Column Flotation Circuit Configuration", *International Journal of Mineral Processing*, Vol.60, pp: 37-56
- Trahar, W.J. and Warren, L.J., (1976), "The Flotability of Very Fine Particles" -A Review. *Int.J. Miner. Process.* pp:103-131
- Trahar, W.J., (1981), "A Rational Interpretation of the Role of Particle Size in Flotation", *Int.J.Mineral. Process.*, 8, pp:289-327
- Tuteja, R.K.; Spottiswood, D.J. and Misra, V.N., (1995), "Recent Progress in the Understanding of Column Flotation-A Review", *The AusIMM Proceedings*, No.2, pp: 25-31
- Warren, L.J., (1985), "Determination of the Contributions of True Flotation and Entrainment in Batch Flotation Test", *Int.J.Min.Process.*, 14, pp:33-34
- Woodburn, E.T., King, R.P., Colborn, R.P., (1971), "The Effect of Particle Size Distribution on Performance of a Phosphate Flotation Process" *Metall.Trans.*, 2, 3163-3174

GEÇMİŞTEN GÜNÜMÜZE TÜNELCİLİK ve TAHKİMAT MALZEMELERİ

Tunnelling and Support Materials From Past to Present

Eren KÖMÜRLÜ*
Ayhan KESİMAL**

ÖZET

Tarih boyunca tahkimat malzemeleri tünelciliğin yönelimlerini etkilemiş ve yönelimler doğrultusunda geliştirilmiştir. Beton ve çeliğin tünelciliğe girişi, zaman içerisinde amaca bağlı olarak yeni katkı malzemeleri ve üretim yöntemleri ile gelişimi sonucu, kaya mühendisliği uzun yıllardır kazı yapılması zor alanlara yönlenebilmiştir. Yeni tahkimat malzemeleri yeni tahkimat anlayışlarının oluşmasına olanak sağlamıştır. Gelişen malzeme bilimi neticesinde üretilen yeni mühendislik polimerlerinin var olan tahkimat malzemelerinin alternatifi olarak veya birlikte kullanımı yoluyla günümüz tünellerine girdiği görülmekte ve gelecek uygulamalarda kullanımının yaygınlaşacağı öngörülmektedir. Günümüzde artmakta olan yeraltı alanlarının kullanımına yönelik yeni ihtiyaçlara cevap verilmesi adına gelişen malzeme bilimi yakından takip edilmelidir. Bu çalışmada, tahkimat malzemesi seçiminin tünelciliğin tarihsel gelişimi üzerindeki rolü ve önemine değinilmek amacıyla eski çağ tünellerinden günümüz tünellerine kadar olanların bazı önemli örneklerinden kısaca bahsedilmiştir.

Anahtar sözcükler: Tahkimat, Tahkimat malzemeleri, Tünelcilik Tarihi, Püskürtme Beton, Kaya Saplamları, Çelik Bağ, Polimer Tahkimat

ABSTRACT

Support materials have effected directions of tunnelling, and they have been improved with new directions through history. As a result of concrete and steel entering to tunnelling, improving production methods of them and derivation of new additive materials, rock engineering could find new application areas which were difficult to be excavated in previous times. New support materials have caused to occur new support strategies. It is being seen that new engineering polymers are taking place in the new application areas, as alternative and simultaneous material of actual support materials in today's tunnels. And, it can be estimated that these new engineering polymer support materials will be used more widely. Due to increasing needs for new underground areas, new frontiers of material science should be followed. In this study, some important tunnel examples from past to present are dealt to refer about the importance of support material selection on the tunnelling development through history.

Key words: Support, Support Materials, History Of Tunnelling, Shotcrete, Rock Bolts, Steel Sets, Polymer Support

* Araş. Gör., Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Böl., TRABZON, ekomurlu@ktu.edu.tr

** Prof. Dr., Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Böl., TRABZON

1 GİRİŞ

İnsanların henüz metal eşyalar ile tanışmadığı eski çağlarda kemik, boynuz, taş, ahşap gibi malzemeler ile kazı yaptıklarına dair bulgular mevcuttur. Metallerin kullanılmaya başlaması ile kazı alanında önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Metal alaşımların tarih boyunca gelişmesi neticesinde daha sert kayalarda kazı yapılmasına olanak sağlanmıştır. Dünyada ilk metal cevherleri üzerine kazı yapıldığına yönelik bulgular M.Ö. 3500 yılına aittir ve Kafkasya bölgesinde görülmüştür (Wahlstrom, 1973). İlk maden kazısına yönelik bulgular ise M.Ö. 40000 yılına dayanmakta olup, uygulamanın Svaziland'da gerçekleştirildiğine yöneliktir. Aztek, İnka, Babil, Mısır, Roma, Pers gibi tarihteki önemli uygarlıkların tüneller kazdıkları bilinmektedir. Tarihte bilinen ilk tünel, aç kapa yöntemi ile kazılmış olan ve M.Ö. 2200'lü yılında üretimi tamamlandığı düşünülen Babil uygarlığına ait saray ve tapınağı birbirine bağlayan bir tüneldir (ITA, 2013).

Mısırlıların ve Romalıların madencilik faaliyetleri için yaklaşık 200 metre derinliklere kadar yeraltı kazıları gerçekleştirdiği görülmüştür. M.Ö. 6. yüzyıla ait veriler sert kayalarda da kazılar yapıldığı ancak ilerleme hızlarının yılda 9 – 10 metre gibi çok düşük seviyelerde olduğuna yöneliktir (Fukushima, 2012). Sonraları, Roma tünellerindeki kazı hızının ne denli arttığını, antik çağların en büyük tüneli olarak bilinen Pausilippo tüneli göstermektedir. M.Ö. 36 yılında kazısı biten tünel 1,4 km uzunluğundaydı. Bu tünelin kazısında binlerce işçinin çalıştığı ve kazının 11 yıl sürdüğü söylenmektedir. Tünel, Fucine gölü suyunun drenajı için kazılmıştır. Roma imparatorluğu, tünel kazılarında esirlerini çalıştırmış ve bu sayede büyük iş gücüne sahip olmuştur (Esdaile, 1839).

Eski çağlarda manuel olarak yapılan kazılarda ateşin kullanıldığına yönelik bulgular mevcuttur. Bulgulara göre, ayna önünde ateş yakılarak kayanın ısınması ve ardından ateşin suyla söndürülmesi neticesinde oluşan sıcaklık değişimi ile kayaların kırılması, çatlatılması ve kazılabilirlik direncinin azaltılması sağlanmaktaydı (Wahlstrom, 1973)

Geçmişte tünellerin su sağlamak, kanalizasyon, drenaj, askeri, malzeme depolama, ulaşım, tapınma gibi amaçlar için kazılmış olmalarının yanı sıra saklanmak, korunmak için de yeraltı kazıları yapılmıştır. Anadolu'da hristiyanların Roma imparatorluğu askerlerinden saklanmak için barındıkları Derinkuyu yeraltı şehri bu konu-

da dünyaca yaygın bilinen bir örnektir (Kömürlü, 2011).

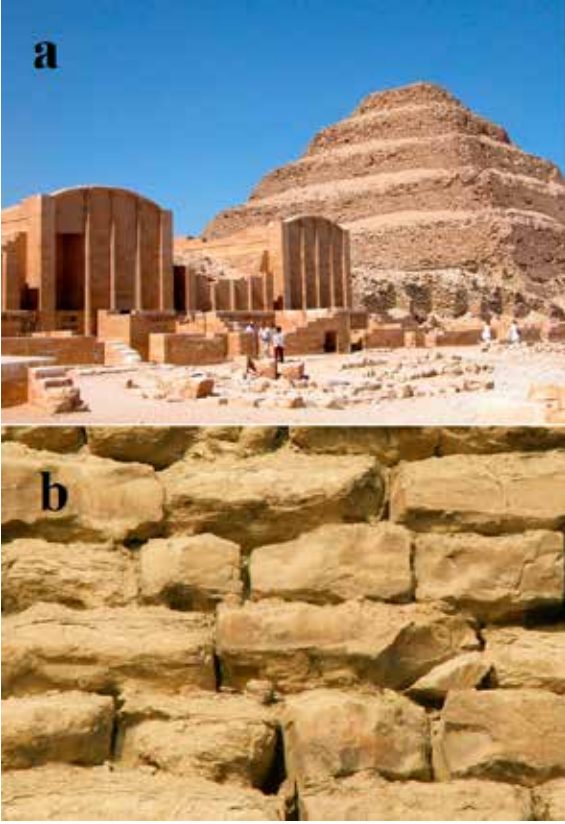
Su taşımak amaçlı gerçekleştirilen tünel kazılarının Mısır uygarlığında birçok örneği mevcuttur. Bunların en eskisi M.Ö. 10. yüzyıla dayanmaktadır. Tarihte su taşıma amaçlı gerçekleştiren kazıların en çok bilinenlerinden biri ise Samos adasında M.Ö. 530 yılında üretimi tamamlanan 1 km uzunluğundaki tüneldir. Tarihte mühendis ünvanı ile anılan bir kişi tarafından üretilen ilk tünel özelliğini göstermekte olan ve helenistik dünyanın 3 harikasından biri arasında gösterilen bu tünel mühendis Eupalinos öncülüğünde kazılmıştır. Şekil 1'de Samos tüneline bir görüntü mevcuttur.



Şekil 1. Samos Tüneli (Apostol, 2004)

O zamanlar günümüzdeki anlamıyla mühendis yetiştiren fakülteler olmasa da, bilim tarihinde mühendis sıfatı ile anılan insanlar vardır. İnşaat mühendisliği alanında mühendis ünvanıyla anılan en eski kişi Mısırlı İmhotep olarak kabul edilebilir. İmhotep'in M.Ö. 27. yüzyılda yapımı 29 yıl süren 62 metre yüksekliğindeki Djoser piramidinin inşasını yönettiği söylenmektedir (Kemp, 2005).

İnsanların metali işlemeye başlamaları M.Ö. 6000 yılına dayandığı ifade edilse de taş devrinin son bulması için geçiş döneminin tamamlanması M.Ö. 2500 lü yıllara kadar sürmüştür. Döneminin önemli uygarlıklarından olan Mısır, Djoser piramidi inşasında cilalanmış ve bloklar halinde kesilmiş kireçtaşları kullanmıştır (Ades, 2007). Şekil 2'de Djoser piramidi ve kullanılan bloklar gösterilmektedir.



Şekil 2. a) Djoser piramidi, b) Piramit duvarının örüldüğü şekillendirilmiş kireçtaşı

Tarihsel ilerleyişte insanların yeni metalleri işlemeleri, yeni alaşımlar geliştirmeleri ile kaya kazma ve kesme işlemlerinde önemli devrimler yaşanmıştır. Şu ana kadar bahsedilen tarihlere nazaran günümüze yakın olan 1922 yılında ilk kez üretilen tungsten karpit alaşımı yüzey sertliği nedeni ile kaya mühendisliğinde önemli bir kilometre taşıdır. Ardından, 1955 yılında ilk kez üretilen sentetik elmasın 1970'li yıllarda kaya mühendisliğine girmesi ile verim artırılarak daha büyük uygulamaların gerçekleştirilmesine olanak sağlanmıştır (Kömürlü, 2011)

Tam cepheli tünel açma makinesi (TBM) ilk kez 1856 yılında üretilmiş, ancak aşınma problemi nedeni ile sadece 3 metre kazı yapabildiği belirtilmiştir. 50 yıl ardından aşınma direnci daha yüksek olan bir malzeme ile bir TBM daha üretilmiştir. Bu makine, sert kayalarda verimli olamamış, yumuşak zeminler ve kömür damarlarında kazı yapmıştır. Ancak, kullanımı ekonomik olmamıştır. Yeni nesil makineler ile ekonomik olarak kazıların yapılması gelişen malzeme bilimi sayesinde gerçekleşmiştir (Kömürlü ve Kesimal, 2012a). Aşınma direnci yüksek olan yeni malzeme seçimleri ile gelişmekte olan mekanik kazının yanı

sıra patlayıcı malzemelerin kullanımı da kaya mühendisliği adına önemli bir devrim olmuştur. Geçmişten günümüze yaygın uygulama alanlarına sahip olan patlatmalı kazı yöntemi ilk kez 17. yüzyılda Fransa'nın güneyinde yer alan 156 metre uzunluğundaki Malpas tüneli inşaatında uygulanmıştır (Roland ve Claudine, 1997). Kaya Mühendisliği uygulamalarında geçmişten günümüze yeni malzeme seçimleri ile devrim yaşanmış olduğu ve gelecekteki yönelimlerin de büyük ölçüde yeni malzemelerin uygulama alanlarına girmesi ile yaşanacağı düşüncesi ile hazırlanan bu çalışmada, ağırlıklı olarak tahkimat malzemeleri üzerine tarihsel süreçteki yaşanan yenilikler ve etkilerine yer verilmiştir. Çeşitli tünel tahkimat elemanlarına alt başlıkları altında değinilecektir.

Öncelikle, günümüzde tahkimat malzemesi olarak yaygın kullanılmakta olan metal malzemelerin silah, çeşitli eşyaların yapımı ve kazı dışında mühendislik malzemesi olarak kullanımı adına yaşanan yeniliklerden kısaca bahsederek tünel tahkimatı elemanları hakkında detayların verilmesi doğru olacaktır. Metaller beş bin yılı aşkın süredir insanlar tarafından kullanılıyor olsa da silah ve eşya dışında kullanımı ilk kez 1778 yılında Coalbrookdale köprüsünün inşasıyla gerçekleşmiştir (Baugh ve Elrington, 1985). Bu köprüye ait bir görünüm Şekil 3 ile verilmektedir. Daha önceleri de yapı malzemesi olarak kullanımının düşünüldüğü tahmin edilen demirin, Abraham Darby'nin taş kömürden kok kömürünü üretmesi ile ekonomik olarak kullanımı mümkün olmuştur. Henry Cort'un 1784 yılında pudralama yöntemini geliştirmesi ile yapı sektörü için daha sağlam çelik üretimine olanak sağlanmıştır.



Şekil 3. Coalbrookdale köprüsü

19. yüzyılın ilk yarısında hızla gelişen çelik teknolojisi çelik yapıların yönelimlerini belirledi. 1930 yılına kadar Dünya'nın en yüksek yapısı olan 320 metre yüksekliğindeki çelik Eiffel kulesi 1887-1889 yıllarında inşa edildi (Brown, 2006).

Tarihteki ilk çelik askılı köprü olan Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Brooklyn köprüsünün yapımı John Roebling tarafından 1855 yılında önerilmiştir. Yükün kalın çelik halatlarla taşınacağı bu ilk uygulamanın gerçekleştirilmesi için kabul alması kolay olmamıştır (Snyder, 1996).

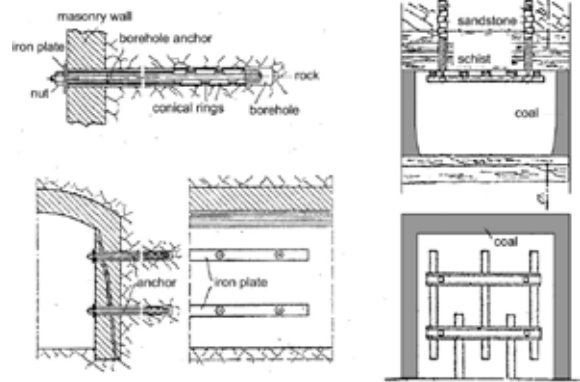
Yüksek gökdelen inşaatlarının yapılması da çelik teknolojisinin gelişmesi ve çelik konstrüksiyon uygulanması ile gerçekleşmiştir. Mimar William Le Baron Jenney tarafından dizayn edilen ve Chicago'da bulunan Dünya'nın ilk gökdeleninde yük, duvarlar yerine çelik yapı tarafından taşınmaktaydı (Helsey ve Strange, 2008). Çelik konstrüksiyon uygulaması ile 1890 yılında tamamlanan bu ilk gökdelen, günümüzde 1 kilometre yüksekliğe yaklaşan yapılara öncülük etmiştir.

Antik dönemlerden son yüz elli yıla kadar olan süreçte major olarak kullanılan ahşap tahkimat malzemelerinin ardından çeliğin de tünel tahkimat malzemesi olarak kullanılmaya başlaması, Kaya mühendisliği alanında önemli devrimlere yol açmıştır. Yeni Avusturya tünel açma metodunun bulunmasında önemli role sahip, geleneksel tahkimat anlayışından çıkılıp çağdaş tahkimat anlayışının oluşmasına olanak sağlayan, tahkimat tasarımı alanında önemli yeniliklere sebep olan Kaya saplamalarının bulunuşu ve tarihsel gelişimine sıradaki başlık altında değinilecektir.

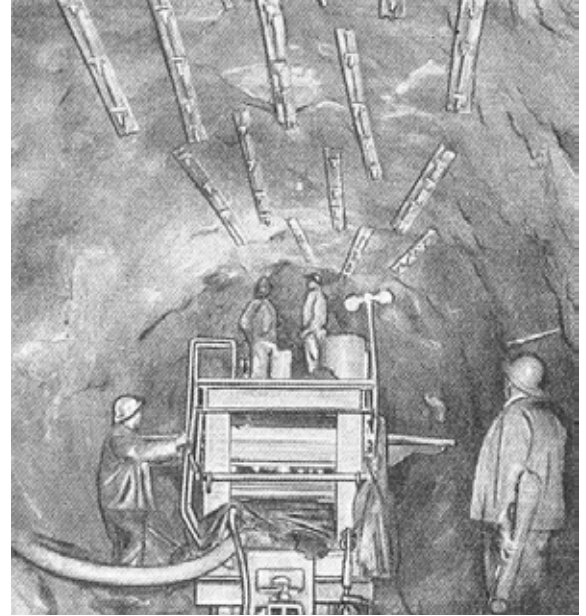
2 Kaya Saplamaları

İlk kaya saplamalarına yönelik patent 1918 yılında Stephan, Fröhlich ve Klüpfel tarafından alınmıştır. Stephan ve arkadaşlarının bu patent için 1913 yılında başvurdukları bilinmektedir. Patent başvurusunun sonuçlanması için sürenin uzun olmasında 1. Dünya Savaşı'nın yaşanıyor olmasının etken olduğu söylenmektedir (Kovari, 2003b). Stephan ve arkadaşları (1918) bu yeni uygulamayı yeraltında kaya içinde konumu farklı ve farklı deformasyona uğrayan noktaları birbirine bağlamak amaçlı kullandıklarını, bunun gerçekleşmesi için önce yeteri uzunlukta delik delinip sonra çelik ribarların deliğe montajı yapıldığını ve ribar ile zemin arasında aderansın sağlanması için delik içerisini çimentoladıklarını söylemektedirler. Patent başvurusu üzerinden tam 100 yıl geçen bu uygulama, günümüzde uygulanan tipik bir ribar tanımına paraleldir. Alman literatüründe, kaya saplamalarından bahsedilen, 1919 yılında yayınlanan bir çalışmada Königs-hütte kömür madeninde kaya saplamalarının kullanıldığı yazılmaktadır (Kovari, 2003b).

Püskürtme betonun henüz kullanılmadığı, eski uygulamalarda kaya saplamaları arasında bağlantı kuran uzun plakaların yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Buna yönelik 1919 ve 1952 yılına ait iki resim sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmektedir. Bu uygulama, kaya saplamalarının birbirine yük aktarmasına olanak sağlamaktadır.



Şekil 4. 1919 yılına ait Königs-hütte kömür madeni için kaya saplama kullanımını gösteren bir çizim (Kovari, 2003b)



Şekil 5. Doğu Delaware Tüneli (Perez, 1952)

Kaya saplamaları, 1920'li yıllarda yaygınlaşmamış, 1930'lu, 40'li ve 50'li yıllarda hızla yeni uygulamalarda kendine yer bulmaya başlamış, 1960'lı yıllarda ise popüler bir tahkimat elemanı haline gelmiştir. Aşağıda kaya saplama uygulamalarının tarihsel gelişimi adına bazı önemli örnekler sıralanmıştır (Kovari, 2003b; Schubert, 2013):

- Amerika Birleşik Devletleri'nde 250 metre

uzunluğundaki, Keyhole barajına ait tünelde 1930 yılında kullanılmıştır.

- Kanada'da bulunan Melntyre altın madeninde 1934 yılından itibaren kullanılmıştır.
- 1942 ve 1943 yılında İngiltere'de gerçekleştirilen ve Avrupa için ilk kez kaya saplama kullanılan kazılar yapılmıştır.
- 1948 ile 1950 yılları arasında Amerika Birleşik Devletleri'nin kömür madenlerinde toplam 1400 km uzunluğundaki kazılarda kaya saplama kullanılmıştır.
- 1950 yılında İngiltere'de Manchester yakınında kazılan bir su tüneline kaya saplama kullanılmıştır.
- 1950'li yıllarda Kanada'da, Norveç'te, İsveç'te, Fransa'da birçok baraj tünellerinde kaya saplama kullanılmıştır.
- 1956 yılında Venezüella'da kaya saplama püskürtme beton ile birlikte ilk kez sistematik olarak uygulanmıştır.
- 1958 – 1962 yıllarında, Fransa ve İtalya arasında 2200 metre derinliğe kadar ulaşan, 11,6 km uzunluğundaki otoyol tüneli inşasında kaya saplama kullanılmıştır.

1960'lı yılların devamında, kaya saplama tahkimat prensiplerine yönelik genel detaylar anlaşılmış ve birçok standartlaştırma yapılmıştır. Yeraltı suyu tahkimat verimi üzerinde önemli olumsuz etkilere sahiptir. Kaya saplama paslanma ve zamana bağlı olarak taşıma kapasitelerinin azalması nedeni ile çelik yerine alternatif, korozyon problemi olmayan malzeme arayışlarına gidilmiştir. Kaya saplama zamanla paslanmasını önlemek adına, lifli polimer (FRP) kompozit malzemeler kaya mühendisliği uygulamalarına girmiştir. FRP kompozit kaya saplama ilk kez 1985 yılında İsviçre'li Weidmann tarafından uygulanmıştır (Firep, 2013). Çeliğe nazaran daha yüksek dayanıma sahip, paslanma problemi olmayan, hafif, kolay uygulanabilir, yüksek çekme ve tork testi sonuçları veren bu ürünler fiyatları dolayısı ile henüz çelik kadar yaygın kullanılmamaktadırlar (Kömürlü ve Kesimal, 2012a).

Lif ve polimer matriks malzemeleri, karışım oranları, ekstra katkıları, üretim şekilleri gibi etkenlere bağlı olarak geniş aralıkta değişebilen mekanik parametre değerlerine sahip kompozit malzeme üretilebilmektedir. Karbon fiber lifli polimer (CFRP) kaya saplama çeliğe göre daha rijit

taahkimat özelliği gösterebildiğinden, özellikle tasmanın minimum seviyelerde olması istenen şehirsel bölgelerdeki yeraltı kazılarında daha çok tercih edilebilirler. Çeşitli üreticilerin teknik verilerine dayanarak kaya saplama malzemesi olarak kullanılmakta olan CFRP için tipik çekme dayanımı değerinin 1,5 GPa dolaylarında olduğu, cam lifli polimerler (GFRP) için ise bu değerinin 700 – 800 MPa dolaylarında olduğu söylenebilir. Bu değerler çoğu çelik malzemesinin çekme dayanımının çok üstünde değerlerdir. Çelik belli bir gerilmeden itibaren akma göstermekte olup, 250-300 MPa dolaylarında akmaya başlayan malzemeler uygulamalarda yaygın kullanılmaktadır. CFRP ve GFRP malzemeleri için akma ve tamamen yenilme gerilmeleri arasındaki fark oldukça düşüktür. GFRP kaya saplama malzemesinin elastisite modülü aralığı 50 – 70 GPa gibi çeliğe nazaran düşük değerlerde olması nedeni ile, yüklenmesi sonucu daha çok uzama gösterecek ve konverjansın artmasına sebebiyet verecektir. Katı tahkimat gereksinimi olan zeminler için CFRP daha iyi bir tercih olacaktır (Kömürlü, 2011)

Kaya saplama malzemesinin montajının yapıldığı delik ve enjeksiyon malzemesi ile etkileşimi de taşıma kapasitesi ve gerekli tahkimat basıncının sağlanacağı deformasyon miktarını etkiler (Carranza-Torres and Fairhurst, 2000). Kaya saplama olarak kullanılan lifli polimer malzemelerde epoksi, poliester ve vinilester türü polimerlerin daha çok kullanıldığı görülmektedir. CFRP ve GFRP, genelde enjeksiyon malzemesi olarak kullanılmakta olan çimento su karışım harcı ile oldukça yüksek aderans sağlayabilmektedir. Bir yeraltı madeninde kullanılan nervürlü çelik ribarların çekme testinde elde edilen yük değerinden daha yüksek değerler, düz, nervürsüz ve daha kısa boya sahip GFRP saplama ile elde edilmiştir (Kömürlü ve Çolak, 2013). Paslanma problemi olmamasına ve yüksek taşıma kapasitesine sahip olmasına rağmen, fiyatı nedeni ile polimer kompozit kaya saplama için incelenen madende sistematik uygulamaya gidilmediği ve çelik saplama kullanımına devam edilmiştir. (Çolak, 2013).

Yeraltı sularının kaya saplama sırasında çok hızlı korozyona neden olduğu, bahsedilen sülfürik madende korozyonu ekonomik bir şekilde önlemek ve pahalı kaya saplama malzemeleri kullanmamak adına yeni bir uygulama olarak çelik saplama üzeri sıvı halde püskürtülebilen poliüre türü malzeme ile kaplanmıştır.

Püskürtme işlemi sonucu birkaç saniye içinde katılaşmaya başlayan bu malzeme yeraltı yapılarının su yalıtımında kullanılmaya başlamıştır. Poliürenin su yalıtımı malzemesi olarak kullanımına yönelik bir çalışma Şekil 6'da gösterilmiştir. Membran uygulamalarındaki süreksizlik riskine karşılık bu malzeme, önemli avantaj sağlamakta, pratik olarak kesintisiz su yalıtım katmanı oluşturabilmekte, betona ve çeliğe çok iyi yapışma özelliği göstermektedir (Komurlu ve Kesimal, 2012b). Poliüre kaplanan çelik ribar ve "split set" türü kaya saplamalarına yeraltında çekme testleri uygulanmış, kaplamasız hallerinden iki kat ve daha fazla çekme testi değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Kaplamalı ribarlar için çekme aletinin maksimum yükleme kapasitesine ulaşılarak sıyrılmadan testler tamamlanmıştır. Çimentolu enjeksiyon uygulaması yapılmayan split set türü saplamalar için ise elde edilen veriler poliürenin çeliğe nazaran zeminle daha iyi aderansa sahip olduğunu göstermektedir. Çeliğin kırıldığı yüklerde dahi saplamanın sıyrılmadığı görülmüştür. Uzun vadede kaplamalı ve kaplamasız kaya saplamalarının taşıma kapasiteleri arasındaki fark korozyon nedeni ile artmaktadır. Sonuçlara göre uzun ve kısa vadede poliüre türü polimer malzemenin enjeksiyon ve çelik saplama yüzeylerine çok iyi yapışma özelliği gösterdiği, poliüre kaplama ile kaya saplamalarının ekonomik olarak su yalıtımının sağlanabildiği ve taşıma kapasitelerinin önemli oranlarda artırıldığı görülmüştür. (Kömürlü ve Çolak, 2013). Şekil 7'de poliürenin kaya saplamaları üzerine uygulanışı gösterilmektedir.



Şekil 6. Poliüre püskürtülerek yapılan su yalıtımı (Kömürlü ve Kesimal, 2012b)



Şekil 7. Poliürea püskürtülerek kaya saplamalarının kaplanması ve kaplanmış saplama yüzeyi

Öngermeli, sürtünmeli, enjeksiyon dolgulu veya doğrudan zemine temas eden birçok saplama türü geliştirilmiştir. Dalgulu uygulamalarda kaya saplama malzemelerinin yanı sıra enjeksiyon dolgu malzemeleri de tahkimat performansı ve reaksiyonları üzerinde anlamlı ölçüde etkiye sahiptir. Günümüzde sulu zemine iyi yapışabilen, polimerleşme tepkimeleri sulu ortamda hızla gerçekleşebilen ve kimyasal katkıları ile rijitliği değiştirilebilen akrilat bazlı dolgu malzemeleri üretilmektedir. Patlatmadan kaynaklı aynaya yakın yeni uygulanmış kaya saplamalarının gevşemesi konusunda olduğu gibi delik yüzeyinden aktarılan dinamik yüklere karşı enerji absorpsiyonu yüksek olan ve hızla dayanım kazanan bu tip malzemeler avantaj sağlamaktadır (BASF, 2009). Bu konuda, hızla yüksek taşıma kapasitesi sağlayan reçine dolgularının da geleneksel çimento dolgusuna nazaran önemli avantajları vardır (Hoek, 2006). 1956 yılında kaya saplama uygulamaları için ilk reçine dolgunun geliştirildiği ve ilk kartuşlu reçine dolgu uygulamasının da 1959 yılında Almanya'da gerçekleştirildiği bilinmektedir (Hoa, 2008). İlerleyen süreç içerisinde reçine dolgu malzemeleri de gelişim göstermiştir. Tipik bir reçine dolgu uygulamasında iki bir-

leşen kartuşlar halinde deliğe itirilip delik içinde kartuşların delinerek birleşenlerin karışması sağlanır.

Malzeme seçiminin tünelciliğin gelişimi üzerindeki etkilerine en iyi örneklerden biri püskürtme betonun yeraltı yapılarına girmesi ve kaya saplamaları ile birlikte kullanımı neticesinde Yeni Avusturya tünel açma metodunun bulunmasıdır (Schubert, 2013). Sıradaki kısımda püskürtme betonun bulunuşu ve geçmişten günümüze gelişimine değinilecektir.

3 Püskürtme Beton

Püskürtme betonun tarihsel gelişimine değinmek için öncelikle çimentonun bulunuşu konusunda kısa bir bilgi vermek gerekirse, ilk çimentonun 1824 yılında İngiliz kimyager Joseph Aspdin tarafından elde edildiği ve renk olarak İngiltere'deki portlant adasında bulunan kireçtaşlarına benzediği için portlant çimentosu olarak isimlendirildiği, piyasada satışının başlamasının ise 1845 yılında gerçekleştiği söylenebilir. (Bicik, 2012).

Çimento inşaat ve madencilik sektörünün temel malzemelerinden betonun bir bileşeni olarak kullanılmaktadır. Çimento bulunmadan önce de çeşitli harçlar kullanılmıştır. Beton, eski çağlardan beri agrega gibi granüler malzemeler ile çeşitli bağlayıcıların birlikte kullanıldığı malzemelerdir. Modern betonun ortaya çıkışı portlant çimentosunun elde edilmesi ile başlamıştır (Li, 2011).

İlk donatılı beton, Fransız bahçıvan Joseph Monier tarafından üretilmiştir. Bitki köklerinin saksıları, potları kırmasından dolayı sağlam bir malzeme üretilmesi için demir donatı kullanmıştır. Demir donatılı betona yönelik ilk patent Joseph Monier tarafından 1876 yılında alınmıştır (Bellis, 2011).

Püskürtme betonun bulunuşuna dair elde edilen bilgiler de oldukça ilginçtir. "Gunit" adı ile bilinen ilk püskürtme beton, 20. yüzyılın başlarında Amerikalı tahnitçi Carl Akeley tarafından hayvan modellerini doldurmak için kullanılmıştır. Hava ile katı malzemeyi taşıyan bir sistemin çıkışında su ile karışım sağlanarak uygulama gerçekleştirilmiştir. Herhangi bir mikserde su ve katı karışımı gerçekleştirilmeyen, doğrudan tabanca ağzında karışım sağlanan bu uygulama günümüzde uygulanan yaş karışım ve kuru karışımından farklıdır. Carl Akeley 1911 yılında çimento tabancası "Cement gun" adındaki bu buluşu için patent almıştır. Karışımın bir mikserde oluşturul-

duktan sonra püskürtülmemesi buluşun yapıldığı tarih düşünüldüğü zaman normal karşılanabilir. Çünkü, mikser Carl Akeley'in patent almasından sadece bir yıl önce 1910 yılında Chester A. Beach tarafından icat edilmiştir (Bicik, 2012). Bu bilgi ışığında, 19. yüzyıldaki beton karışımların manuel olarak hazırlandığı sonucuna varılabilir.

"Gunit" kavramından farklı olarak 1930'lu yılların başlarında Amerikan Demiryolu Mühendisleri Birliği (AREA) "Shotcrete" yani püskürtme beton terimini tanımlamıştır. Çünkü, püskürtme beton uygulamasında Akeley'in uygulamasından farklı olarak katı ve sıvı karıştırıldıktan sonra sistem içinde taşınmakta ve hava ile püskürtülmekteydi. 1950'li yılların başına kadar kuru karışım yöntemini içeren püskürtme beton uygulamasının yaş karışım şeklinde de uygulanmaya başlaması ile farklı iki terimin oluşmasına yönelik tartışmalar yaşanmıştır. AREA tarafından yaş ve kuru karışım olarak ayrılmasızın uygulamaların püskürtme beton başlığı altında toplanması gerektiği önerilmiştir (ACI, 2005). Püskürtme beton, isminin konmasından önce uygulanmaya başlamıştır. İlk püskürtme betonun 1914 yılında uygulandığı bilinmektedir. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Bureau madeninde 1914 yılındaki uygulamanın olumlu sonuçları neticesinde, uygulama hızla yaygınlaşmış ve geliştirilmiştir. Çelik hasır üzerine püskürtme beton uygulanması ilk kez 1918 yılında önerilmiştir. 1920 yılı içerisinde ABD'de başka bir madende toplam 2,7 kilometre uzunluğundaki nakliyat galerilerinde püskürtme beton uygulanmıştır. Alman kaynaklarında 1920'li yıllarda püskürtme beton kaplama yöntemi için "spritzbetonmethode" tanımına denk gelinmiştir. Almanya'daki ilk püskürtme beton uygulaması 1922 yılında 6 kilometre uzunluğunda Heimbach tüneline gerçekleştirilmiştir. 1927 yılında Zürih'teki Ulmberg demiryolu tüneline püskürtme beton uygulanmıştır. Püskürtme betonun çelik hasır donatı ile birlikte uygulandığı bu tünele ait bir fotoğraf Şekil 8'de verilmiştir. Çelik bağ ve ahşap tahkimatın birlikte kullanıldığı Kanada Ontario'daki McIntyre madeninde püskürtme betonun ahşapın yarı maliyeti ile alternatifi olarak kullanılabilirdiği belirtilmiştir. ABD Kaliforniya'daki 1930'lu yıllarda tamamlanan 45,8 kilometre uzunluğundaki Hetch Hetchy su tüneline gerçekleştirilen uygulama, püskürtme beton tarihi için önemlidir ve uygulamanın Dünya'da yaygınlaşmasına büyük katkı sağlamıştır (Kovari, 2003a).



Şekil 8. Ulmberg demiryolu tüneline 1927 yılındaki püskürtme beton uygulaması (Kovari, 2013a)

Püskürtme beton uygulamaları çeşitli katkıların kullanımı ile günümüze kadar hızla gelişmiştir. Aşağıda çeşitli katkılara, kullanım amaçları ve beton içerisindeki ilk kullanıldığı tarihlere yönelik bilgiler verilmiştir (Fidjestol ve Dastol, 2004; Kömürlü vd., 2013; Arıoğlu vd., 2008):

- Uçucu kül, ilk kez 1929 yılında Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Hoover Barajı inşasında kullanılmıştır. Püskürtme beton içerisinde yaygın kullanılmayan katkı, puzolanik malzeme özelliği göstermekte, çimento ikamesi olarak kullanılarak beton maliyetini azaltmakta, agrega ikamesi olarak kullanıldığında ise dayanım değerlerini olumlu yönde etkilemektedir.
- 1944 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde silis dumanının beton katkısı olarak kullanımına yönelik ilk patent alınmıştır. Silis dumanı puzolanik bir katkı olup ince yapısından dolayı mikro boşlukları doldurur ve betonun boşluk oranını azaltır. Su geliri olan yeraltı püskürtme beton uygulamalarında yapışma özelliğini artırır, geri sekme problemini azaltır. Çelik lif katkının beton içerisindeki adekansını ve kullanım verimini artırır.
- İlk, beton katkısı olarak ne zaman kullanıldığına dair bir bilgiye ulaşılamasa da, 1909 yılında Almanya'da fırın cürufunun puzolanik beton katkısı olarak kullanıldığına yönelik bilgi mevcuttur.

Püskürtme beton içerisindeki agrega tane boyu arttıkça geri sekme problemi artacağından, ince agrega kullanılmaktadır, ve bu durum püskürtülebilirlik açısından karışım içinde daha çok su kullanımı ihtiyacına yol açmaktadır. Su/çimento oranı kütlece belli bir değeri geçtiği zaman dayanım düşmeye başlar. Aşırı su/çimento oranına

sahip olmadan istenen akışkanlık değerine ulaşmak için kullanılan akışkanlaştırıcı katkı, püskürtme betonun hidrasyon hızını artırarak erken tahkimat basıncı sağlanması için kullanılan priz hızlandırıcı, püskürtülecek betonun transmikserde donmasını önlemek için kullanılan priz geciktiriciler sık rastlanılan ve ihtiyaca yönelik beton eksikliklerini gidererek püskürtme beton uygulamalarının gelişiminde önemli role sahip olan kimyasal katkılardır (Arıoğlu vd, 2008). Priz geciktirici ve hızlandırıcı katkıların ilk ne zaman kullanıldıklarına yönelik net bir bilgiye ulaşılamamış, akışkanlaştırıcı katkının 1960'lı yılların ortalarından bu yana kullanılmakta olduğu öğrenilmiştir (Mielenz, 1984).

Demir donatı olarak püskürtme beton uygulamalarında hasır halen kullanılmakta olsa da kurulum zamanı, işçilik maliyetleri ve geri sekme problemini artırmasından dolayı hasıra 1970'li yıllarda alternatif olarak çelik lif uygulaması başlatılmıştır. Lif katkı çok eski çağlarda da kullanılmıştır. Örneğin, Romalılar betonlarındaki bağlayıcı malzemelerin kurumasıyla oluşan çatlakların önüne geçmek için at kuyruğu ve saçından elde ettikleri lifleri kullanmışlardır. Çelik lif, betonun çatlak direncini, sünekliliğini ve darbe direncini arttırmaktadır. Uzunluk çap oranı, fiber malzemesinin çekme dayanımı ve geometrik biçimi çelik fiberlerin sınıflamasında kullanılan temel özelliklerdendir. Çelik lif, püskürtme beton için basma ve özellikle çekme dayanımı değerlerinde artışlar sağlamaktadır. Potensiyel çatlak yüzeyinde köprüleme etkisi ile çatlama ve çatlak ilerleme direncini arttırmaktadır. Çelik lif, betonun gevrekliğini azalttığı, darbe dayanımını artırdığı için dinamik yüklemelere karşı betona avantaj sağlamaktadır (Kömürlü, 2012).

Hem hasır hem lif için çelik malzemesi alternatifi olarak günümüzde çeşitli mühendislik polimerlerinin kullanıldığı görülmektedir. Çeliğin paslanma problemi, yeni üretilen mühendislik polimerlerinin yüksek mekanik parametre ve betonla yüksek adezyon değerleri yeni malzemelerin kaya mühendisliğine girmesine yol açmaktadır. Çeliğin alternatifi olarak en yaygın kullanılan polimer lif malzemeleri polipropilen ve poliamid türleridir (Kömürlü ve Kesimal, 2011).

CFRP ve GFRP türü malzemelerin, hasır ve yapı sektöründe donatı olarak kullanımı yaygınlaşmaktadır. Özellikle yapı sektöründe FRP malzemelerin çeliğin yerini hızla aldığı görülmektedir. Lifsiz, kompozit olmayan polimer hasırlar da üretilmektedir. Dayanımları çok yük-

sek olsa da polimer malzemelerin beton içinde kullanımı için tahkimat deformasyon özellikleri üzerindeki etkileri incelenmelidir. Çünkü, tünel içi deformasyonlar ile tahkimata gelen yükler değişmektedir. Aşırı deformasyona müsaade edilmesiyle gevşemeler oluşacak ve tahkimat ölü yüklerle maruz kalabilecektir. Püskürtülerek uygulanan polimer kaplamaların tünel tahkimat performansları hakkında çalışmalar yeni milenyumda hız kazanmıştır (Kömürlü ve Kesimal, 2012b).

Uluslararası literatürde TSL (Thin spray-on liner), ulusal literatürde PİK (Püskürtülmüş ince kaplamalar) adı ile geçen kaya yüzeyine iyi yapışma özelliği gösteren püskürtülmüş ince kaplama malzemelerin yeraltı açıklıkları için tahkimat özellikleri 1980'li yılların sonundan itibaren incelenmektedir (Öztürk, 2011). Betona nazaran çok kısa süre içerisinde dayanım kazanan ve pratik olarak uygulanabilen PİK ilk olarak Kanada madenlerinde incelenmeye başlamıştır. Başlangıçta poliüretan türü polimer malzeme denenmiştir. 1990'lı yılların sonunda poliüre ve poliüretan birlikte kullanılmaya başlanmıştır. Güney Afrika'da 1996 yılında PİK malzemesi olarak latex kullanılmıştır. Avusturalya madenlerinde de PİK üzerine araştırmalar yapılmıştır. Tekflex adı altında su bazlı, polimer ve çimento katkılı, Superskin adı altında metakrilat bazlı, RockWeb adlı altında poliüre bazlı diğer PİK malzemeleri de üretilmiş ve 2000 yılına gelindiğinde altı adet PİK malzemesi üreticisi mevcut olmuştur (Tannant, 2001). PİK malzemelerinin verimi üzerine araştırma ve geliştirme çalışmaları devam etmektedir. PİK, uygulananın pratik olması, zaman kazancı, hızlı kürlenmesi ve püskürtüldükten sonra kısa süre içinde dayanım değerlerinin artması, kaya ve beton yüzeyine yüksek yapışma özelliği göstermesi gibi nedenlerden dolayı avantaj sağlamaktadır. PİK uygulamalarında yenilme, yapışma ile ilgili adesif olarak veya PİK'in makaslama ve çekme gerilmeleri neticesinde yenilmesi ile gerçekleşebilir (Öztürk ve Tannant, 2010). Bu durumu gösteren bir resim Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. Hareket etmiş blok ve PİK

PİK'in dezavantajlarına değinilecek olunursa,

kaya kütlelerinin kendisini taşımasına yardımcı olacak bir tahkimat sisteminin, poliüre veya poliüretan gibi %200 - %300 birim deformasyona müsaade edebilen malzemelerle sağlanması, zemin reaksiyonuna bağlı olarak aşırı gevşemenin engellenmesi, katı tahkimat gereksinimine cevap verilmesi için kaplama kalınlığının artırılma ihtiyacı ve maliyetlerin istenmeyen seviyelere ulaşması gerekebileceği söylenebilir. Yüksek dayanım değerlerine sahip olsa da, PİK fazla deformasyona uğraması sonucu süreksizlikler arasında yaşanacak gevşemeleri engelleyemeyecektir, Bunun yanı sıra, püskürtme betona göre çok kısa süre içinde dayanım kazanması, hızlı kaplama oluşturulması kazı sonrası ani gevşeyen malzemenin düşmesini engelleyebilecek ve önemli avantaj sağlayacaktır. Tahkimat mekanizması olarak çelik hasır ve püskürtme beton arasında bir özelliğe sahip olan PİK'in doğrudan püskürtme beton alternatifi olması için kalın malzeme uygulama ihtiyacı maliyetleri artırmaktadır. Diğer taraftan, şişme problemlili killi zeminlerde püskürtme beton tahkimatının kırılmaması için kalın beton malzemeler yerine PİK uygulaması ekonomik olacak, avantaj sağlayacaktır.

Şu ana kadar bahsedilen malzemelerin yanı sıra ABS, akrilik, poliamid, polietilen, polipropilen gibi çeşitli termoplastik malzemelerin püskürtme betona nazaran daha yüksek dayanım değerlerine daha az malzeme maliyeti ile ulaşabileceği, ancak aşırı deformasyona müsaade edebilir tahkimat malzemesi özelliği gösterecekleri belirtilmiştir (Kömürlü ve Kesimal, 2012b) Bahsedilen polimer malzemeler betonla kıyaslanmayacak yüksek enerji emme kapasitelerine, dinamik yüklerle karşı dirence ve darbe dayanımlarına sahiptirler. Dinamik yüklere karşı tahkimatın yüksek dirençli olması, yeraltı yapılarının depreme karşı duraylılığının korunması ve madencilik açısından düşüldüğünde gelecekte artacak olan derin yeraltı madenciliği uygulamalarındaki kaya patlaması problemlerine karşı avantaj sağlamaktadır (Kömürlü, 2011).

Püskürtme beton uygulamasının tünelcilik alanına girmesi ve kaya saplamaları ile birlikte kullanımı tünelcilik adına önemli bir devrim olan Yeni Avusturya metodunun bulunmasına olanak sağlamıştır. Aşırı gevşemeye müsaade etmeden kontrollü deformasyonlar ile kayacı kendine taşıtırmayı amaçlayan çağdaş tahkimat anlayışına yönelik uygulamalar mümkün kılınmıştır. Ancak, püskürtme betonun gevrek malzeme özelliği ve deformasyonlara kırılmadan çok kısıtlı müsaade

etmesi gibi çeşitli etkenlerden dolayı püskürtme beton için katkı ve alternatif püskürtme malzemeleri incelenmektedir. Tahkimat sisteminin zemin için çok katı, çok rijit özellik göstermesi neticesinde erken ve gereksiz tahkimat basınçları sağlanabilecektir. Bu durum sağlam kaya içerisinde açılan tünellerde görülebilmektedir. Zemine bağlı olarak ideal tahkimat reaksiyonu değişeceği için tünelticilik maliyetleri açısından malzeme tercihi son derece kritiktir.

Sıradaki kısımda, günümüzde kullanımına devam edilen, yeni Avusturya metodu bulunmadan önce geleneksel tahkimat anlayışı ile yeraltı yapıları inşa edilirken en önemli yük taşıma elemanı olarak kullanılan çelik bağ tahkimatlarına değinilecektir.

4 Çelik Bağlar

Henüz çelik tahkimatın yaygınlaşmadığı ve ahşapın ana tahkimat malzemesi olarak kullanıldığı dönemlerde, günümüzde kazı yapılabilen pek çok zemin şartlarında kazı yapılamamaktaydı. Çelik bağların kullanımı ile daha bozuk zemin şartlarında kazı yapılması mümkün kılınmıştır. Püskürtme beton yaygınlaşana kadar çelik bağlar ahşap tahkimat ile birlikte kullanılmıştır. Çelik bağların ilk ne zaman kullanıldığına yönelik kesin bir tarihe ulaşılamamış olsa da 1880'li yıllarda İngiliz kömür madenlerinde yaygın kullanılan bir tahkimat malzemesi olduğu görülmektedir (Merivale, 1888). Alman madenlerine ise ilk kez çelik bağların 1862 yılında girdiği biliniyor. Şekil 10'da 1894 yılına ait, bozuk zemin koşulları nedeniyle çelik bağların bitişik olarak uygulandığı New York'taki Hudson tüneline bir resim paylaşılmaktadır. Sıkışma ve şişme problemi olan zeminlerde yapılan kazılar sonucu ortaya çıkan konverjansa müsaade ederken sağlanan tahkimat basıncında azalma yaşanmaması yönündeki gereksinimler neticesinde 1932 yılında eklem yerlerinden birbiri içinde kayabilen çelik bağlar üretilmiştir (Kovari, 2003a). Ayrıca, daha az malzeme kullanarak, düğüm noktalarına yükleri dağıtan ve taşıma kapasitesinde verim sağlayan kafes gövdeli kemerlerin kullanımı çelik bağ tahkimatları adına önemli bir gelişim sağlamıştır.

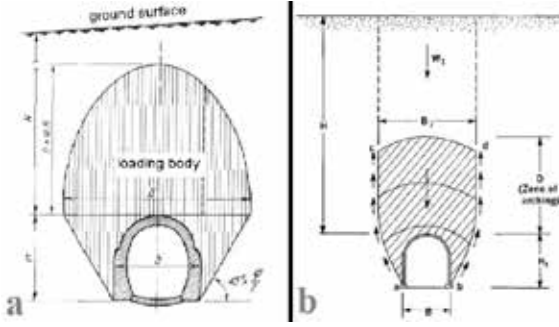


Şekil 10. 1894 yılında Hudson tüneli, New York, Terry Kennedy arşivinden (Brennan, 2004)

Çelik bağ tahkimat tasarımına yönelik yaklaşımların günümüzde en yaygın bilinenleri uygulamadaki gözlemlerine dayanarak çelik bağların taşıdığı yük kemerini tanımlayan Terzaghi tarafından önerilmiştir. Karl von Terzaghi, 1908 yılında henüz 25 yaşındayken Hırvatistan'daki bir hidroelektrik santrali için çelik bağ tahkimat tasarımı yapmıştır. Uzun yıllar içerisindeki tecrübeleri ışığında 1946 yılında Proctor ve White ile birlikte yazdığı "Tunnel with Steel Supports" adlı kitabını yayınlamıştır (Fukushima, 2012). Terzaghi, çelik bağlara gelen yükleri ve oluşan yük kemerinin şeklini, boyutlarını tanımlarken ağırlıklı olarak ahşap ve çelik bağların kullanıldığı patlatmalı kazı yapılan alanlarda yaptığı çalışmalardaki tecrübelerinden yararlanmıştır.

Yük kemerinin tanımlanması, çelik bağlar ile ilgili olarak literatüre önemli katkı sağlamıştır. Yük kemerinin boyutlarına bağlı olarak çelik bağların taşıyacağı yük değişmektedir. Terzaghi'den önce, Bierbaumer'in geleneksel tahkimatların maruz kaldığı yüklerle ilgili önemli pek çok bilgiyi 1913 yılında yayınladığı, yük kemeri kavramından bahsettiği ve Alp dağlarındaki tecrübeleri ışığında boyutlarını tanımladığı bilinmektedir (Bierbaumer, 1913).

Bierbaumer ve Terzaghi'nin tanımladığı yük kemerlerinin geometrileri arasında bazı farklılıklar vardır. Bierbaumer'e göre kemerlenme sınırı tünel tavanı hizasından başlamakta, yan duvarlar hizasında doğrusal bir yenilme sınırı oluşmaktaydı. Terzaghi'ye göre ise kemerlenme sınırı tünel tavanı ve dikleşmiş dairesel bir kayma düzlemi üzerinde başlıyordu. Bierbaumer'e ve Terzaghi'ye göre oluşan yük kemerleri Şekil 11'de gösterilmektedir.



Şekil 11. a) Bierbaumer'e göre yük kemeri (Bierbaumer, 1913), b) Terzaghi'ye göre yük kemeri (Terzaghi vd., 1946)

Resimler, kaynaklarından kopyalanmış ve üzerlerindeki bazı açıklamaların dili Türkçe'ye çevirilmemiştir. Resimlerdeki "load body", "ground surface" ve "zone of arching" açıklamaları Türkçeye sırasıyla yük hacmi, yer yüzeyi, kemerlenme bölgesi olarak çevrilebilir.

20. yüzyılın ilk yarısında çoğu geleneksel tahkimat uygulamalarında ana yük taşıma elmanı olarak kullanılmıştır. Çelik bağlar, yük altına girip, gevşeyen kayayı taşıma prensibine dayalı olarak tasarlanmaktaydı. Çelik bağlar ile zemin arasında boşluklar kalması ciddi konverjanslara müsaade etmektedir. Özellikle patlatmalı kazılarda kesit şeklinin düzgün olmaması, zemin ve tahkimat arasındaki boşlukların artması süreksizlikler arasındaki gevşemeye neden olur.

Kaya saplamalarının kullanımı ile deformasyonlar kontrol altına alınıp zeminin gevşemesi neticesinde yük kemeri oluşturması engellenmiştir, kayanın kendisini taşıyan bir tahkimat malzemesi gibi çalışması ve çağdaş tahkimat anlayışının gelişmesi sağlanmıştır.

Yeni tahkimat malzemelerine olan ihtiyaçlar, yeni malzeme seçimlerine olan yönelimler, tünelcilik tarihi boyunca zemin reaksiyonlarının daha iyi anlaşılması ile etkilenmiştir. 19. yüzyılın ikinci çeyreği sayıları hızla artan demiryolu tünelleri çalışmaları tünelciliğin günümüzdeki hızlı ilerleyişi üzerinde etkilere sahiptir. Tünelciliğe yönelik pek çok tanım bu yıllarda ortaya çıkmıştır. Örneğin, zemin reaksiyonları gevşeme, sıkışma, şişme gibi alt başlıklar altında toplanmış, yenilme türlerine yönelik sınıflamalar yapılmıştır. Tünel ismi dahi bu yıllarda konulmuştur. Tünel ismi ilk kez 19. yüzyılın ikinci çeyreğinde İngiltere'deki bir demir yolu tünelleri inşaatında kullanılmıştır. Fransızca çardak anlamına gelen "tonnelle" kelimesinden türetilerek İngilizceye "tunnel" şeklinde girmiştir. Zemin özelliklerinin daha iyi tanınması

ve çelik malzemelerin gelişimi ile 19. yüzyılın bir sonraki çeyreği çelik tahkimat malzemesi olarak tünelciliğe girmiştir. Eski demiryolu tünellerinde halen görülebileceği üzere, çelik bağ, püskürtme beton ve kaya saplamaları bulunmadan önce kalıcı kaplama duvarlar örülmekteymiş (Kovari, 2013a). Bu durumun oldukça büyük zaman kaybına neden olduğu rahatlıkla tahmin edilebilir. Ayrıca bu uygulamada, kesit ile arada kalan boşluklar neticesinde gevşemeye müsaade edilmesi, taş veya tuğlalar arasındaki bağlayıcının kendi veya yapışma özelliklerine bağlı sınırlı tahkimat basıncı sağlaması gibi dezavantajlar vardır.

Çelik bağların kullanılmaya başlaması pratik olarak yüksek tahkimat basınçlarının sağlanmasına olanak tanımıştır. Bu yüzden, tünelcilik tarihinde önemli bir yeniliktir. Ancak, çeliğin paslanma problemi zamanla dayanımında düşüşe sebebiyet vermektedir. Günümüzde çelik bağların yerine mühendislik polimerlerinin kullanımına yönelik bir çalışmaya denk gelinmemiştir. Bundaki en büyük neden çeliğe deformasyon modülü olarak eşdeğer olan polimer malzemelerin çok pahalı olmalarıdır. Örneğin, çelik yerine CFRP, hem dayanım anlamında, hem korozyona uğramama hem de hafifliği nedeni ile uygulandığındaki kolaylığı anlamında avantaj sağlasa da, çeliğe nazaran çok pahalı bir malzeme olmasından dolayı tünelcilikte çelik bağ alternatifi olarak kullanılmamaktadır. Çok deformasyona uğrayan bir malzemenin bağ olarak kullanımı uygun değildir. O yüzden çoğu polimer bu anlamda değerlendirilemez. Diğer taraftan, şişme problemi olan zeminlerde olduğu gibi tahkimat basıncı değerlerinde düşüş olmadan deformasyona müsaade edebilen bir iksa uygulaması için eklem yerlerinden kayabilen çelik bağlar yerine sabit eklemli cam lifli polimer kompozitler avantaj sağlayacaktır. Çeliğin ekonomik olarak su yalıtımını sağlamak adına poliüre kaplı çelik bağ tahkimatları uygulanabilir.

5 Enjeksiyon Malzemeleri

Kazı yapılacak yada yapılmış zemini iyileştirmek, su gelirini kesmek, tahkimat elemanları ile zemin arasındaki boşlukları doldurmak gibi çeşitli amaçlarla kullanılmakta olan zemin enjeksiyonları için uzun yıllardır en yaygın kullanılan enjeksiyon malzemesi olarak geleneksel çimento ve su karışımı görülse de, günümüz malzeme biliminin geldiği noktada çok daha avantajlı enjeksiyon malzemelerinin olduğunu söylemek mümkündür. Enjeksiyon malzemesininin çatlak-

lara iyi nüfuz etmesi için düşük viskozite değerlerine sahip olması, kolay uygulanabilir olması, hızlı reaksiyon göstermesi ve erken tahkimat basıncı sağlaması, ıslak zeminlere yapışabilmesi ve sulu ortamda katılaşma tepkimelerinin etkilenmemesi malzeme seçiminde önem arz eden avantajlardandır (BASF, 2009).

Günümüzde üretilen akrilat bazlı enjeksiyon malzemeler bu sayılan özellikler açısından tercih edilebilir malzemelerdir. Kimyasal katkılarla dolgu malzemesinin sıvı fazda kalma süresi etkilenmemekte olup, bu süre akrilatlar için tipik olarak bir ile kırk dakika arasında değişmektedir. Bu enjeksiyon malzemeleri için sulu ortamlarda polimerleşme reaksiyonları gerçekleşebildiği için ıslak zeminleri iyi bağlama özelliğine sahiptir. Ayrıca, sıvı fazda kalma süresi (jel zamanı) en kısa enjeksiyon türü olmasa da polimerleşme tepkimelerinin başlaması ile dayanım değerleri hızlı artış göstermekte olan akrilatlar, bu çalışmada ismi geçmekte olan tüm enjeksiyon malzemeleri arasında en kısa sürede en yüksek dayanım değerlerine ulaşan türdür. Akrilat bazlı zemin enjeksiyon malzemeleri yeni milenyumda tünelliliğe girmiş ve hızla popülerleşmekte olan malzemelerdir.

Poliüre ve poliüretan bazlı dolguların birkaç saniyeye kadar düşebilen sıvı fazda kalma süreleri vardır. Kimyasal tepkimeler devam ederken ortamdaki su özellikle poliüretan bazlı bazı ürünlerin dayanım değerlerini olumsuz yönde etkilebilmektedir (Kömürlü ve Kesimal, 2012c). Ancak, ortamda su bulursa dahi polimerleşme tepkimeleri verimli gerçekleşebilen, su geliri kesmek için kullanılmakta olan poliüretan ürünler de mevcuttur. Özellikle poliüretan türü enjeksiyon malzemeler kendi içerisinde önemli farklılıklar göstermektedir, bu yüzden poliüretan bazlı enjeksiyon malzemeler temin edilirken ürün özellikleri detaylı sorgulanmalıdır.

Poliüretan, kauçuk yerine kullanılmak üzere, ünlü bilim adamı Prof. Dr. Otto Bayer tarafından 2. Dünya Savaşının ilk yıllarında bulunmuştur. O yıllardan bu yana bilim adamlarınca sürekli geliştirilen poliüretan formülasyonları sayesinde artık günlük yaşantımızın her evresinde poliüretan içeren bir ürün yer almaktadır. Poliüretan köpük ise 1954 yılında bulunmuştur (Bilir, 2009). Poliüretan köpüğü oluşturan sıvı fazdaki iki birleşen poliöl ve izosiyanat birlikte ekzotermik olarak kimyasal tepkimeye girerler (Usta vd., 2009). Reaksiyon ile üç boyutta köpürerek ilerleme gösterildiğinden dolayı, malzeme içinde bulunduğu

hacmin boşluklarını doldurarak onun şeklini alır. Poliüretan köpüklerin yayılma özelliği yüksektir (Li vd., 2000). Jel zamanı geçtikten sonra yüksek oranlarda şişme özelliği gösterebilen poliüretan köpük malzemelerin zeminde yaşanan düşmeler nedeni ile oluşabilecek boşlukları doldurmak için madencilik uygulamalarında kullanımı artmaktadır. Bu kapsamda, poliüretanın 1968 yılında İskoçya'da kömür madenciliğinde kullanıldığı ve Dünya'da hızla yayıldığı görülmektedir (DEEDI, 2010).

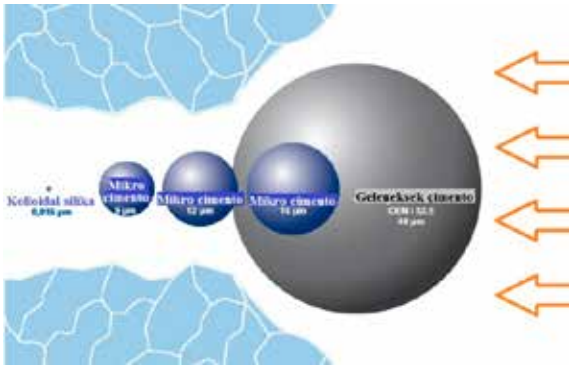
Poliüre de poliüretan gibi izosiyanat bazlı bir kopolimerlerdir. İlk kez 1959 yılında geliştirilmiş ve 1960'lı yıllar boyunca sadece spandeks malzemesi olarak kullanılmışlardır. Mekanik özellikleri zamanla anlaşılan ve iyileştirilen poliüreler, 1990'lı yıllardan itibaren yalıtım amaçlı yüzey kaplama malzemesi olarak püskürtme yöntemi ile uygulanmaktadırlar. Poliürenin PIK malzemesi ve su yalıtım malzemesi olarak kullanımının yanı sıra, yeni milenyumda zemin enjeksiyon malzemesi olarak ta kaya mühendisliğine girdiği görülmektedir.

Zemini güçlendirmek amacı ile uygulanmakta olan enjeksiyonlar bazı termoset polimer malzemeler gibi sıvı fazda uygulanabileceği gibi koloidal silica, mikro çimento veya geleneksel çimento gibi katı içerikli sulu süspansiyon enjeksiyon malzemeleri şeklinde de uygulanabilir. Termoset polimerler katı partikül içermedikleri için difüzyon verimini jel süresi ve viskoziteleri belirler (Kömürlü ve Kesimal, 2012a). Bu anlamda, bahsedilen akrilat türü yeni nesil enjeksiyon malzemeleri kimyasal katkılar ile çok düşük viskozite değerlerine sahip olabilmekte ve avantaj sağlamaktadır. Katı içerikli enjeksiyonlarda ise partikül boyutları çatlaklara nüfuz etme açısından belirleyici etkiye sahiptir.

Mikro çimento, kullanımı yukarıda bahsedilen polimer malzemelere nazaran daha düşük maliyetlere sahip ve günümüz tünellerinde kullanımı yaygınlaşan bir enjeksiyon malzemesidir. Ancak, yeraltı sularından hidratasyon tepkimeleri olumsuz yönde etkilenmektedir. Tipik olarak %90-95 dolaylarında tane boyutu 15 mikronun altında olan bu tür çimentolar zemine nüfuz etme anlamında geleneksel çimentolara nazaran önemli avantaja sahiptirler.

Silikon dioksit bazlı koloidal nanometrik silika jeller düşük viskozite değerleri nedeni ile uygulama kolaylığı sağlamakta olan ve hızlandırıcı katkı ile jel zamanı 10 dakika gibi sürelerle kadar düşürü-

lebilen ekonomik ve yeni enjeksiyon malzemeleridir. Yeraltı suları koloidal silikalar için verimi düşürür. Sulu olarak enjekte edilmekte olan koloidal silikalar için, beton oluşumunda olduğu gibi ortamda aşırı su bulunmamalıdır. Su, katalizör katkı ve silikon dioksit yüzeyi arasındaki kimyasal etkileşim ile taneler birbirlerine yapışırlar (Holter ve Hognestad, 2012). Koloidal silikon dioksit enjeksiyonlar ince tane boyutları nedeni ile mikro çimentoya nazaran çok daha dar çatlaklara nüfuz edebilir. Şekil 12’de geleneksel, mikro çimento ve koloidal silika boyutları ve çatlaklara nüfuz etkileri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 12. Geleneksel, mikro çimentolar ve koloidal silikaların çatlaklara girmesi (BASF, 2009 kaynağından düzenlenmiştir)

Mikro çimento ve koloidal silika kimyasal enjeksiyonlara nazaran daha ucuz olsa da dayanım değerleri ve sulu ortamlardaki performansları düşünüldüğünde uygulamaya bağlı olarak daha pahalı, akrilat veya epoksi bazlı kimyasal enjeksiyon malzemeleri yüksek fiyatlarına rağmen tercih edilebilirdir. Günümüz uygulamalarında yerini hızla almakta olan polimer bazlı yeni enjeksiyon malzemeleri tünelticilik uygulamalarında son dönemlerde yaşanan önemli gelişmeler arasındadır.

6 Sonuç

Yeni malzemelerin uygulama alanlarına girmesi ile tarih boyunca kaya mühendisliği adına devrimler yaşanmış ve geliştirilen yeni yöntemlerin çeşitli eksiklikleri yeni malzeme seçimleri ile giderilebilmiştir. Kaya mühendisliğinin gelecekteki yönelimleri doğrultusunda yeni malzemelerin uygulama alanlarına gireceği, bazen de yeni malzemelerin kaya mühendisliği uygulamalarını yönlendireceği tahmin edilebilmektedir. Örneğin, betonun püskürtülerek uygulanmaya başlaması ve yeraltı yapıları için tahkimat malzemesi olarak kullanılmaya başlaması, çelikten kaya saplama-

larının üretilmesi ve püskürtme beton ile birlikte kullanımı geleneksel tahkimat anlayışını değiştiren yeni Avusturya tünel açma metodunun bulunduğu önemli etkenlerdir.

İnsanlar tarihin eski dönemlerinden itibaren çeşitli nedenlerden dolayı yeraltını kullanma gereksinimi duymuşlardır, günümüzdeki artmış şehir nüfusları ve yüzeydeki kısıtlı kullanım alanlarından dolayı yeraltı kullanımına ihtiyaç geçmişe nazaran daha çoktur. Günümüz şartlarında kazı yapılan pek çok zemin şartlarında tahkimat malzemelerinin yetersizliği nedeni ile geçmişte yeraltı açıklıkları oluşturulamamıştır.

Bundan sonraki süreçte sayıları artacak olan yeraltı yapılarına olan ihtiyaç, uygulama alanlarındaki verim ve maliyetler açısından gelişen malzeme bilimi yakından takip edilmelidir. Günümüzde yüksek dayanımlı yeni mühendislik polimerleri üretilmektedir. Mekanik özellikleri çok geniş aralıkta değişen, dinamik yüklere karşı yüksek direnç gösteren, korozyon problemi olmayan, kolay uygulanabilir, hafif mühendislik polimerleri üretilmekte ve türetilmektedir. Yeni mühendislik polimerlerinin yeraltı yapılarında gelecek süreçte daha yaygın olarak kullanılacağı görülmektedir.

Çalışmayı toparlamak adına, geçmişten günümüze kaya mühendisliğinin yeni kilometre taşlarına, kayaya yeni sürprizler yapılarak ulaşılabildiği ve bu sürprizlerin önemli oranda yeni malzeme seçimleri ile ilgili olduğu söylenebilir.

Teşekkür

Yazarlar, katkılarından dolayı Prof. Dr. Bahtiyar ÜNVER'e teşekkür ederler.

Kaynaklar

- ACI 506R-05, 2005, Amerika Beton Enstitüsü Raporu, Michigan, 40 p.
- Adès, H., 2007, A Traveller's History of Egypt, Chastleton Travel, 48 p.
- Apostol, T., 2004, The tunnel of Samos. Engineering and Science, 1: 30-40.
- Arıoğlu, E., Yüksel A., Yılmaz A.O., 2008, Püskürtme beton bilgi föyleri-Çözümlü problemler, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, İstanbul, 296 p.

- BASF, 2009. Solutions for tunnelling and mining injections (Brochure of injection products), Zurich, 12 p.
- Baugh, G.C., Elrington, C.R., 1985. A history of the country of shropshire, Victoria country history, 11: 21-23.
- Bellis, M., 2011. The history of concrete and cement, <http://inventors.about.com/library/inventors/blconcrete.htm>
- Bicik, M., 2012, Dünyada ilkler, Tutku, Ankara, 366 p.
- Bilir, M.H. 2009, "Yer Fıstığı Kabuğundan Üretilen Poliüretan Tipi Köpük ile Safranin ve Remazol Brillan Blue R'nin Adsorpsiyonunun İncelenmesi" Kilis Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Bierbaumer, A., 1913, Die Dimensionierung des Tunnelmauerwerkes, W.Engelmann, Leipzig, 101 p.
- Brennan, J., 2004, Beach Pneumatic (Part 22: The beach shield has been introduced), <http://www.columbia.edu/~brennan/beach/chapter22.html>
- Brown, L., 2006, A brief history of Eiffel Tower, www.suite101.com
- Carranza-Torres, C., Fairhurst, C., 2000, Application of the convergence-confinement method of tunnel design to rock masses that satisfy the Hoek-Brown failure criterion, Tunnelling and Underground Space Technology, 15: 187-213.
- Çolak, Ü., 2013, Kişisel Görüşmeler, Çayeli Bakır İşletmeleri, Rize.
- DEEDI (Department of employment, economic development and innovation, Queensland Government), 2010. "The Use of Polymeric Chemicals in Queensland Coal Mines", Technical Report, 22 p.
- Esdale, J., 1839, Letters from Red Sea, Egypt and the Continent, SL Hyder, Calcutta, 212 p.
- Firep, 2013, <http://en.firepworld.com/company/profile>
- Fukushima, H., 2012, History of tunneling, http://homepage2.nifty.com/Lithosphere_Tec/Preface2.pdf
- Helsey, R.W., Strange, W.C., 2008, A game-theoretical analysis of skyscrapers, Journal of Urban Economics, 64: 49-64.
- Hoek, E., 2006. Kaya Mühendisliği (Türkçeye tercüme: Karakuş ve Başarır). Türkiye Maden Mühendisleri Odası, Ankara, 319 p.
- Holter, K.G., Hognestad, H.O., 2012. Modern pre-injection in underground construction with rapid-setting microcements and colloidal silica – applications in conventional and TBM-tunnelling, Geomechanics and Tunnelling, 5, 1: 49-56.
- ITA, 2013, Ancient periods of tunnelling, www.ita-aites.org/en/cases-histories/history/ancient-period
- Kemp, J.B., 2005, Ancient Egypt, Routledge, 159 p.
- Kovari, K., 2003a, History of the sprayed concrete lining method-part I: milestones up to the 1960s, Tunnelling and Underground Space Technology, 18: 57-69.
- Kovari, K., 2003b, History of the sprayed concrete lining method-part II: milestones up to the 1960s, Tunnelling and Underground Space Technology, 18: 71-83.
- Kömürlü, E., 2011. "The future directions of engineering rock mechanics", Uluslararası Kaya Mekaniği Derneği 50. yıl kutlamaları yarışma raporu.
- Kömürlü, E., 2012. Kaya ve Taneli Malzemelerde Yanal Gerilmelerin Tahkimat Tasarımı Üzerindeki Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi FBE, Trabzon, Türkiye, 181 s.
- Kömürlü, E., Çolak, Ü., 2013. Poliürea kaplamalı kaya saplamalarının tahkimat performanslarının incelenmesine yönelik Çayeli Bakır İşletmelerindeki yayınlanmamış ölçümler
- Kömürlü, E., Kesimal, A., 2011, Polimer fiber katkının tünelcilikte kullanılan püskürtme beton tahkimatı üzerindeki etkileri, 10. Bölgesel Kaya Mekaniği Sempozyumu (KAYAMEK'2011) Bildiriler kitabı, pp. 47-55, Ankara, Türkiye
- Kömürlü, E., Kesimal, A., 2012a, New engineering materials for underground constructions, 16. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi (IMMC 2012) bildiriler kitabı, pp. 307-319, İstanbul, Türkiye
- Kömürlü, E., Kesimal, A., 2012b, Using sprayed polymer as tunnel support, Proc. 7th Asian Rock Mechanics Symposium (ARMS 7), pp. 1486-1499, Seoul, South Korea
- Kömürlü, E., Kesimal, A., 2012c. Poliüretan malzeme ile güçlendirilmiş zemin dayanımının incelenmesi, 14. ulusal zemin mekaniği ve temel mühendisliği kongresi bildiriler kitabı, 631-642, Isparta.
- Kömürlü, E., Kesimal A., Bekar, H., 2013, Uçucu kül katkının çelik lifli betonun eğilme dayanımı üzerindeki etkileri. Türkiye Uluslararası 23. Madencilik Kongresi ve Sergisi (IMCET 2013) bildiriler kitabı, s. 1017-1024, Antalya, Türkiye
- Li, Z., 2011, Advanced Concrete Technology, John Wiley & Sons, New Jersey, 624 p.
- Li, S., Vatanparast, R., Lemmetyinen, H., 2000. Cross-linking kinetics and swelling behaviour of aliphatic polyurethane, Polymer, 41: 5571-5576.
- Merivale, J.H., 1888, Notes and Formulas for Mining Students, Crosby Lockwood & Son, London, 157 p.
- Mielenz, R.C., 1984, History of chemical admixtures

- of concrete, *Concrete International*, 6: 40-53
- Öztürk, H., 2011, Püskürtülen ince kaplamaların elastik malzeme özellikleri, *Madencilik*, 50: 41-45
- Öztürk, H., Tannant, D.D., 2010, Thin spray-on liner adhesive strength test method and effect of liner thickness on adhesion. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Science*, 47: 808-815.
- Perez, H.T., 1952, Tunneling costs drop way down when bolts hold up tunnel roof, *Constr. Methods Equipment*, 48.
- Roland, G., Claudine, B., 1997, *The Canal du Midi* (İngilizce tercümesi), MSM, Houston, 113 p.
- Snyder, E., 1996, *Brooklyn: An illustrated history*, The Brooklyn Historical Society, New York, 255 p.
- Stephan, A., Frohlich, A., Klupfel, A., 1918, Verfahren zum abfangen und sichern des hangenden und der stosse im bergbau ohne stutzung von unten. Patentschrift Nr. 302909, Klasse 5c. Gruppe 4, Pat 25. Juli 1913y Ausgegeben 7. Januar 1918, Kaiserliches Patentamt Berlin.
- Tannant, D.D., 2001, Thin Spray-on Liners for Underground Rock Support, 17th International Mining Congress and Exhibition of Turkey(IMCET 2001), pp. 57-73, Ankara, Türkiye
- Terzaghi, K., Proctor, R.V. ve White, T.L., 1946, *Rock Tunneling with Steel Supports*, CSS Co.
- Usta, N., Tuzcu, H., Atlıhan A.B. 2009. Poliüretan Esaslı Malzemelerde Alevsiz Yanma, *Putech Poliüretan Sanayi Dergisi*, 2: 56-60.
- Van, C.L., 2008. Numerical analysis of the interaction between rockbolts and rock mass for coal mine drifts in Vietnam, PhD Thesis, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, Germany, 182 p.
- Wahlstorm, E., 1973, *Tunneling in Rock*, Elsevier, Amsterdam, 250 p.

